

# **Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych**



Wykonano na zamówienie  
Ministra Środowiska  
za środki finansowe  
wypłacone przez  
Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska  
i Gospodarki Wodnej

# **Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych**

## **Poradnik metodyczny**

*pod redakcją*

*Andrzeja Zuber*

*przy współpracy*

*Kazimierza Różańskiego  
i Wojciecha Ciężkowskiego*



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej  
Wrocław 2007

## Recenzent

Jan DOWGIAŁŁO

## Autorzy rozdziałów

Wojciech CIĘŻKOWSKI – 2.2, 2.3, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 4, 6  
Marek DULIŃSKI – I.6.3  
Stanisław HAŁAS – I.6.5, IV.5  
Elżbieta LIBER – 2.3  
Tadeusz PRZYLIBSKI – I.6.6  
Kazimierz RÓŻAŃSKI – 2.7, 4, 5, I.6.1, I.6.4, I.6.7, IV  
Stanisław WITCZAK – 2.10, 3.2  
Andrzej ZUBER – 1, 2.1, 2.4, 2.5, 2.8, 2.9, 2.10, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, I.1, I.2, I.3, I.4,  
I.5, I.6.2, II, III

## Opracowanie redakcyjne

Alina KACZAK

## Korekta

Hanna JUREK

## Projekt okładki

Zofia i Dariusz GODLEWSCY

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właściciela praw autorskich.

© Copyright by Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2007

OFICYNĄ WYDAWNICZĄ POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław  
<http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>  
e-mail: [oficwyd@pwr.wroc.pl](mailto:oficwyd@pwr.wroc.pl)

ISBN 978-83-7493-313-1

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 256/2007.

Otrzymujecie Państwo do rąk kolejną pracę wydaną z serii poradników metodycznych z zakresu geologii, powstających z inicjatywy Departamentu Geologii i Koncesji Geologicznych Ministerstwa Środowiska oraz na zamówienie Głównego Geologa Kraju. Poradniki te w różnych zakresach porządkują dotychczasową wiedzę, uaktualniają ją oraz zwracają uwagę na praktyczne aspekty jej wykorzystania.

Praca *Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych. Poradnik metodyczny* prezentuje zagadnienia, które do tej pory w polskiej literaturze przedmiotu były bardzo rozproszone. Wynikająca tak z potrzeb praktycznych, jak i z prawa geologicznego i górniczego konieczność wyznaczenia pochodzenia wody czy czasu jej przepływu podziemnego w dokumentowaniu zasobów wód podziemnych wymagała przedstawienia wiedzy w tym zakresie w sposób kompleksowy, ale i przystępny dla geologa zajmującego się takimi wodami. Starał się to uczynić zespół autorów, zajmujących się tymi zagadnieniami od wielu lat w kraju i za granicą, choć z pewnością nie obejmujący wszystkich polskich badaczy czy ośrodków, których dokonania w tym zakresie są ogromne i pionierskie. Duża część pracy dotyczy problematyki genezy części wód podziemnych Polski, stanowiącej najbardziej kontrowersyjny dział hydrogeologii. Dyskusje ożywione ukazaniem się niniejszego Poradnika przyczynią się zapewne do szerszego naświetlenia spornych kwestii, choć tematu z pewnością nie wyczerpują i nie zreferują wszystkich punktów widzenia. Pierwszą w Polsce próbę usystematyzowania wiedzy z zakresu geochemii izotopowej przeprowadził prof. Antoni Polański w dwóch pracach o charakterze podręcznikowym – *Geochemia izotopów* z 1961 r. oraz *Izotopy w geologii* z 1979 r. (obie wydane przez Wydawnictwo Geologiczne w Warszawie). Jako osoba zajmująca się badaniami zmienności stosunków lekkich izotopów trwałych w przyrodzie, podjąłem także próbę usystematyzowania wiedzy z zakresu geologii izotopowej w oparciu o międzynarodowy zespół autorów (*Course-book of Isotope Geology*, 1990 r., Uniwersytet Wrocławski) i rozumiem, jak trudno jest przedstawić kompendium wiedzy w tym zakresie.

Mam nadzieję, że Poradnik przybliżając użytkownikom relatywnie wąskie zagadnienia geologii izotopowej, jakimi są badania znacznikowe wód, przyczyni się do lepszego ich rozpoznania, a tym samym zapewni racjonalną gospodarkę zasobami wód podziemnych w Polsce.

prof. dr hab. Mariusz-Orion Jędrysek  
Podsekretarz Stanu  
Główny Geolog Kraju

## Wstęp

Metody znacznikowe w badaniach wód podziemnych w wielu krajach stosuje się rutynowo, zwłaszcza w określaniu genezy wód, procesów mieszania się wód o różnej genezie lub różnych drogach dopływu oraz w badaniach wieku wód, służących między innymi do szybkiego i bezpośredniego określania odporności na zanieczyszczenia antropogeniczne. Coraz częściej metody znacznikowe są niezbędne do poprawnej kalibracji lub walidacji modeli numerycznych pola hydrodynamicznego i/lub migracji zanieczyszczeń. W Polsce stale wzrasta zainteresowanie tymi metodami, gdyż często umożliwiają szybkie i stosunkowo tanie uzyskanie danych niemożliwych lub trudnych do uzyskania innymi metodami. Jedną z przeszkód powszechnego stosowania tych metod w kraju był brak pozycji literaturowej w języku polskim, kompleksowo omawiającej zagadnienia metod izotopowych w odniesieniu do warunków krajowych. Departament Geologii i Koncesji Geologicznych Ministerstwa Środowiska wystąpił z inicjatywą przygotowania poradnika metodycznego, ujmującego całościowo zagadnienia dotyczące podstaw teoretycznych, projektowania, wykonania oraz interpretacji wyników badań izotopowych wód podziemnych. Poradnik ten przygotowano w latach 2003–2006 przez następujący zespół – Andrzej Zuber (Państwowy Instytut Geologiczny, Oddział Karpacki w Krakowie), Wojciech Ciężkowski, Elżbieta Liber i Tadeusz Przylibski (Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej), Kazimierz Różański i Marek Duliński (Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie), Stanisław Witczak (Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie) oraz Stanisław Hałas (Instytut Fizyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie). Praca została sfinansowana przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

W niniejszym poradniku omówiono przede wszystkim metody, w których korzysta się ze znaczników powszechnie stosowanych w praktyce hydrologicznej. Omówiono również znaczniki i metody będące jeszcze w stadium badawczym, ale potencjalnie rokujące perspektywy powszechnego zastosowania. Tylko marginalnie przedstawiono metody, które z praktycznych względów nie roszą nadziei na większe wykorzystanie w najbliższym czasie z powodu wysokich kosztów i/lub trudności technicznych w pobieraniu i pomiarze reprezentatywnych próbek wody oraz braku odpowiednich laboratoriów krajowych. Nie zostały one jednak całkowicie pominięte, aby w razie

potrzeby użytkownik poradnika mógł znaleźć bliższe informacje na temat danej metody. Najnowsze publikacje metodyczne i przykłady zastosowania metod znacznikowych można znaleźć w literaturze specjalistycznej. Szczególnie poleca się czasopisma z tzw. listy filadelfijskiej (tzn. umieszczone w Internecie przez *Institute for Scientific Information*, obecnie *Thomson Scientific* w Filadelfii), dostępne również w wersjach elektronicznych w bibliotekach niektórych uczelni i instytutach naukowych. Poszukiwanie interesujących publikacji można również prowadzić w Internecie za pomocą narzędzi dostępnych w krajowych instytucjach naukowych lub ogólnych wyszukiwarek.

W badaniach genezy i wieku wód podziemnych szczególne znaczenie mają stosunki izotopów trwałych tlenu ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) i wodoru ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ ) w cząsteczkach wody oraz jony  $\text{Cl}^-$ , gdyż są to znaczniki najbardziej zachowawcze, tzn. nie ulegające zanikowi, a przy tym ich pobieranie do analizy jest bardzo łatwe. Możliwości i specyfika zastosowania tych znaczników w znacznym stopniu zależy od warunków klimatycznych i geograficznych obszaru badań. W poradniku ograniczono się do omówienia tych zastosowań izotopów trwałych tlenu i wodoru, które w kontekście obecnych warunków fizjograficznych i klimatu Polski sprawdziły się w praktyce. Niezbędne nawiązania do innych klimatów dotyczą jedynie przypadków występowania na obszarze Polski wód zasilanych w poprzednich okresach klimatycznych. Bardzo ważnym znacznikiem środowiskowym stosowanym rutynowo do badania wód współczesnych jest tryt powstały przede wszystkim w wyniku prób z bronią jądrową w atmosferze. Potencjalnymi znacznikami do zastosowań rutynowych w Polsce są  $\text{SF}_6$  i He do datowania wód, gazy szlachetne (Ne, Ar, Kr, Xe) do określania temperatury panującej w czasie zasilania badanych wód oraz skład izotopowy azotu i tlenu w azotanach ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  i  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) do identyfikacji ich pochodzenia. Poradnik zawiera opisy poszczególnych metod znaczników środowiskowych, których znaczenie w wielu dziedzinach badań hydrogeologicznych stale wzrasta, jako narzędzia pomocniczego, a czasem nawet podstawowego. Podano także kilka przykładów zastosowania, głównie z obszaru Polski.

Znaczniki sztuczne wprowadza się celowo do systemu wodnego przez eksperymentatora w celu zmierzenia określonych parametrów przepływu lub skały wodonośnej. Wśród znaczników sztucznych można wymienić niektóre izotopy promieniotwórcze oraz barwniki fluorescencyjne, które można stosować w eksperymentach o dużej skali, dzięki dobrej wykrywalności. Mają one jednak marginalne znaczenie w dokumentowaniu zasobów wód, przede wszystkim ze względu na wysokie koszty badań związane z koniecznością prowadzenia długotrwałych obserwacji, często bardzo lokalny charakter uzyskiwanych informacji oraz ze względu na sprzeciw społeczny towarzyszący wprowadzaniu substancji radioaktywnych do środowiska i wynikające z tego trudności w uzyskiwaniu licencji na tego typu badania. Sprzeciw społeczny pojawia się często również w odniesieniu do innych znaczników sztucznych, np. barwników fluorescencyjnych, zwłaszcza jeżeli są one widoczne gołym okiem w wypływach na powierzchnię. Wiele innych znaczników sztucznych, jak izo-

topy trwałe, różnego rodzaju jony lub związki chemiczne, mające charakter zachowawczy stosuje się w eksperymentach o ograniczonej skali ze względu na wysokie koszty lub małą wykrywalność. W systemach krasowych bywają także czasem stosowane różne znaczniki specyficzne, które nie są dokładniej omówione w niniejszym poradniku.

Po początkowej fascynacji, w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku, znaczniki sztuczne są obecnie rzadko stosowane w badaniach zasobów wód podziemnych, z wyjątkiem skał krasowych, gdzie pozostają najlepszym narzędziem do wykrywania połączeń między ponorami i wypływami oraz do badania charakteru i czasu przepływu między nimi. Znaczniki sztuczne są też przydatne w różnego rodzaju badaniach hydrotechnicznych i geotechnicznych, a także w innych lokalnych zastosowaniach, np. w badaniach parametrów skał i przepływu wód w planowanych lub wybranych lokalizacjach podziemnych składowisk niebezpiecznych odpadów.

W niniejszym poradniku przyjęto zasadę ograniczenia tekstu do niezbędnego minimum przy opisie podstaw fizycznych poszczególnych metod, prezentując przede wszystkim występujące efekty i przykłady ich praktycznego zastosowania. Zarówno układ poradnika, jak i jego zawartość znacznie różnią się od podobnych opracowań zagranicznych. Liczne odnośniki literaturowe pozwolą zainteresowanemu czytelnikowi znaleźć w razie potrzeby uzupełniające wiadomości, niestety dostępne raczej w literaturze angielskiej. W wielu publikacjach oryginalnych oraz opracowaniach zbiorowych reprezentowane są często poglądy subiektywne, bardziej związane z własnymi doświadczeniami autorów niż z ogólnie dostępną wiedzą. Dlatego podczas studiowania literatury, w tym także niniejszego poradnika, należy zachować rozsądną dawkę krytycyzmu.

Problematykę dotyczącą wód powierzchniowych ograniczono do przypadków ich bezpośrednich związków z wodami podziemnymi. Zagadnienia badań znacznikowych w hydrogeologii górniczej nie zostały specjalnie wyodrębnione, niemniej jednak omówiono genezę wód występujących w rejonach kopalń węgla kamiennego w GZW i LZW oraz w kopalniach soli.

Rozdział 1 zawiera zwięzłą historię stosowania metod znacznikowych w hydrogeologii oraz omówienie ważnych definicji i wybranych zagadnień specjalnych, a także zarys najważniejszych metod znacznikowych (rozd. 1.3). Zamierzony jest jako przystępne wprowadzenie do metod znacznikowych, stanowiąc zarazem obszerne streszczenie najważniejszych metod omawianych w poradniku. Szczegółowy opis zastosowania poszczególnych metod wykorzystujących znaczniki środowiskowe do rozwiązywania określonych problemów hydrogeologicznych podano w rozdziale 2. Pozwala on zarówno na głębsze zrozumienie poszczególnych metod, jak i na samodzielną interpretację wyników analiz otrzymywanych ze specjalistycznych laboratoriów znacznikowych. Krótki opis najważniejszych metod bazujących na stosowaniu znaczników sztucznych zawiera rozdział 3. Zawartość rozdziałów 4, 5 i 6 ma ułatwiać planowanie i prowadzenie badań znacznikowych oraz sporządzanie dokumentacji.

Aneksy zawierają bardziej szczegółowe informacje dla czytelników, pragnących pogłębić swoją wiedzę na temat metod znacznikowych. Aneks I jest szczegółowym opisem podstaw teoretycznych metod znaczników środowiskowych. Aneks II obejmuje omówienie modeli matematycznych stosowanych do interpretacji wieku wód na podstawie danych znacznikowych. Aneks III prezentuje najprostsze modele opisujące migrację znaczników sztucznych, Aneks IV zawiera krótką prezentację technik laboratoryjnych stosowanych do pomiarów izotopów środowiskowych. Podano także wykaz stosowanych symboli, indeks najważniejszych terminów i spis polskich nazw geograficznych pojawiających się w tekście.

Przyjęty układ poradnika wynika w znacznym stopniu z zaleceń Komisji Dokumentacji Hydrogeologicznych (KDH), wymuszających znaczne skrócenie pierwotnej wersji. Ta decyzja spowodowała konieczność utworzenia kilku aneksów, aby nie utracić już opracowanego materiału uznanego przez autorów za pożyteczny dla czytelnika.

Następne zalecenia KDH dotyczyły zwiększenia poprzednio zalecanej objętości, co wymusiło kolejne zasadnicze zmiany redakcyjne. Zmienne zalecenia spowodowały trudności w uniknięciu pewnych powtórzeń, jednak niektóre z nich wynikają także z dwutorowego ujęcia tematyki, gdyż poradnik zawiera zarówno oddzielne omówienie poszczególnych metod znacznikowych, jak i omówienie problemów rozwiązywalnych różnymi metodami, w tym również metodami stosowanymi kompleksowo. Poradnik zawiera także krótkie omówienia najważniejszych zastosowań metod znacznikowych w Polsce, co także spowodowało pojawienie się pewnych powtórzeń, wynikających z konieczności przywołania metod zastosowanych w badaniach omawianych systemów wód podziemnych.

Poradnik jest przeznaczony przede wszystkim dla wykonawców dokumentacji hydrogeologicznych, ale także może służyć pracownikom organów koncesyjnych, organom nadzoru górniczego, a także pracownikom instytucji naukowo-badawczych oraz studentom specjalizującym się w dziedzinie hydrogeologii. Ma ułatwiać stosowanie metod znacznikowych w badaniach hydrogeologicznych, obejmując zarówno etapy projektowania i wykonywania prac terenowych, jak i interpretację danych znacznikowych dla sporządzanych dokumentacji.

Poradnik wpisuje się w cykl hydrogeologicznych poradników metodycznych powstałych z inicjatywy Departamentu Geologii i Koncesji Geologicznych Ministerstwa Środowiska (Macioszczyk i in., 1994; Paczyński i in., 1996; Kapuściński i in., 1997; Kazimierski i Sadurski, 1999; Ciężkowski, 2002; Paczyński, 2002; Dąbrowski i in., 2004; Dąbrowski i Przybyłek, 2005; Małecki i in., 2006), stanowiąc także rozszerzenie wiadomości zawartych w najnowszym podręczniku hydrogeologii (Macioszczyk, 2006).

## Wykaz ważniejszych symboli

### Alfabet łaciński

Symbol	Wielkość fizyczna	Wymiar
$a$	parametr będący kombinacją kilku parametrów dyfuzyjnych	$T^{-1/2}$
$2b$	rozwartość szczeliny	L
$ARR(t)$	pozorny względny odzysk sztucznego znacznika	–
$C$	stężenie	$ML^{-3}$
$C_{eq}$	stężenie określonego gazu w wodzie w równowadze z atmosferą	$ML^{-3}$
$C_{ex}$	stężenie określonego gazu wynikające z nadmiaru rozpuszczonego powietrza	$ML^{-3}$
$C_F$	stężenie przepływowe; stężenie w strumieniu	$ML^{-3}$
$C_{CFF}$	stężenie przepływowe wynikające z iniekcji skokowej w strumieniu	$ML^{-3}$
$C_{IFF}$	stężenie przepływowe znacznika wynikające z krótkotrwałej iniekcji w strumieniu	$ML^{-3}$
$C_{IRR}$	stężenie w systemie wynikające z impulsowej iniekcji znacznika w badanym ośrodku	$ML^{-3}$
$C_m$	stężenie w wodzie mieszanej	$ML^{-3}$
$C_0, C(0)$	aktywność początkowa; początkowe stężenie izotopu	$ML^{-3}$
$C_{out}(t)$	stężenie znacznika na wyjściu z systemu lub w punkcie pomiaru	$ML^{-3}$
$C(t), C(\tau)$	aktywność właściwa mierzona dla czasu $t$ lub $\tau$	$ML^{-3}$
$C_R$	stężenie w systemie; średnie stężenie mierzonej substancji w wodzie będącej w całym profilu systemu	$ML^{-3}$
$d$	średnica otworu wiertniczego	L
$D$	współczynnik dyspersji hydrodynamicznej	$L^2T^{-1}$
$D_p$	współczynnik dyfuzji w mikroporach bloków skały	$L^2T^{-1}$
$D_L$	współczynnik dyspersji podłużnej	$L^2T^{-1}$
$D_T$	współczynnik dyspersji poprzecznej	$L^2T^{-1}$
$D_w$	współczynnik dyfuzji w swobodnej wodzie	$L^2T^{-1}$
$E$	wielkość parowania	$LT^{-1}; L^3T^{-1}$
$F$	zmienny w czasie ułamekowy udział wody bez znacznika	–
$f$	ułamekowy udział wody infiltracyjnej w wodzie mieszanej	–
$g(\tau)$	funkcja przejścia opisująca rozkład czasów przepływu	$T^{-1}$
$h$	miąższość warstwy wodonośnej	L
$H$	wysokość nad poziomem morza (n.p.m.)	L
$i$	średni gradient hydrauliczny	–
$I$	wielkość infiltracji	$LT^{-1}; L^3T^{-1}$

$J_{Ar}$	strumień zewnętrzny $^{40}Ar$	$L^3L^{-2}T^{-1}$
$J_{He}$	strumień zewnętrzny $^4He$	$L^3L^{-2}T^{-1}$
$k$	współczynnik filtracji = współczynnik wodoprzepuszczalności	$LT^{-1}$
$L$	długość kolumny lub innego badanego ośrodka	L
$m$	masa lub aktywność radioizotopu	M; Bq
$n$	współczynnik całkowitej porowatości odkrytej	–
$n_a$	współczynnik porowatości aktywnej, czyli wartość porowatości aktywnej	–
$n_f$	współczynnik szczelinowatości, porowatość szczelinowa	–
$n_k$	współczynnik porowatości kawernistej, porowatość kawernista	–
$n_p$	współczynnik mikroporowatości; mikroporowatość bloków skały	–
$p$	ułamkowy udział wody dehydratacyjnej w ujęciu; ułamkowy udział wody powierzchniowej	–
$P$	suma opadów	$LT^{-1}; L^3T^{-1}$
$P_{Ar}$	produkcja <i>in situ</i> $^{40}Ar$	$L^3T^{-1}$
$P_{He}$	produkcja <i>in situ</i> $^4He$	$L^3T^{-1}$
$P_D$	parametr dyspersyjny	–
$Pe$	liczba Pecleta	–
pmc	procent węgla współczesnego (ang. <i>percent of modern carbon</i> )	–
$q$	współczynnik poprawkowy	–
$Q$	wydatek przepływu; wydatek wypływu lub pompowania	$L^3T^{-1}$
$Q_T$	całkowity odpływ ze zlewni	$L^3T^{-1}$
$r$	odległość między otworem iniekcyjnym i pompowym	
$R$	stosunek wagowy izotopów danego pierwiastka	–
$R(t)$	odzysk sztucznego znacznika	M, Bq
$RR(t)$	względny odzysk sztucznego znacznika	–
$R_{ap}$	współczynnik opóźnienia wywołany wymianą znacznika między wodą a skałą w mikroporach (dla idealnego znacznika $R_{ap} = 1$ )	–
$R_p$	współczynnik opóźnienia, współczynnik opóźnienia dyfuzyjnego	–
$S$	powierzchnia przekroju poprzecznego przepływu	$L^2$
$t$	zmienna czasowa; czas od iniekcji sztucznego znacznika	T
$t_{1/2}$	półokres rozpadu	T
$t_{pom}$	moment czasu kalendarzowego definiujący funkcję $F$	T
$t_f$	średni czas przepływu znacznika	T
$T$	przewodność hydrauliczna warstwy	$L^2T^{-1}$
$T.U.$	jednostka trytowa = T.R. = stosunek trytu	–
$u$	zmienna całkowania	T
$v_f$	prędkość filtracji zdefiniowana prawem Darcy'ego	$LT^{-1}$
$v_f$	średnia prędkość przepływu znacznika lub zanieczyszczenia	$LT^{-1}$
$v_w$	średnia prędkość przepływu wody	$LT^{-1}$
$V_{całk}$	całkowita objętość wody	$L^3$
$V_d$	średnia objętość wody w strefie dynamicznej	$L^3$
$V_d(t)$	objętość dynamiczna wody, czyli ulegająca zmianie	$L^3$
$V_f$	objętość wody w szczelinach; woda mobilna w szczelinach	$L^3$
$V_m$	objętość wody mobilnej w systemie lub minimalna stała objętość wody istniejąca w okresie $Q = 0$	$L^3$

$V_D$	objętość wody stagnacyjnej znajdującej się w mikroporach	$L^3$
$V_R$	objętość wody; objętość walca o promieniu $r$ i wysokości $h$	$L^3$
$V_r$	objętość całkowita (skała plus woda) badanego systemu	$L^3$
$V_s$	objętość wody stagnacyjnej w „kieszeni” sedymentacyjnej	$L^3$
$V_H$	objętość wody w strefie nienasyconej	$L^3$
$V_{H,śr.}$	średnia objętość wody w strefie nienasyconej	$L^3$
$V_w$	objętość wody w systemie	$L^3$
$w_o$	wilgotność objętościowa	$L^3L^{-3}$
$x$	zmienna przestrzenna; średnia droga przepływu od obszaru zasilania do miejsca pomiaru; odległość między otworami	$L$

## Alfabet grecki

Symbol	Wielkość fizyczna	Wymiar
$\alpha$	współczynnik zaburzenia naturalnych linii przepływu wywołany obecnością otworu lub $\alpha_g/\alpha_w$	–
$\alpha_i$	współczynnik infiltracji w $i$ -tym okresie	–
$\alpha_l$	stała dyspersji podłużnej	L
$\alpha_s$	współczynnik infiltracji letniej	–
$\alpha_T$	stała dyspersji poprzecznej	L
$\alpha_w$	współczynnik infiltracji zimowej	–
$\beta$	ułamkowy udział wody bez trytu w całkowitym wydatku	–
$\delta$	średnia wartość $\delta^{18}\text{O}$ lub $\delta^2\text{H}$ w kilkuletnich opadach	–
$\delta_d$	wartość $\delta^{18}\text{O}$ (lub $\delta^2\text{H}$ ) wody dehydratacyjnej	–
$\delta_g$	skład izotopowy ( $\delta^{18}\text{O}$ lub $\delta^2\text{H}$ ) wody podziemnej	–
$\delta_i$	wartość delta w $i$ -tym okresie	–
$\delta_i$	wartość $\delta^{18}\text{O}$ (lub $\delta^2\text{H}$ ) wody infiltracyjnej	–
$\delta_{in}$	funkcja wejścia dla krótkotrwałych zmian $\delta^{18}\text{O}$	–
$\delta_m$	wartość $\delta^{18}\text{O}$ (lub $\delta^2\text{H}$ ) wody mieszanej	–
$\delta_{me}$	wartość $\delta^{18}\text{O}$ (lub $\delta^2\text{H}$ ) wody z topniejącego śniegu	–
$\delta_r$	współczynnik utrudnienia dyfuzji w mikroporach	–
$\eta$	stosunek całkowitej objętości wody w systemie do objętości z przepływem eksponencjalnym	–
$\lambda$	stała rozpadu promieniotwórczego	T <sup>-1</sup>
$\rho_f$	gęstość wody	ML <sup>-3</sup>
$\rho_r$	gęstość materiału skalnego	ML <sup>-3</sup>
$\sigma(C_{ta})$	odchylenie standardowe stężenia tła (lub sygnału aparatury pomiarowej przy zerowym stężeniu mierzonej substancji)	ML <sup>-3</sup>
$\sigma_t^2$	wariancja czasowa mierzonego rozkładu	T <sup>2</sup>
$\tau_a$	czas rozpadu (wiek) znacznika radioizotopowego w systemie	T
$\tau_{in}$	czas pojawienia się znacznika na wejściu systemu	T
$\tau_p$	współczynnik krętości uwzględniający wydłużenie drogi dyfuzji w ośrodku porowym w stosunku do drogi w samej wodzie	T
$\tau_t$	średni czas przepływu znacznika = średni wiek znacznika = średni wiek znacznikowy = czas przejścia znacznika	T
$\tau_w$	średni czas wymiany wody = czas przepływu wody = wiek hydrodynamiczny = wiek wody mobilnej opuszczającej system = wiek wody = wiek wody mobilnej	T

# 1. Zarys metod znacznikowych

## 1.1. Historia metod znacznikowych

Najstarszy opisany hydrogeologiczny eksperyment znacznikowy przeprowadzono ok. 2 tys. lat temu (Flawiusz, 1991). W eksperymencie tym użyto sieczki i rzekomo stwierdzono połączenie hydrauliczne między wodami małego wulkanicznego jeziora usytuowanego na zboczu góry Hermon, mającego obecnie nazwę Ram, ze źródłami Baniass dającymi początek wodom Jordanu. Oczywiście sieczka nie jest odpowiednim znacznikiem dla wód podziemnych i można poważnie wątpić, czy rzeczywiście pojawiła się w źródłach. Badania izotopowe przeprowadzone w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku wykazały zupełnie odmienny skład izotopowy wody w źródłach i w jeziorze, wykluczając istotny udział wód jeziora w źródłach i pokazując dominujący udział wód zasilanych w szczytowych partiach góry Hermon (Mazor, 1976; p. rozdz. 1.3.1).

Według Biswasa (1970) już Leonardo da Vinci stosował barwniki do badania przepływów wód. W 1871 r. wytworzono barwnik fluorescencyjny, zwany fluoresceiną, który już sześć lat później zastosowano do badania ucieczek wody z górnego Dunaju w twory krasowe (<http://www.dyetracing.com>). Znacznik ten został po kilku latach udoskonalony przez wytworzenie soli sodowej fluoresceiny, zwanej uraniną. Pierwsze badania przeprowadzone z użyciem barwników, podobnie jak wiele innych współcześnie wykonywanych za pomocą tych i innych znaczników sztucznych (tzn. wprowadzanych przez eksperymentatora), miały charakter **eksperymentów jakościowych**, tzn. nie określano parametrów przepływu, lecz jedynie występowanie lub brak połączeń hydraulicznych. Przez **eksperyment ilościowy** rozumie się eksperyment służący do wyznaczenia wielkości liczbowej jakiegoś parametru. Jako pierwszy ilościowy eksperyment znacznikowy wymienia się zwykle pomiar prędkości przepływu poziomego wody w materiale dennym rzeki za pomocą NaCl (Slichter, 1905). Liczne zastosowania znaczników sztucznych pojawiły się w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku, dzięki dostępności sztucznych radioizotopów i stosowaniu kompleksowych związków chemicznych. Niektórzy badacze wyrażali wtedy opinie o nieograniczonych możliwościach sztucznych znaczników w badaniach wód podziemnych. Wkrótce jednak okazało się, że wskutek powolnego zazwyczaj ruchu wód podziem-

nych czas trwania większości eksperymentów znacznikowych musiałby być zbyt długi dla racjonalnego i ekonomicznego ich przeprowadzenia. Dodatkowe ograniczenia wynikają z niejednorodności warstw wodonośnych, trudności technicznych we właściwym wprowadzaniu znaczników do tych systemów i ich pomiarze *in situ*, jak również trudności w poborze próbek reprezentujących wiarygodnie stężenie znacznika i przepływ wody w badanej formacji.

Metody znaczników sztucznych opisano przeważnie łącznie z metodami znaczników środowiska w kilku podręcznikach powstałych przede wszystkim w latach 1960–1980 (IAEA, 1968, 1983; Gaspar i Oncescu, 1972; Drost i in., 1972, 1974; Plata, 1972). Brak jest jednak podręcznika podsumowującego całościowo zastosowania znaczników sztucznych, zwłaszcza osiągnięcia z ostatnich 25 lat, dotyczące głównie badań w małej skali przestrzennej związanych z lokalizacją składowisk odpadów radioaktywnych.

Znacznie powszechniejsze zastosowanie znalazły znaczniki środowiskowe, tzn. naturalne, a także powstałe w wyniku globalnej działalności ludzkiej. Rozwój metod, w których korzysta się z tych znaczników rozpoczął się wraz z odkryciem trytu ( $^3\text{H}$ ) i stwierdzenia jego obecności w obiegu wody w przyrodzie (Kaufman i Libby, 1954; Libby i Begemann, 1957). Ważne dla hydrogeologii okazało się również odkrycie radioaktywnego izotopu węgla ( $^{14}\text{C}$ ) (Libby, 1946), którego znaczenie dla hydrogeologii wykazano nieco później (Münnich, 1957; Münnich i Roether, 1967; Vogel i Ehhalt, 1967). Obydwa wymienione radioizotopy powstają w atmosferze w wyniku oddziaływania neutronów pochodzących z oddziaływania promieniowania kosmicznego z azotem. Znaczne ilości trytu i radiowęgla pojawiły się w atmosferze w latach 1952–1965, w wyniku próbnych eksplozji bomb termojądrowych. Tryt łączy się z tlenem i tworzy cząsteczki wody, a radiowęgiel łączy się z tlenem i tworzy cząsteczki  $\text{CO}_2$ , które za pośrednictwem roślin biorą udział w tworzeniu nieorganicznych związków węgla rozpuszczonych w wodzie w obszarach zasilania wód podziemnych.

Skonstruowanie w latach pięćdziesiątych XX wieku spektrometru masowego, umożliwiającego określenie stosunków izotopowych pierwiastków lekkich z dużą precyzją, zapoczątkowało pomiary stosunków trwałych izotopów tlenu ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) i wodoru ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ ) w cząsteczkach wody obecnej w środowisku (Nier, 1950). Zmienność czasowa i przestrzenna składu izotopowego tlenu i wodoru w cząsteczkach wody wynika z czynników fizycznych związanych z przemianami fazowymi wody i jej krążeniem w obrębie obecnego oraz przeszłych cykli hydrologicznych, co pozwala określać w wiarygodny sposób jej genezę.

Liczne prace podstawowe i badania terenowe wykazały szczególną przydatność trytu, radiowęgla oraz izotopów trwałych tlenu, wodoru i węgla w różnorodnych zastosowaniach hydrologicznych, zwłaszcza do określania czasu przebywania wody w systemach podziemnych, genezy wód, identyfikacji położenia obszarów zasilania, mieszania się różnych typów wód i oddziaływania wód podziemnych z powierzchniowymi. W ostatnich dziesięcioleciach coraz szersze zastosowanie znajdują pomiary

stężeń gazów szlachetnych rozpuszczonych w wodzie do określania temperatury, w jakiej zachodziło zasilanie (Ne, Ar, Kr i Xe) lub wieku wód ( $^4\text{He}$  i  $^{40}\text{Ar}$ ). Wszystkie te znaczniki środowiskowe okazały się także bardzo przydatne, a często wręcz niezbędne do konstrukcji lub weryfikacji modeli koncepcyjnych badanych systemów wód podziemnych oraz do kalibracji lub uwierzytelniania modeli numerycznych przepływu wody i migracji zanieczyszczeń.

Istnienie laboratoriów pomiarowych i umiarkowane koszty analizy wymienionych znaczników izotopowych przyczyniły się do powszechnego ich wykorzystania. W niektórych przypadkach interpretacja rezultatów analizy izotopów jest niezależna od hydrogeochemii badanego systemu, a w innych powinna być prowadzona z uwzględnieniem wyników analizy hydrochemicznej. Doświadczenie pokazuje, że często badania izotopowe pozwalają na właściwe zaplanowanie i przeprowadzenie badań hydrochemicznych, np. przez ograniczenie nadmiernej częstotliwości wykonywania analiz chemicznych wód.

W ciągu ostatnich kilku dziesięcioleci opracowano także wiele innych metod bazujących zarówno na znacznikach izotopowych, jak i innych substancjach śladowych obecnych w środowisku i wykorzystywanych jako znaczniki. Prowadzi się badania składu izotopowego wielu pierwiastków występujących w wodach (np. boru, azotu, siarki, chloru, strontu, radu, uranu) w celu identyfikacji pochodzenia geogenicznego lub antropogenicznego niektórych składników wód podziemnych. Znaczenie tych metod dla dokumentowania zasobów wód podziemnych jest jednak znacznie mniejsze niż metod, w których stosuje się izotopy wodoru, tlenu i węgla.

Coraz częściej stosowane są freony (zwłaszcza F-11, F-12 i F-113) i sześćfluorek siarki ( $\text{SF}_6$ ) rozpuszczone w wodach w wyniku obecności tych gazów w atmosferze od lat sześćdziesiątych ubiegłego stulecia. Datowania wód podziemnych za pomocą wymienionych gazów śladowych są wykonywane czasem jako uzupełnienie metody trytowej, a najczęściej jako zamiennik tej metody. Pomimo wielu ograniczeń, nie występujących w metodzie trytowej, ich znaczenie będzie zwiększało się w najbliższych latach wskutek zanikania trytu pochodzącego z wybuchów termojądrowych.

Liczne podręczniki, poradniki i monografie umożliwiają dogłębne poznanie metod znacznikowych stosowanych w hydrologii i hydrogeologii (Moser i Rauert, 1980; Fritz i Fontes, 1980, 1986; Ferronski i Poljakov, 1983; Clark i Fritz, 1997; Gat i Gonfiantini, 1981; DVWK, 1995; IAEA, 1996; Dillon i Simmers, 1998; Gasse i Causse, 1998; Käss, 1998; Kendall i McDonnell, 1998; Mazor, 1998; Cook i Herczeg, 2000; Mook, 2001, 2005; Aggarwal i in., 2005). Czytelnikowi, który chce zapoznać się bliżej zarówno z problematyką rozpatrywaną w niniejszym poradniku, jak i z problematyką dotyczącą innych obszarów i stref klimatycznych, można także polecić liczne artykuły w czasopiśmie hydrogeologicznych (np. *Journal of Hydrology*, *Water Resources Research*, *Hydrogeology Journal*, *Ground Water*, *Hydrological Processes*, *Advances in Water Resources*, *Journal of Hydrologic Sciences*). Publikacje dotyczące metod znacznikowych ukazują się również w innych czasopiśmie naukowych (np. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *Advances in Geochemistry*, *Chemical Geology*, *Applied Geochemistry* i in.).

Cennym źródłem informacji są również materiały sympozjów i spotkań roboczych organizowanych przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej z siedzibą w Wiedniu (IAEA, 1963, 1967, 1970, 1974, 1976, 1979a, 1979b, 1980, 1981, 1984, 1987, 1989, 1990, 1992a, 1992b, 1993, 1995, 1996, 1998, 1999, 2002a, 2002b, 2003) oraz innych organizacji. Wymienione pozycje nie obejmują wszystkich międzynarodowych sympozjów i spotkań dotyczących tematyki znacznikowej w hydrogeologii. Aktualne informacje można znaleźć w *Water & Environment News*, które można otrzymywać bezpłatnie po skierowaniu prośby do Isotope Hydrology Section, IAEA, Wagramer Strasse 5, P.O.Box 100, A-1400 Vienna, Austria. Cenne informacje zawiera ostatnio wydany poradnik dotyczący zastosowania śladowych gazów atmosferycznych (IAEA, 2006), chociaż ograniczony jest do stosowania modelu tłokowego, z pominięciem datowania wód za pomocą interpretacji długookresowych obserwacji trytu.

W Polsce zastosowano po raz pierwszy sztuczne znaczniki (fluoresceinę) jeszcze przed drugą wojną światową do badania niektórych połączeń krasowych w Tatrach. Sztuczne znaczniki radioizotopowe były szerzej stosowane w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku (np. Borowczyk i in., 1964; Kreft i Zuber, 1972; Zuber, 1970, 1971, 1974, 1983; Lenda i Zuber, 1970; Kreft i in., 1974; Małoszewski i in., 1978). Na znaczenie izotopów trwałych tlenu i wodoru w badaniach wód podziemnych po raz pierwszy w piśmiennictwie polskim zwrócił uwagę Dowgiałło (1970), który opublikował też pierwsze rezultaty analiz izotopowych wód mineralnych z obszaru Polski wykonane w laboratoriach zagranicznych (Dowgiałło, 1971, 1973, Dowgiałło i Tongiorgi, 1972). Potencjalne możliwości wykorzystania trytu w hydrogeologii omówił Krotowicz (1968), a Różkowski i Przewłocki (1974) przedstawili pierwsze wyniki analiz składu izotopów trwałych i stężeń trytu wód w kopalniach GZW i LZW wykonane w IAEA. Pierwsze rezultaty analiz izotopów środowiska wykonanych w laboratorium krajowym były prezentowane w pracach Dowgiałły i in. (1974), Dowgiałły i Sławińskiego (1978), Grabczaka i in. (1978), Zuber i in. (1979), Różańskiego i Florkowskiego (1979), Dowgiałły (1980), Leśniaka (1980), Zuber (1983) Grabczaka i Zuber (1983) oraz Grabczaka i in. (1984). Niektóre z wymienionych prac ukazały się w wydawnictwach zagranicznych, ale tematyka izotopowa zaczęła się stopniowo coraz szerzej pojawiać także w materiałach krajowych sympozjów hydrogeologicznych, Przeglądzie Geologicznym i Biuletynie PIG.

## 1.2. Podstawowe definicje i wybrane zagadnienia specjalne

### 1.2.1. Definicje i klasyfikacje znaczników

Początkowo najbardziej ogólnym podziałem znaczników był podział na znaczniki naturalne i sztuczne. **Znaczniki sztuczne** są produkowane przez człowieka i wprowadzane

dzane do środowiska przez eksperymentatora. Z rozwojem przemysłu pojawiły się w atmosferze różne substancje śladowe, będące wynikiem globalnej działalności człowieka, które mając dobre właściwości znacznikowe włączają się w sposób naturalny w środowisko, w tym w obieg wody w przyrodzie. Z tego względu znaczniki naturalne i znaczniki powstałe z globalnej działalności człowieka otrzymały wspólną nazwę **znaczników środowiskowych** (ang. *environmental tracers*).

W stosowaniu znaczników zarówno środowiskowych, jak i sztucznych potrzebne są pojęcia charakteryzujące ogólne właściwości poszczególnych rodzajów znaczników. Z tego względu wprowadzono pojęcia znacznika zachowawczego (ang. *conservative tracer*), tzn. nie podlegającego zanikowi i znacznika idealnego (ang. *ideal tracer*). Pojęcia te są użyteczne w rozważaniach teoretycznych, dla wyboru odpowiedniego sztucznego znacznika w planowanych pracach terenowych, w poszukiwaniu nowych znaczników i w badaniach laboratoryjnych (np. w badaniach służących testowaniu modeli matematycznych stosowanych do interpretacji danych znacznikowych). Z kilku możliwych definicji idealnego znacznika najbardziej ogólna, a przy tym ścisła definicja, określa **idealny znacznik** jako substancję zachowującą się w badanym systemie tak, jak znakowana substancja w odniesieniu do badanych parametrów i która ma jedną właściwość pozwalającą ją odróżnić od badanej substancji (Zuber, 1986a). Definicja ta oznacza, że idealny znacznik nie powinien powstawać lub zanikać w systemie w inne sposoby niż te odnoszące się do badanych parametrów. Na przykład radioizotopy rozpadają się, a więc nie są zachowawczymi znacznikami, ale właśnie ich zanik w czasie służy zazwyczaj do datowania wód. Dlatego za dobre znaczniki uważa się także znaczniki mające inne źródła dodatnie lub ujemne (tzn. powstają w systemie lub ulegają zanikowi wskutek rozpadu lub sorpcji), jeżeli wpływ tych źródeł może być odpowiednio uwzględniony.

Zazwyczaj przez znacznik idealny rozumie się substancję umożliwiającą w danych warunkach odtwarzanie ruchu wody. W przypadku prowadzenia badań za pomocą znaczników sztucznych rozważa się dodatkowo kilka innych istotnych czynników, jak np. koszt znacznika, łatwość transportu, brak toksyczności itp. Dla znaczników środowiskowych definicja idealnego znacznika ma mniejsze znaczenie ze względu na ograniczone możliwości sterowania eksperymentem. Niemniej jednak, interpretując dane znacznikowe lub korzystając z ich interpretacji, trzeba mieć na uwadze cechy poszczególnych znaczników decydujące o ich większej lub mniejszej wiarygodności.

Znaczniki zarówno środowiskowe, jak i sztuczne mogą występować w różnych formach, np. atomowej (gazy szlachetne), jonowej (np.  $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $^{131}\text{I}^-$ ), cząsteczkowej (np. woda trytowa, czyli  $^3\text{H}^3\text{HO}$  i barwniki fluorescencyjne) lub jako zawiesina (np. spory). Najwcześniej i najczęściej stosowanymi znacznikami sztucznymi były barwniki fluorescencyjne, wykrywane za pomocą obserwacji wizualnych. Obecnie stosuje się metody instrumentalne – fluorymetry filtrowe, spektrofluorymetry i specjalne lasery Ar/Kr ([www.epa.gov](http://www.epa.gov)). Wśród tych znaczników wyróżnić należy uraninę (sól sodową fluoresceiny), rodaminę WT, eozyne, pyraninę i ostatnio PTS (*pyrene-1,3,6,8 tetra sulphonic acid* – Einsiedl i Małoszewski, 2005). Znaczniki fluorescencyjne należą

do najtańszych, są doskonale wykrywane, nawet z równoczesnym zastosowaniem więcej niż jednego znacznika i zazwyczaj są zachowawcze w wodach o  $\text{pH} > 7$ .

Wśród znaczników chemicznych wykrywanych różnymi metodami instrumentalnymi można wymienić  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  i  $\text{SF}_6$  oraz kilka związków organicznych wykrywanych metodami chromatografii cieczowej (np. Meigs i Beauheim, 2001). Jako znaczniki stosuje się niekiedy również trwałe izotopy niektórych pierwiastków (np.  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ), gazy szlachetne (vzj.scijournals.org) oraz spory, bakterie i kilka innych substancji.

Znaczniki, będące częścią cząsteczek wody, jak i niektóre inne niepodlegające sorpcji (np.  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Br}^-$ ), uważane są często za idealne. Jednak nawet znaczniki będące częścią cząsteczek wody nie zawsze oddają wiernie przepływ masy wody, gdyż mogą one ulegać wymianie z wodą związaną zawartą w minerałach ilastych lub materiale organicznym (Kaufman i Orlob, 1956; Knutsson i Forsberg, 1967). W takich przypadkach znaczniki te oddają zachowanie się molekuł wody w badanym ośrodku, podczas gdy niektóre aniony (np.  $\text{Cl}^-$ ) mogą lepiej reprezentować ruch strumienia wody. Wymienione ograniczenia mogą być istotne w badaniach znacznikowych procesów infiltracji przez strefę nienasyconą w przypadkach znacznych zawartości uwodnionych minerałów ilastych i/lub materii organicznej w systemie wodonośnym.

Reasumując, za idealne znaczniki można uważać jedynie te, które wchodzi w skład cząsteczek wody ( $^3\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  i  $^{18}\text{O}$ ), jony  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Br}^-$  oraz gazy szlachetne. Inne znaczniki mogą podlegać różnym procesom fizyczno-chemicznym, co narzuca pewne ograniczenia bardziej szczegółowo dyskutowane w omawianiu poszczególnych metod. Znaczniki wchodzące w skład cząsteczek wody (np.  $^3\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) lub będące substancją rozpuszczoną w wodzie (np.  $\text{Cl}^-$ ), można uważać za **znaczniki wody**. Znaczniki, będące częścią składników rozpuszczonych w wodzie (np.  $^{13}\text{C}$  i  $^{14}\text{C}$  w  $\text{HCO}_3^-$  lub  $^{34}\text{S}$  w  $\text{SO}_4^{2-}$ ), są **znacznikami substancji rozpuszczonych** i nie reprezentują wody w sposób bezpośredni.

### 1.2.2. Definicje stężeń

Znaczniki sztuczne wprowadzane są zazwyczaj do badanego systemu wodnego punktowo w czasie i w przestrzeni. W przypadku tych znaczników niezwykle istotny jest sposób ich wprowadzania (iniekcowania) do systemu wody podziemnej oraz sposób pomiaru. Łatwo jest sobie wyobrazić, że iniekcja i/lub pomiar w źle wybranej strudze przepływu nie będą reprezentować średniego przepływu wody przez system. Większość systemów wód podziemnych charakteryzuje się dużą niejednorodnością, a więc dane uzyskane z zastosowania znaczników sztucznych mogą mieć małą wiarygodność.

Nawet w przypadku iniekcji i pomiaru znacznika, zarówno na całym wejściu do systemu, jak i na jego wyjściu, mierzone stężenia znacznika mogą nie reprezentować odpowiednio uśrednionych wartości. Dla przykładu rozważmy najprostszy przypadek

przepływu przez dwie jednorodne warstwy wodonośne o miąższościach i stężeniach badanej substancji odpowiednio  $h_1$  i  $h_2$  oraz  $C_1$  i  $C_2$ . W przypadku otworu obserwacyjnego, udostępniającego obie warstwy, można pobrać próbki wody próbnikiem z różnych głębokości odpowiadających położeniu obu warstw, unikając mieszania w otworze. Wtedy średnie stężenie mierzonej substancji w wodzie, będącej w całym profilu systemu ( $C_R$ ), jest wyrażone jako (rys. 1.1 A):

$$C_R = \frac{C_1 h_1 + C_2 h_2}{h_1 + h_2}. \quad (1.1)$$

Tak wyrażone stężenie (1.1), nazywane najczęściej **stężeniem w systemie** (ang. *resident concentration*) lub **stężeniem *in situ***, zgodne jest ze zwykłą definicją stężenia, czyli stosunkiem masy danej substancji ( $m$ ) do objętości wody ( $V$ ), tzn.:

$$C_R = \frac{m}{V}. \quad (1.2)$$

W przypadku pomiaru stężenia badanej substancji w wodzie pompowanej z tych samych dwóch warstw, średnie stężenie ( $C_F$ ) wyrazi się wzorem (rys. 1.1 B):

$$C_F = \frac{C_1 Q_1 + C_2 Q_2}{Q_1 + Q_2}, \quad (1.3)$$

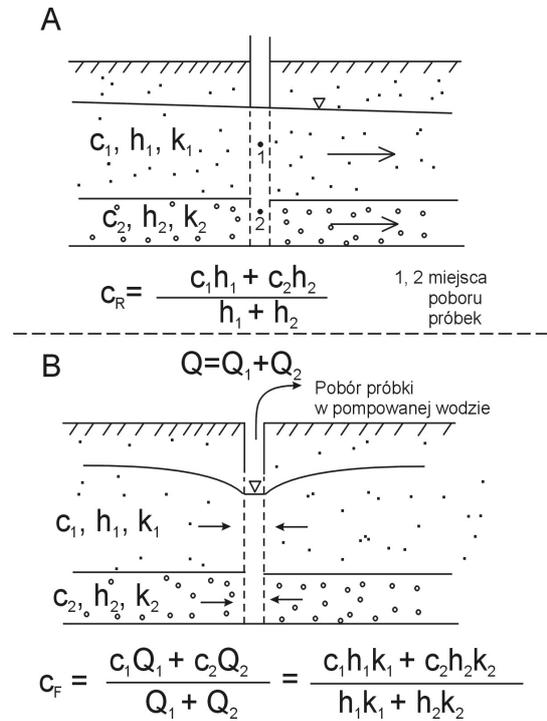
gdzie  $C_F$  nazywane jest najczęściej **stężeniem przeplywowym, stężeniem w strumieniu** (ang. *flux concentration*) lub nawet stężeniem transportowym, a  $Q_1$  i  $Q_2$  to wydatki wody dopływającej do otworu z warstwy 1 i 2.

Wydatki te są proporcjonalne do przewodności poszczególnych warstw ( $T_i$ ), czyli do iloczynów współczynników wodoprzepuszczalności ( $k_i$ ) i miąższości ( $h_i$ ). Tak wyrażone stężenie jest również zgodne z ogólną definicją jako stosunek  $m/V$ , ale  $V$  nie jest tu częścią przestrzeni zajętej przez wodę, lecz objętością wody ( $V = Q\Delta t$ ), która wypłynęła z systemu w jakimś skończonym czasie ( $\Delta t$ ):

$$C_F = \frac{m}{Q\Delta t}. \quad (1.4)$$

Podobne rozważania stosuje się do substancji pojawiającej się na wejściu do systemu wodnego. Nie wchodząc w szczegóły można stwierdzić, że nawet idealny znacznik wiarygodnie reprezentuje przepływ wody jedynie w przypadku wprowadzenia do systemu proporcjonalnie do wydatków poszczególnych strug wody i pomiaru w wodzie wypływającej, tzn. przy uśrednieniu po wydatkach wypływu poszczególnych strug wody (Kreft i Zuber, 1978). Czytelnikowi bliżej zainteresowanemu problematyką związaną z różnicami między  $C_R$  i  $C_F$  można także polecić w charakterze wprowadzenia rozważania dotyczącego najprostszego systemu, tzn. przepływu laminarnego w kapilarze, gdzie rodzaj kształtu krzywej przejścia znacznika zależy zarówno

no od sposobu iniekcji i detekcji, jak i od długości kapilary (p. rozdz. 1.2.5; Zuber, 1986b; Małuszewski i Zuber, 1996). W praktyce hydrogeologicznej najczęściej rozważamy stężenia typu  $C_F$ , zwykle oznaczane skrótowo jako  $C$ .



Rys. 1.1. Przykład różnicy w stężeniach w zależności od sposobu poboru próbek:  
A – stężenie w systemie ( $C_R$ ), B – stężenie przepływowe ( $C_F$ )

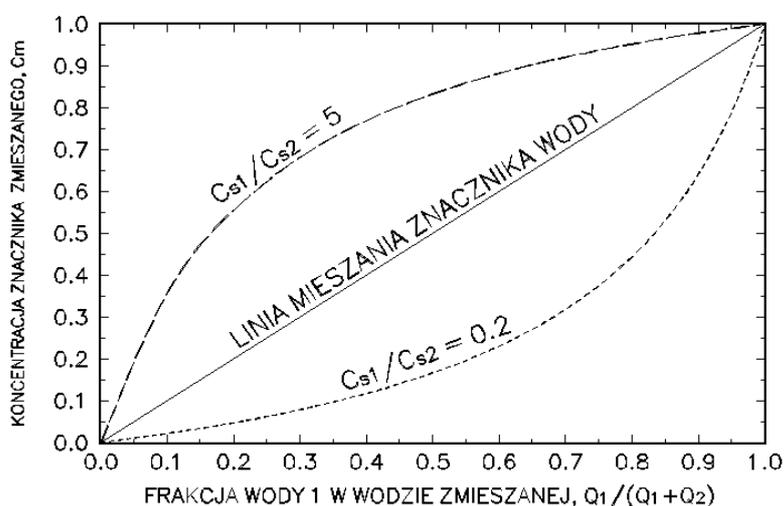
Znaczniki środowiskowe, zwłaszcza tryt i izotopy trwałe w cząsteczkach wody, pojawiają się na całym wejściu do systemu wodnego (tzn. w obszarze zasilania) w infiltrującej wodzie opadowej w ilościach proporcjonalnych do wydatków przepływu poszczególnych strug wody. Jeżeli mierzone są one w wodzie wypływającej (np. źródła, woda pompowana z otworów), to wymienione wymagania są dokładnie spełnione. W innych przypadkach (np. pobór indywidualnych próbek z poszczególnych głębokości) należy zachować ostrożność w interpretacji średnich wartości, chociaż dysponowanie rozkładem głębokościowym znacznika dostarcza wielu innych ważnych informacji, zwłaszcza w modelowaniu numerycznym przepływu wody i zanieczyszczeń. Odpowiednia iniekcja i pomiar stężenia znacznika w wodzie są niezwykle istotne w przypadku znaczników sztucznych, natomiast w przypadku znaczników środowiskowych jest to problem drugorzędny, gdyż w większości przypadków natura sama realizuje wymagania iniekcji i detekcji w strumieniu wody. Dla prostoty

prezentacji w dalszych rozważaniach zamiast  $C_F$  będzie stosowany symbol  $C$ , a rozróżnienie będzie stosowane jedynie w koniecznych przypadkach.

### 1.2.3. Stężenia znaczników w wodach mieszanych

W rozdziale 1.2.1 rozróżniono znaczniki wody i znaczniki substancji rozpuszczonych w wodzie. W przypadku mieszania się różnych wód stężenia znaczników wody w wodzie mieszanej reprezentują proporcjonalnie udział poszczególnych mieszających się wód. Stężenie w wodzie mieszanej ( $C_m$ ) wyraża się wtedy wzorem:

$$C_m = \frac{\sum Q_i C_i}{\sum Q_i}. \quad (1.5)$$



Rys. 1.2. Przykłady zależności stężenia znacznika w wodzie mieszanej ( $C_m$ ) od proporcji mieszających się dwóch wód na tle przypadku znacznika wody.

Linia prosta dla przypadku znacznika wody. Linie krzywe dla znacznika substancji (np.  $^{14}\text{C}$  w  $\text{HCO}_3^-$ ). Krzywa wypukła dla stosunku stężenia substancji  $C_{s1}/C_{s2} = 5$ , a wklęsła dla  $C_{s1}/C_{s2} = 0.2$ . Dla prostoty prezentacji stężenia znacznika w substancji 1 przyjęto jako równe 1, a w substancji 2 jako równe 0

Inaczej wygląda proces mieszania się wód w przypadku znaczników substancji rozpuszczonych w wodzie. W tym przypadku stężenia w wodzie mieszanej zależą zarówno od stężeń znaczników w substancjach, jak i od stężeń substancji w wodach ulegających mieszanii ( $C_{si}$ ). W tym przypadku stężenie w wodzie mieszanej wyraża się wzorem:

$$C_m = \frac{\sum Q_i C_{si} C_i}{\sum Q_i C_{si}}. \quad (1.6)$$

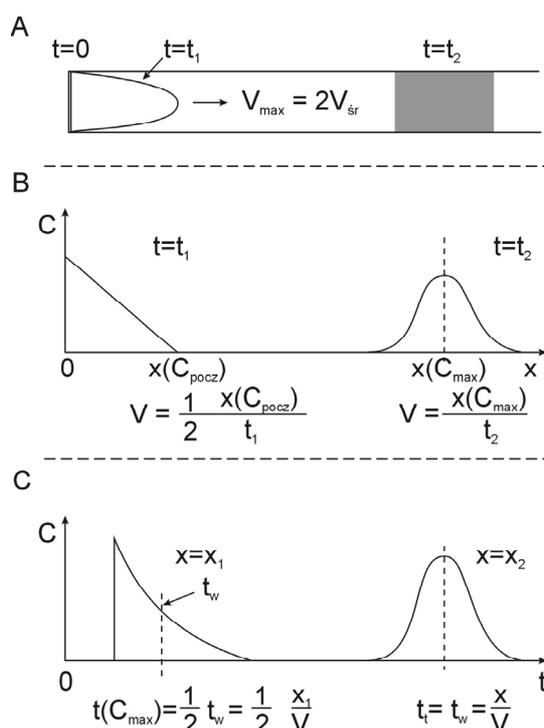
Na rysunku 1.2 pokazano przykładowo stężenia w wodzie zmieszanej w przypadku mieszania się dwóch wód ze znacznikiem wody (linia prosta) oraz dwóch wód o różnych stosunkach stężeń substancji rozpuszczonej w składnikach wyjściowych. Dla prostoty rysunku przyjęto stężenia znacznika w substancji 1 (zawartego w wodzie 1) jako równe jedności, a w substancji 2 (zawartej w wodzie 2) jako równe 0. Łatwo zauważyć, że przy większym stężeniu substancji rozpuszczonej w wodzie 1 niż w wodzie 2 ( $C_{s1}/C_{s2} > 1$ ) stężenia obserwowane w wodzie zmieszanej, interpretowane za pomocą prostoliniowej zależności, dają zawyżony udział wody 1. I odwrotnie przy  $C_{s1}/C_{s2} < 1$  udział wody 1 będzie zaniżony. W krańcowym przypadku braku substancji rozpuszczonej w wodzie 2 stężenie znacznika substancji w wodzie zmieszanej jest równe stężeniu początkowemu w wodzie 1, a jedynie stężenie samej substancji rozpuszczonej ulega zmianie w zależności od proporcji mieszania się obu wód. Z rysunku 1.2 widać, że stężenie znacznika nie zawsze reprezentuje proporcje zmieszanych wód. Te efekty często mają istotne konsekwencje dla datowania wód metodą  $^{14}\text{C}$ , co jest omówione bardziej szczegółowo w Aneksie I.3.

#### 1.2.4. Dyspersja

Przez **dyspersję hydrodynamiczną** rozumie się zmiany w czasie i w przestrzeni stężenia substancji rozpuszczonej (lub zawieszanej) w wodzie, zachodzące wskutek przepływu. Na wielkość dyspersji hydrodynamicznej ma wpływ dyfuzja molekularna, różnice w szybkości przepływu poszczególnych strug wody i ewentualne istnienie turbulencji. Dyspersja hydrodynamiczna ma zasadnicze znaczenie w przypadku eksperymentów ze znacznikami sztucznymi i w prognozowaniu przepływu zanieczyszczeń, zwłaszcza o ogniskach punktowych i/lub zmiennych w czasie. W przypadku metod znaczników środowiskowych dyspersja odgrywa zdecydowanie mniejszą rolę, chociaż zazwyczaj nie może być pominięta w przypadku znaczników o zmiennym w czasie stężeniu na obszarze zasilania lub podczas dopływu znacznika z innych źródeł zewnętrznych, np. z podłoża. Dla ogólnego zrozumienia procesów dyspersji hydrodynamicznej i jej konsekwencji rozważymy kilka najprostszych systemów, zaczynając od przepływu laminarnego przez kapilarę.

Przepływ znacznika idealnego przez kapilary był teoretycznie i doświadczalnie badany przez Taylora (1953, 1954) oraz Gardnera i in. (1973), a typowe krzywe przejścia znacznika zostały zebrane przez Zuberę (1986b) oraz Małoszewskiego i Zuberę (1996). Wyobraźmy sobie, że w kapilarze z przepływem laminarnym pojawia się jakiś znacznik w postaci cienkiego plasterka na całym przekroju poprzecznym (rys. 1.3A). Po krótkim czasie ( $t_1$ ) rozkład przestrzenny znacznika wewnątrz kapilary będzie paraboliczny wskutek takiego rozkładu prędkości poszczególnych linii przepływu, z największą prędkością wzdłuż osi kapilary. Rozkład przestrzenny w układzie jednowymiarowym jest początkowo liniowy (rys. 1.3B), a rozkład czasowy mierzony w jakimś przekroju w odległości  $x_1$  jest wysoce asymetryczny (rys. 1.3C), przy czym

wysokość maksimum stężenia zależy od sposobu iniekcji i detekcji znacznika (stężenia  $C_R$  i  $C_F$ , p. rozdz. 1.2.2). W znacznie większej odległości czas przepływu ( $t_2$ ) staje się wystarczająco długi, aby dyfuzja molekularna znacznika zupełnie zmieniła obraz rozkładu znacznika.



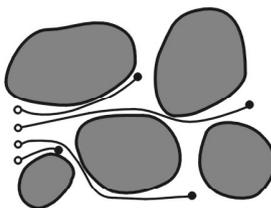
Rys. 1.3. Dyspersja znacznika sztucznego podczas przepływu laminarnego przez kapilarę:

- A – znacznik w kapilarze w chwili  $t = 0$ , po krótkim czasie przepływu ( $t = t_1$ ), w którym wpływ dyfuzji molekularnej nie zdążył się zaznaczyć i dla długiego czasu ( $t = t_2$ ) z dominacją dyfuzji;
- B – jednowymiarowe rozkłady przestrzenne obserwowane z zewnątrz kapilary dla momentów  $t_1$  i  $t_2$ , gdzie  $x(C_{\text{pocz}})$  oznacza miejsce pojawienia się znacznika po czasie  $t_1$ , a  $x(C_{\text{max}})$  miejsce z maksymalnym stężeniem dla czasu  $t_2$ ; C – rozkład czasowy znacznika w małej odległości ( $x_1$ ) bez wpływu dyfuzji oraz w dużej odległości ( $x_2$ ) z dominującym wpływem dyfuzji

Wskutek dyfuzji znacznik przechodzi z najszybszych linii przepływu wzdłuż osi kapilary do wolniejszych linii, a równocześnie w „ogonie” z najwolniejszych linii przy ściankach w kierunku linii szybszych. Wskutek tego znacznik zaczyna być równomiernie rozłożony na przekroju kapilary, tworząc „chmurę” (rys. 1.3A). Średnie stężenie znacznika w przekroju kapilary staje się opisane rozkładem normalnym z maksimum dla  $x = vt_2$ , gdzie  $v$  jest średnią prędkością przepływu (rys. 1.3B). Rozkład czasowy mierzony w jakiejś odległości  $x_2$  od miejsca iniekcji ma charakter

lekko asymetryczny (rys. 1.3C), a średni czas przepływu znacznika idealnego (zdefiniowany dalej wzorem (1.12)) równy jest średniemu czasowi przepływu wody ( $t_w = x_2 S / Q$ , gdzie  $S$  jest przekrojem kapilary, a  $Q$  wydatkiem przepływu). Na średnich długościach rozkłady znacznika są nieopisane matematycznie, chociaż w bardzo szerokim zakresie czas pojawienia się znacznika jest równy czasowi przepływu najszybszej linii przepływu, czyli jest dwa razy krótszy niż średni czas przepływu wody ( $t_w = 2 t_{pocz}$ ) (Zuber, 1970, 1986b). Tak więc dyspersja znacznika jest procesem bardzo skomplikowanym nawet w przypadku przepływu przez pojedynczą kapilarę.

Jednorodna skała porowata może być w przybliżeniu traktowana jako system połączonych i przeplatających się kapilar. Na rysunku 1.4 pokazano schematycznie mechanizm powstawania dyspersji hydrodynamicznej podłużnej (wzdłuż linii przepływu) i poprzecznej dla kilku cząsteczek, które w chwili początkowej znajdowały się w ośrodku porowym w przekroju jednej z „kapilar”. Efekty te wynikają zarówno z różnic prędkości między poszczególnymi wolnymi przestrzeniami, jak i z różnic w ramach poszczególnych przestrzeni (kapilar). Również drobne różnice w upakowaniu ziaren skały syplkiej lub połączeń w zwartej skale porowej przyczyniają się do efektów objętych nazwą dyspersji hydrodynamicznej.



- - pozycja początkowa cząstek
- - pozycja po jakimś czasie

Rys. 1.4. Schematyczna prezentacja powstawania dyspersji w skale porowatej

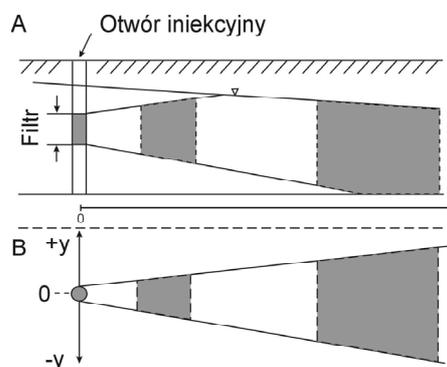
Znacznik wprowadzony krótkotrwałe (iniekcja impulsowa, iniekcja chwilowa) do zafiltrowanej części otworu będzie wędrował w kierunku przepływu i równocześnie rozprzestrzeniał się wskutek dyspersji w sposób pokazany orientacyjnie na rysunku 1.5 (A – przekrój pionowy, B – widok z góry). Rozkład czasowy stężenia znacznika mierzony w odległości  $x_1$  i  $x_2$  pokazano na rysunku 1.6A dla iniekcji krótkotrwałej i na rysunku 1.6B dla iniekcji ciągłej, opisaną funkcją skokową ( $C = 0$  dla  $t < 0$  i  $C = constant$  dla  $t \geq 0$ ).

Istnieją różne opisy teoretyczne procesów dyspersji hydrodynamicznej. Najczęściej stosowanym opisem do celów praktycznych jest tzw. równanie transportu lub równanie dyspersji, które łączy formalizm matematyczny równania dyfuzji z przepły-

wem. Dla przepływu prostoliniowego w jednorodnym trójwymiarowym ośrodku i dla osi  $x$  przyjętej zgodnie z kierunkiem przepływu równanie to ma bardzo uproszczoną postać:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_T \left( \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.7)$$

gdzie  $v$  jest prędkością przepływu,  $D_L$  jest współczynnikiem dyspersji podłużnej, a  $D_T$  jest współczynnikiem dyspersji poprzecznej po założeniu takiej samej dyspersji wzdłuż osi  $y$  i  $z$  ( $D_y = D_z$ ). Zazwyczaj dyspersja podłużna jest dużo większa niż poprzeczna, najczęściej  $D_L = (2\div 10)D_T$ . W danym przybliżeniu współczynniki dyspersji są skalarami. W najbardziej ogólnej postaci współczynnik dyspersji jest tensorem (Bear, 1961, Scheideger, 1963).



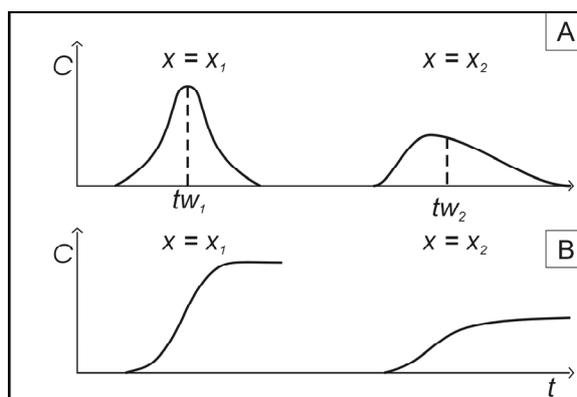
Rys. 1.5. Schematyczna prezentacja rozprzestrzeniania się zainiektowanego impulsowo znacznika sztucznego do jednorodnej warstwy wodonośnej dla dwóch różnych momentów czasowych: A – w przekroju pionowym warstwy, B – w przekroju poziomym

Wyidealizowany przykład rozprzestrzeniania się znacznika w warstwie wodonośnej w przypadku stosowalności rozwiązań równania (1.7) pokazano na rysunku 1.5, a na rysunku 1.6 pokazane są przykłady krzywych przejścia (zależności czasowe) mierzonych na dwóch różnych odległościach (Fried and Combarous, 1971; Fried, 1975).

Współczynniki dyspersji hydrodynamicznej są w dobrym przybliżeniu proporcjonalne do prędkości przepływu, a więc zamiast nich częściej używa się tzw. stałych dyspersji wyrażonych jako  $\alpha_L = D_L/v$  i  $\alpha_T = D_T/v$  (odpowiednio stała dyspersji podłużnej i poprzecznej, ang. *longitudinal dispersivity* i *axial dispersivity* lub *transverse dispersivity*) przyjmując, że stałe te charakteryzują badaną skałę. Zamiast stałej podłużnej dyspersji, czasem wygodniej jest używać bezwymiarowej liczby Pecleta ( $Pe$ ), będącej ilorazem długości drogi przepływu i stałej dyspersji ( $Pe = x/\alpha_L = vx/D_L$ ) lub

odwrotności tej liczby, nazywanej parametrem dyspersyjnym ( $P_D = 1/Pe = D_L/vx$ ). Parametry te można uważać za zdefiniowane przez równanie dyspersji, tzn. muszą one przyjmować wartości spełniające rozwiązania równania dyspersji dla określonych warunków brzegowych i początkowych, opisując rozkłady przestrzenno-czasowe substancji rozpuszczonej w wodzie. Im większe są stałe dyspersji, tym bardziej szerokie są rozkłady znacznika zarówno w czasie, jak i w przestrzeni.

Stała dyspersji ma w przybliżeniu wielkość odpowiadającą liniowym rozmiarom niejednorodności skały, a więc dla jednorodnych piasków jest zbliżona do średnicy ziaren (efekt ten może być nazywany mikrodyspersją), a w utworach niejednorodnych zależy przede wszystkim od skali niejednorodności (jest to wtedy makrodyspersja). W przypadkach przepływu przez różne utwory geologiczne można mówić o megadyspersji. W konsekwencji im większa skala eksperymentu, tym większa będzie stała dyspersji, gdyż eksperyment obejmuje nowe elementy niejednorodności badanego systemu (np. Gelhar i in., 1979, 1992). Z tego powodu wysuwane są najpoważniejsze zastrzeżenia dotyczące poprawności równania dyspersji, gdyż „stałe dyspersji” nie są stałymi, a równanie dyspersji nie pozwala przewidzieć wartości tych parametrów. „Stałe dyspersji” zależą też od przyjętego modelu (na przykład różne modele pokazane na rys. 1.11 w rozdziale 1.2.6, opisujące ten eksperyment).



Rys. 1.6. Krzywe przejścia znacznika sztucznego wzdłuż osi przepływu w przestrzeni trójwymiarowej mierzone na dwóch różnych odległościach w przypadkach: A – iniekcji chwilowej, B – iniekcji ciągłej przy stałym stężeniu znacznika wprowadzanego w sposób ciągły od momentu  $t = 0$

Prowadzone są prace teoretyczne, mające na celu znalezienie innych opisów procesu migracji lub powiązania stałych dyspersji ze stochastycznymi wartościami parametrów skał, np. przepuszczalnością i porowatością lub parametrami szczelin (Gelhar i in., 1979; Gelhar i Axness, 1983; Neuman i in., 1987; Tompson i Gelhar, 1990; Dagan, 1998). Jednak dla przewidzenia wartości stałej dyspersji niezbędna jest przy-

najmniej znajomość rozkładów przepuszczalności i porowatości (Gelhar i Axness, 1983), co rzadko jest osiągalne.

Według Himmelblau'a i Bischoffa (1968), pomimo słabego uzasadnienia teoretycznego, przydatność równania dyspersji można uważać za udowodnioną wieloma sukcesami praktycznymi, zwłaszcza w interpretacji eksperymentów znacznikowych wymagających stosowania tzw. rozwiązań odwrotnych, czyli szuka się wartości parametrów z dopasowania modelu teoretycznego do danych doświadczalnych. W takich przypadkach im mniejsza jest liczba szukanych parametrów, tym rozwiązanie jest wiarygodniejsze. W badaniach procesów dyspersji i migracji zanieczyszczeń zazwyczaj stosuje się modele uwzględniające maksymalnie dużo czynników wpływających na te procesy. Większość tych modeli ma bardzo skomplikowany opis matematyczny, nawet w przypadku przepływu przez pojedynczą szczelinę (Bodin i in., 2003a, 2003b). Dla większości zastosowań praktycznych wszystkie te skomplikowane modele są mało przydatne ze względu na dużą liczbę parametrów.

Jeżeli rozwiązanie równania dyspersji stosuje się do interpretacji przepływu idealnych znaczników lub zachowawczych substancji przez próbki skał w warunkach laboratoryjnych, to stała dyspersji zazwyczaj reprezentuje czystą dyspersję hydrodynamiczną. W innych przypadkach substancja rozpuszczona w wodzie może podlegać różnym innym czynnikom, takim jak dyfuzja do stref stagnacyjnych, odwracalna lub nieodwracalna sorpcja lub też niestabilny przepływ (np. wahania zwierciadła wody i drobne zmiany kierunku przepływu). Wszystkie te czynniki będą wpływały na wartość „stałej” dyspersji, przy czym najsilniejszy wpływ zazwyczaj pochodzi od dyfuzji do wody stagnacyjnej w mikroporach skały. Jeżeli jednak stosuje się np. równanie dyspersji łącznie z równaniem dyfuzji do mikroporowatej matrycy, to dyspersja wynikająca z dyfuzji będzie zredukowana, a „stała” dyspersji będzie dużo mniejsza, co wynika tylko z hydrodynamiki. W konsekwencji „stała” dyspersji bardzo zależy od modelu przepływu przyjętego do interpretacji danych znacznikowych lub użytego do symulacji (np. Małoszewski i Zuber, 1985; rozdz. 1.2.6).

Podczas definiowania parametrów skał, a także warunków przepływu, istotnym pojęciem jest **reprezentatywna elementarna objętość** (ang. *REV, representative elementary volume*) zdefiniowana jako najmniejsza objętość, dla której wartość danego parametru nie ulega zmianie przez dodanie dalszych elementów objętości. Dla niektórych, bardzo niejednorodnych systemów wód podziemnych, zwłaszcza skał krasowych, elementarna objętość może okazać się nie mniejsza niż cały system.

### 1.2.5. Wiek a czasy przepływu wody i znacznika

Rozdział ten i następny są wprowadzeniem w problematykę określania czasu przepływu i/lub wieku wód z danych znacznikowych. **Wiek wody** nie może być jednoznacznie zdefiniowany, gdyż należy odróżnić systemy z wodą stagnacyjną od systemów z wodą mobilną, tzn. podlegającą wymianie wskutek istnienia zarówno strefy

zasilania, jak i strefy drenażu. Dla *systemu stagnacyjnego* (czyli dla wód pogrzebanych) przez wiek wody rozumie się w zasadzie czas liczony od momentu separacji tej wody od strefy aktywnej wymiany wód. Jeżeli w wodzie stagnacyjnej znajduje się jakiś radioizotop, którego aktywność w wodzie ulega zmianie jedynie wskutek rozpadu promieniotwórczego, to **wiek znacznika radioizotopowego** w systemie ( $\tau_a$ ), ułożony w tym przypadku z **wiekami wody stagnacyjnej**, określony jest ze wzoru na rozpad promieniotwórczy:

$$C/C_0 = \exp(-\lambda\tau_a), \quad (1.8)$$

czyli:

$$\tau_a = \lambda^{-1} \ln\left(\frac{C_0}{C}\right), \quad (1.8a)$$

gdzie  $C_0$  i  $C$  są odpowiednio początkowym i mierzonym stężeniem radioizotopu, a  $\lambda$  jest stałą rozpadu promieniotwórczego badanego izotopu. Aby wyznaczyć wiek  $C_0$  i  $\lambda$  muszą być znane, a często założenie REV obejmuje cały badany system, tzn. od obszaru zasilania do miejsca poboru. Znaczenie wzoru (1.8) dla systemów aktywnego przepływu, czyli związek wieku znacznika radioizotopowego z wiekiem wody, omówiono w rozdz. 2. Wzory (1.8) i (1.8a) nie dotyczą wód stagnacyjnych będących w kontakcie z wodami mobilnymi.

W zasadzie brak jest odpowiednich znaczników promieniotwórczych nadających się do określania wieku wody w wodach pogrzebanych i w systemach z bardzo wolnym przepływem, choć obiecującym znacznikiem dla takich wód wydaje się być  $^{81}\text{Kr}$ . Wiek wody w takich systemach może też być w sprzyjających warunkach określany ze stężenia znaczników produkowanych *in situ*, jak np.  $^4\text{He}$  i  $^{40}\text{Ar}$  (Aneksy I.4 i I.6.1), jeżeli ich szybkość powstawania w skałach jest wyznaczona z badań próbek skał reprezentujących dany system, a także jeżeli znany jest dopływ tych gazów z głębszych warstw.

Niekiedy można określić przybliżony wiek wody przez ustalenie klimatu panującego w czasie zasilania na podstawie składu izotopowego tlenu i wodoru w cząsteczkach wody (rozd. 2.1.4 i Aneks I.1) i/lub stężeń rozpuszczonych takich gazów szlachetnych, jak Ne, Ar, Kr i Xe (rozd. 1.3.6, Aneks I.5).

W zasadzie nie ma systemów naturalnych o stałym przepływie wody, jednak w wielu przypadkach założenie stałego przepływu daje zadowalającą dokładność parametrów uzyskiwanych z modeli interpretacyjnych. I tak, dla *systemów z przepływającą wodą w stanie ustalonym*, **średni czas wymiany wody (czas przepływu wody, wiek hydrodynamiczny lub wiek wody mobilnej opuszczającej system, średni wiek wody;  $\tau_w$ )** zdefiniowany jest jako:

$$\tau_w = \frac{V_m}{Q}, \quad (1.9)$$

gdzie  $V_m$  jest objętością wody mobilnej w badanym systemie (lub w części systemu), przez który zachodzi przepływ  $Q$ . Angielskie terminy najczęściej stosowane w aktywnych systemach to *age of water*, *turnover time*, *timescale* i *mean residence time*.

Średni czas przepływu wody w strefie nasyconej można też wyrazić w następujący sposób:

$$\tau_w = \frac{x}{v_w}, \quad (1.10)$$

gdzie  $x$  jest drogą przepływu, a  $v_w$  jest **średnią prędkością rzeczywistą przepływu wody** zdefiniowaną przez prędkość filtracji ( $v_f$ ), wynikającą z prawa Darcy'ego:

$$v_w = \frac{v_f}{n_a} = \frac{ik}{n_a}, \quad (1.11)$$

gdzie  $n_a$  jest **porowatością aktywną** (tzn. porowatością, w której zachodzi przepływ, często nazywaną **porowatością efektywną**),  $i$  jest średnim gradientem hydraulicznym, a  $k$  jest współczynnikiem filtracji (wodoprzepuszczalności).

**Średni czas przepływu znacznika (średni wiek znacznika na wyjściu z systemu)** ( $\tau$ ) można zdefiniować dla rzeczywistej lub wymagowanej iniekcji impulsowej jako arytmetyczne uśrednienie czasów przepływu poszczególnych cząstek znacznika, reprezentowanych przez mierzone na wyjściu jego stężenia w funkcji czasu:

$$\tau_t = \frac{\int_0^{\infty} \tau C(\tau) d\tau}{\int_0^{\infty} C(\tau) d\tau}, \quad (1.12)$$

gdzie  $C(\tau)$  jest stężeniem znacznika na wypływie, wynikającym z iniekcji w strumieniu wody, wchodzącym do systemu (zazwyczaj jest to iniekcja impulsowa). W Aneksie II omówiono sposoby wyznaczania wieku dla przypadków dowolnej iniekcji znacznika na wejściu do systemu podziemnego, czyli na obszarze zasilania.

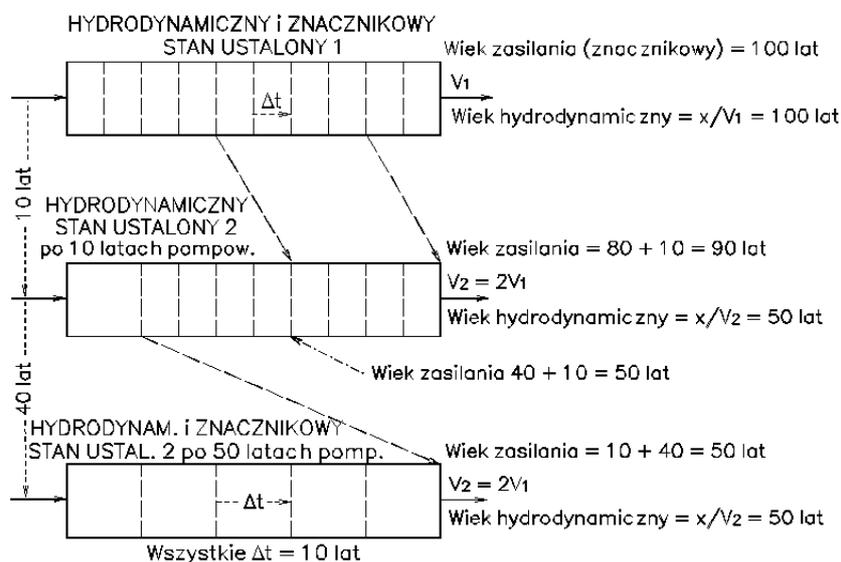
Określanie wieku byłoby bardzo proste, gdyby  $\tau_t$  i  $\tau_a$  zawsze były zgodne z wiekiem wody mobilnej ( $\tau_w$ ). Jednak nawet dla znaczników idealnych mogą występować omówione dalej różnice między  $\tau_t$  i  $\tau_w$  (lub między  $\tau_a$  i  $\tau_w$ ). Inne przyczyny dużych różnic, występujących w skałach o podwójnej lub potrójnej porowatości, omówiono w rozdz. 1.2.6.

**Wiek pozorny** (ang. *apparent age*) oznacza wiek znacznikowy systemu mobilnego lub stagnacyjnego w przypadkach wątpliwości co do zgodności z wiekiem wody.

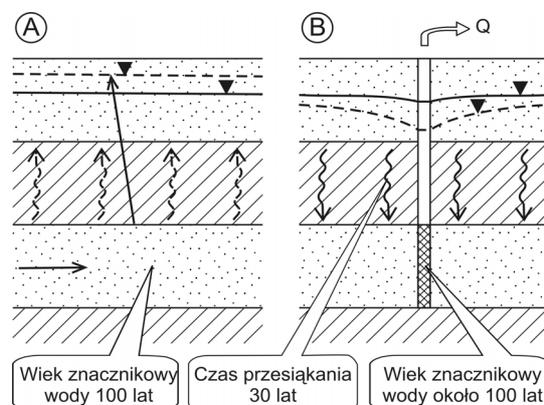
Wiele systemów wodonośnych znajduje się w *stanie nieustalonym*, wynikającym przede wszystkim ze zmian w wielkości eksploatacji. Szczególnie ostrożnie trzeba

stosować przybliżenia stanu ustalonego dla przepływów przez duże systemy wód podziemnych, zawierające wody zasilane w różnych okresach klimatycznych. W takich przypadkach może się zdarzyć, że system będący aktualnie w ustalonym stanie hydrodynamicznym niekoniecznie ma ustalony stan znacznikowy. Wiek hydrodynamiczny w takim systemie, zdefiniowany wzorem (1.9), różni się od wieku znacznika (wzór 1.8a), który w założeniu ma reprezentować czas, jaki upłynął od momentu zasilania danej porcji wody.

Na rysunku 1.7 pokazano schemat prostego przepływu poziomego przez warstwę wodonośną, przy upraszczającym założeniu braku dyfuzji i dyspersji (jest to tzw. model tłokowy diskutowany bliżej w Aneksie II.1.2). W stanach ustalonych wiek hydrodynamiczny równa się wiekowi wyznaczonemu metodami znacznikowymi (wiek znacznikowy), czyli wiekowi zasilania. Na rysunku jest to wiek wynoszący 100 lat w pierwotnym stanie (górna część rysunku). Wyobraźmy sobie, że zwiększamy prędkość przepływu wody w stosunku do pierwotnego stanu ustalonego o czynnik 2. Nowy hydrodynamiczny stan ustalony będzie osiągnięty w krótkim czasie, gdyż ciśnienie przenosi się stosunkowo szybko (np. po 10. latach – środkowa część rysunku). Ustalony wiek hydrodynamiczny będzie wynosił 50 lat, ale na wypływie będzie woda o wieku zasilania 90 lat (jest to rzeczywisty wiek wody, w założeniu wskazywany przez znacznik). W tym przykładzie, dopiero po upływie 50 lat ( $10 + 40 = 50$  lat), ustali się nowy stan znacznika, a wiek znacznikowy i hydrodynamiczny będą sobie równe (dolna część rysunku).



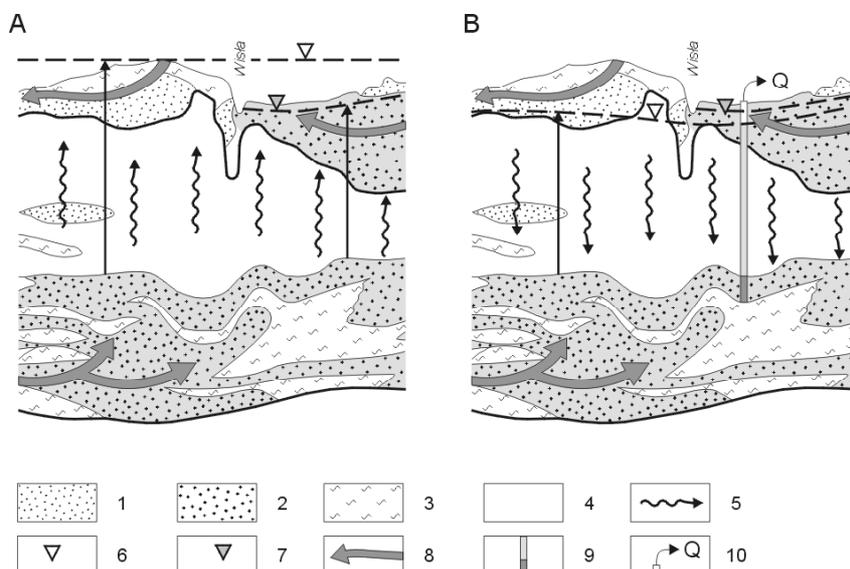
Rys. 1.7. Schemat przepływu jednowymiarowego, ilustrujący różnice pomiędzy wiekiem hydrodynamicznym a wiekiem znacznikowym (szersze objaśnienie w tekście)



Rys. 1.8. Przykład wód stosunkowo młodych drenowanych przez przesiąkanie (A). Wskutek intensywnej eksploatacji zmienia się kierunek przesiąkania (B), ale przez kilka dziesięcioleci wiek wody nie ulega zasadniczej zmianie, póki młodsza woda przesiąkająca z góry nie dotrze do warstwy wodonośnej

Łatwiejsze do zrozumienia powinny być dwa dalsze przykłady. Pierwszy pokazany i objaśniony na rysunku 1.8, przypuszczalnie odpowiada w przybliżeniu sytuacji niektórych studni w rejonie intensywnej eksploatacji wody z piasków bogucickich omawianych w rozdziale 2.1 i 2.10.

Drugi przykład pokazano na rysunku 1.9 i dotyczy on wód z piasków oligocenu w rejonie Warszawy (GZWP-215A), omawianych szerzej zwłaszcza w rozdz. 2.1.5 i 2.9. Wody te miały początkowo charakter artezyjski. Według Pazdry i Kozerskiego (1990) woda nawiercona z tych piasków w 1897 r. przy ul. Żąbkowskiej w Warszawie miała statyczne zwierciadło ok. 15 m ponad powierzchnią terenu. Obecnie wszystkie otwory w rejonie Warszawy wymagają pompowania wskutek silnego obniżenia się zwierciadła wody. Oznacza to, że ten obszar drenażu piasków oligocenu zamienił się obszar pośredniego zasilania przez przesiąkanie. W wyniku zmiany kierunku przesiąkania, woda w piaskach oligocenu tego rejonu, mająca wiek znacznikowy przekraczający 10 tys. lat (rozd. 2.1.5), będzie miała nawet wydłużający się wiek znacznikowy, aż starsza woda nie zostanie całkowicie wyparta z półprzepuszczalnych sedymentów przez przesiąkające w dół wody młodsze, jak to pokazano na rysunku 1.9. W tym całym okresie, modelowanie hydrodynamiczne może wskazywać na znacznie młodszy wiek, na przykład rzędu 1. tys. lat (Kazimierski i Macioszczyk, 1988). W takim przypadku uzyskanie zgodności metod znacznikowych i hydrodynamicznych może być trudne lub nawet niemożliwe, ze względu na trudności w rekonstrukcji stanów nieustalonych w całej przeszłości, obejmującej zakres obserwowanych wieków. W takich przypadkach metody znacznikowe po prostu dostarczają inny rodzaj informacji niż modelowanie hydrodynamiczne.



Rys. 1.9. Fragment przekroju przez centralną część niecki mazowieckiej (wg Kleczkowskiego i in., 1990) pomocny w zrozumieniu długiego wieku znacznikowego wód. W warunkach naturalnych wiek znaczników i wody w piaskach oligocenu przekraczał 10 tys. lat. Wskutek intensywnej eksploatacji nastąpiła zmiana warunków przepływu i wiek hydrodynamiczny mógł ulec znacznemu skróceniu, ale nawet w przypadku czasu przesiąkania, wynoszącym tylko ok. 500 lat, wiek znacznikowy w oligocenie nie skróci się, a nawet może ulec wydłużeniu, wskutek powrotu starszej wody:  
 1 – utwory słabo przepuszczalne, 2 – utwory dobrze przepuszczalne, 3 – utwory półprzepuszczalne, 4 – półprzepuszczalne utwory pliocenu przykrywające piaski oligocenu, 5 – kierunki przesiąkania, 6 – orientacyjny poziom ciśnienia wody w piaskach oligocenu przed eksploatacją (A) i w czasie eksploatacji (B), 7 – orientacyjny poziom ciśnienia wody w piaskach czwartorzędowych, 8 – główne kierunki przepływu w piaskach oligocenu, 9 i 10 – schematyczne zaznaczenie otworów i eksploatacji wody z piasków oligocenu

Takie trudności nie powinny występować, jeżeli eksploatacja nie powoduje istotnych zmian w kierunkach przepływu i przesiąkania. Na przykład w centralnej części utworów triasu północnego GZW (GZWP-327), metody znacznikowe wykazały obecność wody o wiekach przekraczających 10 tys. lat, co okazało się pomocne do sformułowania modelu koncepcyjnego, stanowiącego podstawę do numerycznego modelu hydrodynamicznego oraz lepszego rozpoznania badanego systemu (Kowalczyk, 2003).

### 1.2.6. Migracja znaczników w skałach szczelinowo-porowych i krasowych

Rola i znaczenie dyfuzji w migracji substancji rozpuszczonych w wodzie przez skały szczelinowe były wykazane teoretycznie i doświadczalnie przez wielu autorów (np. Freeze

i Cherry, 1979; Grisak i in., 1980; Bibby, 1981; Sudicky i Frind, 1982; Małoszewski i Zuber, 1985, 1993a). Wymiana dyfuzyjna między wodą mobilną w szczelinach i wodą stagnacyjną zawartą w mikroporach bloków skalnych (matrycy) zasadniczo wpływa na migrację znacznika. Znaczniki środowiskowe również podlegają dyfuzji, jak to pierwszy sugerował Foster (1975) i następnie potwierdzili inni autorzy (np. Neretnieks, 1981; Barker i Foster, 1981; Małoszewski i Zuber, 1984, 1985; Zuber i Motyka, 1992, 1994, Kendall i McDonnel, 1998; Hinsby i in., 2002; Bodin i in., 2003b; Katz i in. 2004; Cook i in., 2005).

Mimo istnienia wielu niezaprzeczalnych dowodów wpływu dyfuzji do stref stagnacyjnych na migrację znaczników, efekt ten jest niestety ciągle ignorowany przez niektórych autorów. Na przykład w podręczniku pod redakcją Cooka i Herczega (2000) jedynie w rozdziale 1. jest wzmianka o możliwości dyfuzji  $^{14}\text{C}$  do sąsiednich warstw. Brak jest jednak jakiegokolwiek wzmianki, że efekt ten dotyczy wszystkich znaczników, a także nawiązania do innych efektów dyfuzji (np. do matrycy), wpływających na migrację znaczników, chociaż aspekty hydrochemiczne migracji  $^{14}\text{C}$  dyskutowane są bardzo szczegółowo (Kalin, 2000). Podobnie Geyh (2000), omawiając metodę  $^{14}\text{C}$ , wymienia efekt fizyczny rozważony w jednej ze swoich poprzednich prac, tzn. rozcieńczenie znacznika w wyniku przesiąkania pionowego w dół przez warstwę izolującą, pomijając wszystkie inne efekty. Również w monografii Clarka i Fritza (1997) rozważono tylko problem dyfuzji molekularnej  $^{14}\text{C}$  do matrycy na podstawie pracy Małoszewskiego i Zuber (1991), a pominięto występowanie tego efektu w przypadku migracji wszystkich substancji. Takie pominięcia mogą być źródłem wielu nieporozumień.

Dla hydrogeologa istotne są zasoby dynamiczne (czyli wielkość przepływu wody) i zasoby statyczne (czyli objętość wody mogąca podlegać przepływowi wskutek różnicy ciśnień lub grawitacji). Jednak znaczniki występujące w postaci izotopów wbudowanych w cząsteczki wody lub jako atomy, jony oraz molekuly substancji rozpuszczonych w wodzie nie są idealnymi znacznikami wody mobilnej, gdyż ich migracja nie jest jednoznaczna z przepływem strumienia wody. Wymiana dyfuzyjna między wodą mobilną i wodą stagnacyjną powoduje powstanie różnic między czasem przepływu wody w strefie mobilnej a czasem przepływu znacznika, który przez jakiś czas przebywa w strefie stagnacyjnej. Prędkość przepływu wody w strefie mobilnej nie ulega zmianie, gdyż na miejsce oznakowanych molekuł wody, które weszły do strefy stagnacyjnej wskutek dyfuzji, pojawiają się nie oznakowane molekuly wody, które przeszły ze strefy stagnacyjnej do strefy mobilnej. Wskutek tego masa i strumień mobilnej wody nie ulegają zmianie, ale przepływ znacznika ulega opóźnieniu. Efekt ten jest niezwykle istotny, zwłaszcza dla skał o podwójnej lub potrójnej porowatości, gdzie woda stagnacyjna (lub prawie stagnacyjna) znajduje się zwłaszcza w mikroporach matrycy skalnej. Efekt ten występuje także w mniejszym stopniu wskutek wymiany dyfuzyjnej między wodą mobilną w strefach aktywnej wymiany i stagnacyjną (lub prawie stagnacyjną) wodą porową znajdującą się w sąsiednich utworach, słabo przepuszczalnych przewarstwieniach i kieszeniach sedymentacyjnych, prowadząc do zawyżonych wartości wieku wyznaczonego metodą znacznikową.

Rozważmy skałę o podwójnej porowatości, tzn. spękany górotwór, w którym ruch wody zachodzi w szczelinach, a bloki skalne charakteryzują się mikroporami z wodą stagnacyjną lub prawie stagnacyjną (*quasi-stagnacyjną*). Wielkość i szybkość procesu wymiany dyfuzyjnej zależy od parametrów szczelin (rozwartość szczelin, odległość między szczelinami i ich rozkład przestrzenny), parametrów matrycy (porowatość, współczynnik dyfuzji w porach zależny od wzajemnych relacji między wielkością molekuł znacznika i wielkością por) oraz współczynnika swobodnej dyfuzji danego znacznika w wodzie.

Równanie dyspersji nawet dla najprostszego modelu szczelin, tzn. równoległych szczelin o jednakowych odległościach i rozwartościach, połączonego z równaniem dyfuzji w matrycy daje skomplikowane rozwiązania (Sudicky i Frind, 1982; Małozzewski i Zuber, 1985, 1991).

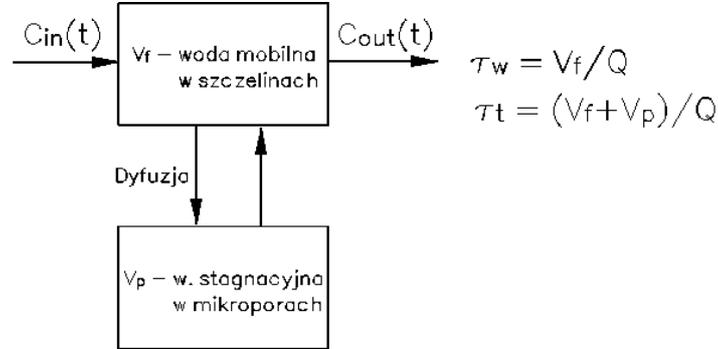
Jednak w wyjątkowych przypadkach eksperymentów ze znacznikami sztucznymi, zwłaszcza w skałach o małej porowatości matrycy, można efekt dyfuzji czasem zaniedbać (Aneks III). W innych przypadkach cały system szczelin często zastępuje się modelem jednej szczeliny o parametrach reprezentujących uśrednione wartości. Równoczesne stosowanie kilku znaczników o zróżnicowanych wartościach współczynników dyfuzji ułatwia uzyskanie jednoznacznych rozwiązań (Małozzewski i Zuber, 1985, 1990a, 1993a; Małozzewski i in., 1999). W małej skali (kilka do kilkudziesięciu metrów) i dla skał o małej gęstości szczelin (powiedzmy nie mniej niż kilka szczelin na 1 m<sup>2</sup>) nawet migrację znaczników środowiskowych trzeba opisywać modelami numerycznymi, np. Cook i in. (2005) do opisu profili pionowych różnych znaczników (<sup>3</sup>H, freony, <sup>14</sup>C i <sup>36</sup>Cl) zastosowali numeryczny program FRAC3DVS (Therrien i Sudicky, 1996). Również w przypadku konieczności uwzględnienia przepływu przez mikroporowate bloki (matrycę skalną) problem opisu migracji staje się bardzo skomplikowany (Mathias i in., 2005).

Przepływ znaczników środowiskowych jest zazwyczaj obserwowany w skali umożliwiającej zastosowanie bardzo prostych przybliżeń. Kilku autorów wykazało niezależnie, że średni czas przepływu znacznika zachowawczego jest taki, jak gdyby ruch znacznika zachodził w całej objętości wody, tzn. zarówno w systemie mobilnym, jak i w wodzie stagnacyjnej znajdującej się w mikroporach (Neretnieks, 1981; Małozzewski i Zuber, 1985; Golz i Roberts, 1987). Schematyczna prezentacja przepływu i istniejące proste zależności dla przepływów w dużej skali pokazane są na rysunku 1.10.

Średnie opóźnienie przepływu znacznika w stosunku do wody mobilnej można wyrazić współczynnikiem opóźnienia ( $R_p = v_w/v_t = \tau_t/\tau_w$ ), który zależy jedynie od stosunku objętości wody w całym systemie do objętości wody mobilnej (wzór 1.13) i jest podobny w skutkach do opóźnienia wynikającego z wymiany kationowej

$$R_p = \frac{V_p + V_m}{V_m} \quad (1.13)$$

gdzie  $V_p$  jest objętością wody stagnacyjnej znajdującą się w mikroporach,  $V_m$  jest objętością wody mobilnej, z założenia znajdującą się w systemie szczelin.



Rys. 1.10. Model komorowy pokazujący różnicę pomiędzy średnim czasem przepływu znacznika ( $\tau_t$ ) a średnim czasem przepływu wody mobilnej w szczelinach ( $\tau_w = V_f/Q$ , gdzie  $Q$  jest wydatkiem przepływu), wynikającą z wymiany dyfuzyjnej znacznika między wodą mobilną i stagnacyjną. Czas przepływu znacznika w założeniu wyznaczony jest z relacji między stężeniem wejściowym ( $C_{in}$ ) a wyjściowym ( $C_{out}$ ). Stosunek objętości wody w szczelinach i mikroporach reprezentowany jest w sposób względny przez stosunek współczynników szczelinowatości ( $n_f$ ) do mikroporowatości ( $n_p$ ), i wtedy  $t_w \cong t_t n_f / (n_p + n_f)$  (Małoszewski i Zuber, 1985). Sorpcja może być uwzględniona przez trzecią komorę połączoną z drugą (Małoszewski i Zuber, 1990a, 1991)

Objętości wody we wzorze (1.13) można wyrazić poprzez współczynniki porowatości i szczelinowatości:

$$R_p = \frac{(1 - n_f)n_p + n_f}{n_f} = \frac{n_p + n_f}{n_f - n_p} \cong \frac{n_p + n_f}{n_f} \cong \frac{n_p}{n_f}, \quad (1.13a)$$

gdzie  $n_p$  jest mikroporowatością bloków skalnych (matrycy) wyrażoną na jednostkę objętości bloku, a  $n_f$  jest współczynnikiem szczelinowatości (porowatością szczelinową), wyrażonym na jednostkę objętości całej skały.

W dobrym przybliżeniu można przyjąć  $n_f = n_a$  i wtedy, korzystając ze wzoru (1.11), otrzymuje się:

$$v_f = n_a v_f = n_f v_w = (n_p + n_f)v_t \cong n_p v_t = n_p \left( \frac{x}{\tau_t} \right), \quad (1.14)$$

gdzie  $n_p + n_f$  zazwyczaj może być zastąpione przez  $n_p$ , ponieważ prawie zawsze  $n_p \gg n_f$  (Motyka i Zuber, 1992).

Z równania (1.14) wynika wzór (1.15), wyrażający związek między prawem Darcy'ego i wiekiem znacznikowym (Zuber i Motyka, 1994):

$$k = \frac{(n_p + n_f)v_t}{i} \cong \frac{n_p v_t}{i} \cong \frac{n_p \left( \frac{x}{\tau_t} \right)}{i}, \quad (1.15)$$

gdzie  $k$  jest współczynnikiem wodoprzepuszczalności, a  $i$  średnim gradientem hydraulicznym na drodze  $x$ . Stosowalność i przydatność podanych wzorów do interpretacji hydrogeologicznej wieków znacznikowych ( $\tau_i$ ) określonych z użyciem znaczników środowiskowych została wykazana w kilku pracach (np. Zuber i Motyka, 1992, 1994, 1997, 1998; Zuber i Ciężkowski, 1997, 1999; Zuber i Michalczyk, 2001; Zuber i in., 1995, 2001a, 2004; Małoszewski i in., 1999, 2002; Katz i in. 2004). Inne możliwości interpretacji ilościowej, odnoszące się do znaczników środowiskowych, omówiono w rozdz. 2.1. W skałach okruchowych porowatość ziaren jest zanedbywalnie mała w porównaniu z porowatością aktywną, ale ze względu na powolny proces dyfuzji może ona mieć istotne znaczenie przy usuwaniu niektórych zanieczyszczeń (Adamczyk i Witczak, 1985; Wood i in., 1990).

Przy odpowiednio dużej skali przestrzennej wzory (1.13–1.15) stosuje się także do opisu migracji zanieczyszczeń, jak to np. wykazano dla węglanowych utworów triasu rejonu olkuskiego (Motyka i in., 1994).

Korzystając ze wzoru (1.15), można łatwo określać regionalną wartość  $k$ , znając średni czas przepływu znacznika  $\tau_i$  i gradient hydrauliczny  $i$  oraz mikroporowatość skały  $n_p$ , bez znajomości parametrów systemu szczelin, od których zależy  $k$ . I odwrotnie, znając średnią wartość  $k$ , można łatwo przewidzieć średni czas przepływu zanieczyszczenia. Praktyczne znaczenie tego wzoru wynika z nieprzewidywalnych trudności w bezpośrednich terenowych pomiarach wartości  $n_a$  i/lub  $n_f$ . Parametry te są praktycznie niemierzalne i pozostają zazwyczaj nieznanymi, a mikroporowatość jest łatwo mierzalna w laboratorium na próbkach skał pobranych w odkrywkach lub z rdzeni wiertniczych (np. Motyka i Zuber, 1992).

Dla zrozumienia przepływu substancji ulegających sorpcji lub wymianie izotopowej z fazą stałą, można do modelu pokazanego na rysunku 1.10 wprowadzić następną komorę reprezentującą pojemność sorpcyjną na powierzchni kontaktu woda–skała, która jest szczególnie duża w mikroporach i ma szczególne znaczenie przy stosowaniu metody  $^{14}\text{C}$  w skałach węglanowych (Małoszewski i Zuber, 1984, 1989, 1991). Wtedy istnieje trzeci zbiornik, którego objętość dla  $^{14}\text{C}$  może być bardzo duża, co prowadzi do zawyżonego wieku, jak to dyskutowane jest bardziej szczegółowo w rozdz. 2.1.3 i Aneksie I.3.

Przepływ substancji rozpuszczonych w wodzie jest znacznie bardziej skomplikowany w utworach krasowych, gdzie zawsze występuje potrójna porowatość (Motyka, 1998). W takich utworach całkowita porowatość ( $n$ ) może być wyrażona jako odpowiednia suma poszczególnych porowatości (Zuber i Motyka, 1997, 1998):

$$n = n_k + (1 - n_k)n_f + (1 - n_k - n_f)n_p, \quad (1.16)$$

gdzie  $n_k$  jest porowatością kawernistą. Zazwyczaj wielkości objęte nawiasami są bardzo bliskie jedności i wzór (1.16) przyjmuje uproszczoną postać:

$$n \cong n_k + n_f + n_p. \quad (1.16a)$$

Dla większości systemów krasowych woda zawarta w mikroporach zajmuje największą objętość, spełniając nierówność (Motyka, 1998; Zuber i Motyka, 1997, 1998):

$$n_p \gg n_k + n_f \quad (1.17)$$

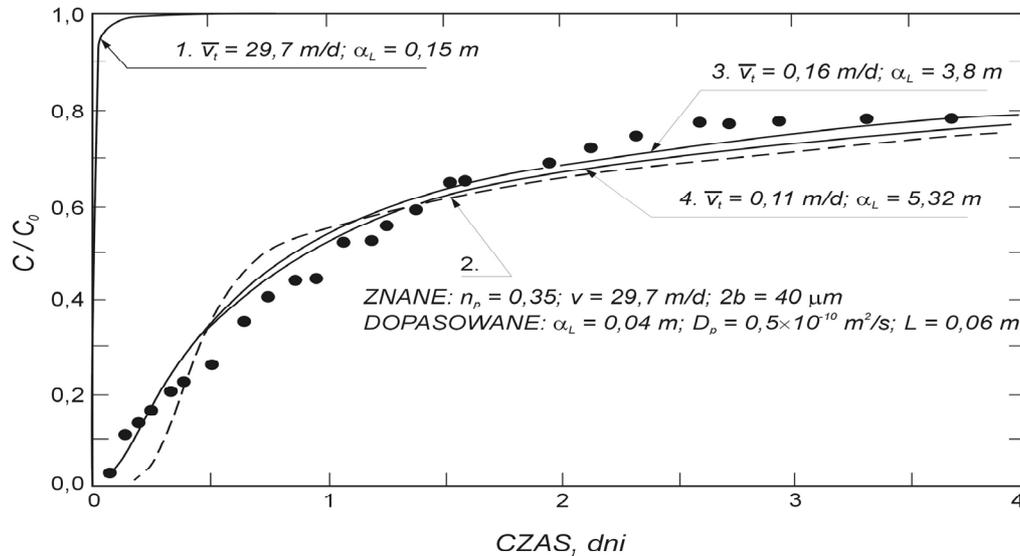
Rozwartość (średnice) kanałów krasowych jest jednak dużo większa niż rozwartość szczelin i w konsekwencji przepływ wody mobilnej przez takie kanały jest wielokrotnie szybszy niż przez szczeliny. W takich przypadkach opóźnienie przepływu znaczników sztucznych iniekowanych bezpośrednio w kanałach lub ponorach, wynikające z wymiany dyfuzyjnej między wodą w kanałach a wodą w szczelinach i mikroporach, jest zazwyczaj małe i może być pominięte. Z tego powodu istnienie połączeń krasowych między ponorami i źródłami jest zazwyczaj badane za pomocą znaczników sztucznych, a czas przepływu wody jest przyjmowany za równy czasowi przepływu znacznika ( $\tau_w = \tau_r$ ), określone np. za pomocą wzoru (1.12). Interpretacja wieku wody w systemie jest zazwyczaj uzyskiwana z pomiarów znaczników środowiska w czasie przepływu podstawowego i wtedy uzyskany wiek odnosi się jedynie do części systemu, w którym ten przepływ zachodzi. Stosuje się wtedy zależności od (1.13) do (1.15), jeżeli zachodzi nierówność (1.17).

Niektóre utwory krasowe charakteryzują się nieciągłymi formami krasowymi w sensie przepływu poziomego (pionowe formy krasowe w postaci niepołączonych wzajemnie lejów i kominów). W tych przypadkach wzór (1.15) jest szczególnie dobrym przybliżeniem dla określenia wartości  $k$  w skali regionalnej lub nawet skali całego systemu (Zuber i Motyka, 1997, 1998), gdyż wtedy  $REV$  obejmuje dużą część systemu.

Porowatość aktywna mylona jest niekiedy z **odsączalnością**, zdefiniowaną jako stosunek objętości wody uwalnianej z nasyconej skały pod wpływem siły ciężkości do objętości skały. Odsączalność może być mniejsza niż suma porowatości krasowej i szczelinowej, jeżeli nie wszystkie formy krasowe i szczeliny mają połączenia umożliwiające odpływ lub może być większa, jeżeli niektóre pory matrycy mają wymiary wystarczająco duże dla swobodnego odpływu części wody (Motyka, 1998; Zuber i Motyka 1997).

Odchyłki od podanych wzorów mogą wystąpić w dwóch przypadkach dla substancji nieulegających sorpcji. Pierwszy, jeżeli cząsteczki znacznika lub innej rozpuszczonej substancji są zbyt duże, aby mogły spenetrować całą przestrzeń zajmowaną przez mikropery matrycy (Motyka in., 1994). Drugi, gdy znacznik (substancja) ulega rozpadowi i szybciej ulegnie całkowitemu rozpadowi nim zdąży spenetrować całą przestrzeń między sąsiednimi szczelinami i powrócić do szczelin (Małoszewski i Zuber, 1984; Małoszewski, 1994; Zuber i Motyka, 1994). Oba wyniki prowadzą do zawyżonej wartości  $k$  określonej ze wzoru (1.12) w stosunku do  $k$  znanego, np. z próbnego pompowania, gdyż użyta we wzorze prawdziwa wartość  $n_p$  przekracza wartość faktycznie dostępną dla znacznika. Drugi z wymienionych efektów jest szczególnie istot-

ny w skałach o małej gęstości szczelin, przy odległościach szczelin dochodzących do 1 m lub więcej. Określenie wartości liczbowych poprawek dla tych procesów jest praktycznie niemożliwe i z tego względu są one zazwyczaj pomijane w obliczeniach, ale ich istnienie nie powinno być ignorowane.



Rys. 1.11. Przepływ znacznika ( $\text{Cl}^-$ ) przez blok spękaną skałę o dużej porowatości, dla iniekcji opisanej funkcją skokową ( $C/C_0$  zmienione nagle od zera do 1; dane doświadczalne oraz krzywe 1 i 2 wg Grisaka i in., 1980; krzywe 3 i 4 wg Małozewski i Zuber, 1984).  
 1 – przejście znacznika obliczone wzorem (1.18) dla znanego  $v_w$  i po założeniu braku dyfuzji;  
 2 – przejście znacznika dopasowane rozwiązaniem numerycznym uwzględniającym dyfuzję;  
 3 – przejście znacznika obliczone ze wzoru (1.18) z użyciem średniej prędkości znacznika według wzoru (1.19) i po dopasowaniu jedynie  $\alpha_L$ ; 4 – przykład przejścia znacznika obliczonego ze wzoru (1.18) po dopasowaniu  $v$  i  $\alpha_L$  (przy dużej dyspersji różne pary  $v$  i  $\alpha_L$  dają takie same krzywe)

Dla łatwiejszego zrozumienia roli dyfuzji, a także dla wykazania pewnych trudności w dobieraniu odpowiednich modeli matematycznych procesu migracji, omówiono rezultaty eksperymentu Grisaka i in. (1980), uzupełnione rozwiązaniami Małozewskiego i Zuber (1984). W eksperymencie tym nienaruszony blok spękaną gliny zwalowej o długości 0,76 m i średnicy 0,65 m był umieszczony w cylindrycznym zbiorniku. Siatka spękań miała charakter ortogonalny, a szczeliny miały przebieg pionowy, zgodny z osią cylindra. Po uzyskaniu pełnego nasycenia wodą i ustalonego wydatku przepływu zaczęto dodawać  $\text{Cl}^-$  o stałym stężeniu (iniekcja opisana funkcją skokową). Na rysunku 1.11 rezultaty pomiaru stężenia znacznika pokazano jako punkty, krzywa 1 reprezentuje krzywą przejścia znacznika oczekiwaną w przypadku braku dyfuzji (np. w przypadku  $n_p = 0$ ) wyrażoną przez jednowymiarowe rozwiązanie

równania dyspersji (wzór 1.18), przy czym  $v$  określa zarówno prędkość przepływu wody, jak i idealnego znacznika:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{x-vt}{\sqrt{(4Dt)}} \right] + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{xv}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[ \frac{x+vt}{\sqrt{(4Dt)}} \right], \quad (1.18)$$

gdzie  $C_0$  jest stałym stężeniem na wejściu do modelu ( $x = 0$ ), które pojawiło się w chwili  $t = 0$ ,  $C$  jest stężeniem znacznika w wodzie wypływającej z modelu,  $x$  jest długością modelu, a  $D$  jest współczynnikiem dyspersji hydrodynamicznej.

Krzywa 2 pokazuje rozwiązanie numeryczne równania migracji uwzględniające wymianę dyfuzyjną z matrycą dla następujących znanych parametrów: prędkość rzeczywista przepływu wody  $v_w = 29,7$  m/d, rozwartość szczelin  $2b = 40$   $\mu\text{m}$  i porowatość matrycy  $n_p = 0,35$ . Dopasowanymi parametrami były: stała dyspersji ( $\alpha_L = 0,04$  cm), współczynnik dyfuzji molekularnej w matrycy ( $D_p = 0,5 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s) i odległość szczelin ( $L = 6$  cm).

Zgodnie ze wzorem (1.13a) średnie opóźnienie przepływu znacznika wynosi:

$$R_p = \frac{n_p + n_f}{n_f} = 1 + n_p \frac{L}{4b} = 1 + 0,35 \frac{6}{80 \cdot 10^{-6}} = 264, \quad (1.19)$$

gdzie  $4b/L = n_f$  jest współczynnikiem porowatości szczelinowej dla systemu ortogonalnych szczelin (dla systemu równoległych szczelin  $n_f = 2b/L$ ).

Krzywa 3 na rysunku 1.11 reprezentuje również równanie (1.18), ale zamiast prędkości wody mobilnej ( $v_w$ ), do równania podstawiona jest prędkość znacznika ( $v_t$ ), wynosząca:

$$v_t = \frac{v_w}{R_p} = \frac{29,7}{264} = 0,112 \text{ m/d}, \quad (1.20)$$

a wartość podłużnego współczynnika  $D$  wynika głównie z istnienia poprzecznej wymiany dyfuzyjnej, prowadzącej do „rozmycia” krzywej przejścia.

Z opisanego eksperymentu i rezultatów obliczeń, prezentowanych na rys. 1.11, można wyciągnąć kilka ważnych wniosków:

(1) Nawet w krótkotrwałych eksperymentach znacznikowych, przeprowadzonych w małej skali, dyfuzyjna wymiana znacznika między wodą mobilną w szczelinach i wodą stagnacyjną w matrycy skalnej może zasadniczo wpływać na proces migracji. W rozpatrywanym przypadku, interpretując prędkość przepływu wody z krzywej przejścia znacznika za pomocą zwykłego modelu dyspersyjnego (tzn. bez członu uwzględniającego dyfuzję, krzywa 3), otrzyma się błędną prędkość wody, mniejszą od rzeczywistej prędkości wody w szczelinach o czynnik bliski 300 razy. Jednak zwykły model dyspersyjny umożliwi wyznaczenie bezpośrednio średniej prędkości przepływu zanieczyszczenia.

(2) W przypadku zastosowania zwykłego modelu dyspersyjnego, stała dyspersji ( $\alpha_L$ ) będzie wartością pozorną, znacznie większą niż czysta stała dyspersji hydrodynamicznej (w tym eksperymencie jest to 5,32 m, zamiast 0,04 m), gdyż w tej wartości pozornej w sposób dominujący przejawia się wpływ dyfuzji.

(3) Praktycznie równie dobre dopasowanie zupełnie różnych modeli (krzywe 2 i 3) do danych doświadczalnych pokazuje, że dobre dopasowanie, chociaż jest warunkiem koniecznym, nie jest warunkiem dostatecznym do uznania modelu za reprezentatywny, tzn. opisującym w sposób zadowalający badany system.

(4) Praktycznie równie dobre dopasowanie tego samego typu modelu, ale o różnych wartościach parametrów (krzywe 3 i 4), pokazuje, że w przypadku silnej dyspersji uzyskanie jednoznacznego rozwiązania odwrotnego (tzn. wyznaczenie parametrów systemu z danych doświadczalnych) nie jest możliwe (szczegółowe omówienie podał Kreft, 1983).

(5) Jedynie model uwzględniający istnienie mikroporowatej matrycy i wymiany dyfuzyjnej jest odpowiednim modelem opisującym dominujące efekty fizyczne, zachodzące przy przepływie znacznika (lub zanieczyszczenia) przez badany system. Jednak, przeprowadzając eksperyment znacznikowy, mający na celu tylko znalezienie średniej prędkości znacznika i pozornej stałej dyspersji, przydatnych do prognozowania migracji zanieczyszczenia, można posłużyć się zwykłym modelem dyspersyjnym. Taka możliwość została udowodniona po raz pierwszy przez Małoszewskiego i Zuber (1984, 1985), przez porównanie obliczeń wykonanych dla zwykłego modelu dyspersyjnego i modelu uwzględniającego dyfuzję (ang. PFDM – *parallel fracture dispersion model*, dyspersyjny model z dyfuzją z równoległych szczelin). Ostatnio Sánchez-Vila i Carrera (2004), rozpatrując momenty rozkładów teoretycznych dla krzywych przejścia znacznika, potwierdzili brak możliwości rozróżnienia dyspersji wynikającej z dyfuzji do mikropor od dyspersji hydrodynamicznej, wynikającej z przepływu w systemie szczelin. Trudność występuje w przypadku pomiaru znacznikowego z zastosowaniem znaczników o zbliżonych wartościach współczynnika dyfuzji. Niestety w poradniku Małeckiego i in. (2006) pominięto dyskusję nt. zależności współczynników dyspersji (lub stałych dyspersji) od stosowanego modelu (np. biorącego pod uwagę dyfuzję do stref z wodą stagnacyjną lub nie). Podobnie w eksperymentach terenowych ze znacznikami sztucznymi lub modelując migrację zanieczyszczenia stałe dyspersji będą zależały od wahań zwierciadła wody lub oddziaływań znacznika ze skałą, jeżeli model ich nie uwzględnia.

Więcej przykładów obliczeniowych i praktycznych, dokumentujących wspomniane w punkcie 5. sposób interpretacji, polegający na stosowaniu równania dyspersji bez uwzględniania dyfuzji do wody stagnacyjnej w mikroporach, ale dla prędkości znacznika (zanieczyszczenia) takiej, jaka byłaby podczas przepływu przez całkowitą porowatość (tzn. aktywną plus stagnacyjną), można znaleźć w kilku pracach (Małoszewski i Zuber, 1985, 1993b, Zuber i Motyka, 1994; Małoszewski,

1994; Zuber i Michalczyk, 2001; Zuber i Ciężkowski, 1997; Zuber i in., 1995, 2001a, 2004; Małoszewski i in., 1999, 2002).

Na tej zasadzie oparte jest zastosowanie modeli komorowych, opisanych w Aneksie II, do interpretacji znaczników środowiskowych w skałach szczelinowych. Trzeba jednak pamiętać, że w takich przypadkach ani otrzymany rozkład, ani średni wiek nie są wartościami reprezentującymi wodę mobilną w skale szczelinowej. Uzyskane parametry reprezentują znacznik, który wędruje zarówno z wodą mobilną, jak i przez wodę stagnacyjną. Ta migracja znacznika jest  $R_p$  razy wolniejsza (a wiek  $R_p$  razy większy) niż przepływ wody mobilnej.

Wymienione uproszczenia można stosować do interpretacji zarówno znaczników sztucznych, jak i środowiskowych, pamiętając jednak, że naturalne niejednorodności nie zawsze podlegają tym przybliżeniom. Przepływy uprzywilejowane wzdłuż niektórych szczelin mogą być zwłaszcza widoczne na małych odległościach. Na przykład przy infiltracji pionowej przez spękane gliny zwałowe zdarza się, że niżej zalegające piaski mają młodszą wodę niż ta zawarta w glinach. Ta młodszą wodę została dostarczona przez niektóre uprzywilejowane szczeliny, podczas gdy woda zawarta w pozostałych szczelinach i porach gliny porusza się wolniej i reprezentuje starszy wiek (Hinsby i in., 2002). Smith i in. (1970) pokazali istnienie uprzywilejowanych dróg przepływu wody infiltrującej w spękane margle. Czytelnik zainteresowany bliżej problematyką teoretyczną przepływów przez skały szczelinowe może skorzystać z prac zawartych w specjalnym tomie *Journal of Hydrology* (Vol. 294, 2004).

W dalszych częściach niniejszego poradnika odróżnianie wieku hydrodynamicznego od znacznikowego będzie podawane jedynie w przypadkach istotnych. Zgodnie z treścią niniejszego rozdziału należy pamiętać, że nawet w obliczaniu wieku hydrodynamicznego z prawa Darcy'ego lub stosując modele numeryczne, po podstawieniu współczynnika porowatości całkowitej, zamiast poprawnej wartości współczynnika porowatości aktywnej, otrzymuje się wiek wody równoważny poprawnie wyznaczonemu wiekowi znacznikowemu. Ten wiek różni się jednak będzie od wieku hydrodynamicznego, czyli wieku wody mobilnej. Zamiast pojęciem wieku można posługiwać się pojęciami prędkości wody mobilnej i znacznika.

Podsumowując, przy prowadzeniu interpretacji badań znacznikowych lub dokonywaniu obliczeń hydrodynamicznych, zwłaszcza dla skał szczelinowatych, należy zachować ostrożność w stosowaniu posiadanych wartości współczynnika porowatości. Zrozumienie różnicy między porowatością aktywną a porowatością efektywną dla przepływu substancji rozpuszczonych w wodzie (i dla molekuł wody) jest istotne dla właściwego prognozowania migracji zanieczyszczeń. Porowatość efektywna dla procesu migracji jest zazwyczaj równa całkowitej porowatości otwartej.

### 1.3. Znaczniki środowiskowe w badaniach wód podziemnych

Znaczniki środowiskowe są przydatne lub nawet nieodzowne w badaniach zarówno całych systemów wód podziemnych, jak i poszczególnych ujęć. Typowe zastosowania znaczników środowiskowych to:

- określanie genezy wód podziemnych i ich składników chemicznych;
- określanie tzw. wieku wód, tzn. okresu między kontaktem z atmosferą (moment zasilania) i poborem próby wody do analizy, w tym identyfikację wód zasilanych w różnych okresach klimatycznych;
- określanie naturalnej odporności wód na zanieczyszczenia antropogeniczne;
- określanie połączeń hydraulicznych, w tym określanie proporcji mieszania się różnych typów genetycznych wód, także infiltrujących wód powierzchniowych i podziemnych oraz różnych wiekowo wód;
- określanie wysokości położenia obszarów zasilania, co często umożliwia zidentyfikowanie obszaru zasilania;
- określanie optymalnej częstotliwości monitorowania w zależności od wieku wód;
- formułowanie i weryfikacja modeli koncepcyjnych systemów wód podziemnych;
- kalibracja i/lub walidacja modeli numerycznych przepływu wody, a zwłaszcza modeli migracji zanieczyszczeń.

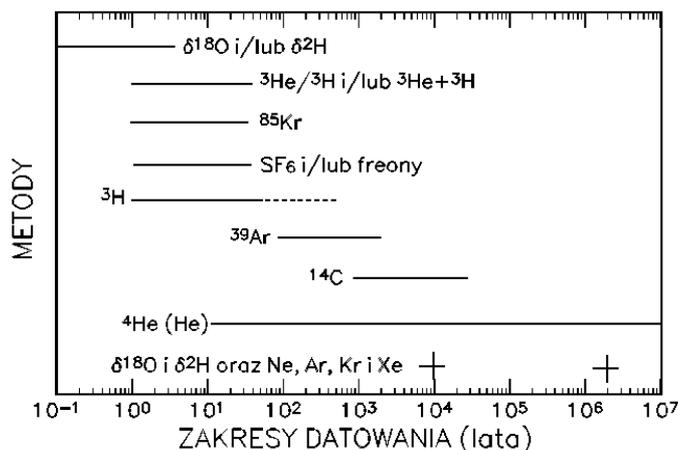
W badaniach pochodzenia i wieku wód najczęściej stosuje się analizy stosunków izotopów trwałych tlenu i wodoru w cząsteczkach wody (tzn. stosunki  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  i  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ), stężeń trytu (tzn. zawartości  $^3\text{H}$  w cząsteczkach  $\text{H}_2\text{O}$ ) i zawartości radiowęglu ( $^{14}\text{C}$ ) w rozpuszczonych węglanach. Tryt ma półokres rozpadu promieniotwórczego wynoszący 12,32 lat, a radiowęgiel ma półokres rozpadu wynoszący 5730 lat. Pomocniczo mierzy się także stosunek  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ .

Inne znaczniki promieniotwórcze niż tryt i radiowęgiel stosowane są do określania wieku wód tylko w wyjątkowych przypadkach. Są to  $^{85}\text{Kr}$  (o półokresie rozpadu  $t_{1/2} = 10,76$  lat),  $^{39}\text{Ar}$  ( $t_{1/2} = 269$  lat),  $^{36}\text{Cl}$  ( $t_{1/2} = 3,01 \cdot 10^5$  lat) i  $^{81}\text{Kr}$  ( $t_{1/2} = 2,1 \cdot 10^5$  lat) oraz stosunek  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Częściej stosowane są badania niektórych izotopów trwałych do określania pochodzenia składników chemicznych wody, jak np. izotopy boru, litu, azotu (do określania pochodzenia azotanów), siarki (głównie do określania pochodzenia siarczanów), chloru i strontu.

W badaniach wód różnego wieku i genezy coraz częściej wykorzystuje się pomiary stężeń gazów szlachetnych (He, Ne, Ar, Kr i Xe), a często także ich składów izotopowych. Wiek wód współczesnych może być określany pomiarami stężeń takich związków śladowych, jak freony (F-11, F-12 i F-113), a także sześćiofluorek siarki ( $\text{SF}_6$ ), których stężenia w atmosferze narosły w wyniku działalności ludzkiej i przenoszą się do wód podziemnych wskutek rozpuszczania się na zwierciadle wody.

Tabela 1.1. Najczęściej stosowane w hydrogeologii znaczniki środowiskowe

Znacznik	Charakterystyka	Zastosowania	Rozdział
Izotopy promieniotwórcze			
<sup>3</sup> H	$t_{1/2} = 12,32$ lat Wytwarzany naturalnie w atmosferze, duży impuls z wybuchów termojądrowych	identyfikacja wód zasilanych po 1952 r., datowanie młodych wód, mieszanie się różnych typów wód	I.3.2, 2.1.2, I.2, II.2.2.1
<sup>14</sup> C	$t_{1/2} = 5730$ lat	datowanie wód zwykle w zakresie 2–30 tys. lat, mieszanie się różnych wód	I.3.4; 2.1.3, I.3
<sup>222</sup> Rn	$t_{1/2} = 3,824$ dnia	oddziaływanie woda–skała, identyfikacja dopływów wód podziemnych do powierzchniowych	I.6.6
<sup>85</sup> Kr	$t_{1/2} = 10,76$ lat	identyfikacja wód zasilanych po 1957 r., datowanie młodych wód	I.6.1, II.2.2.3
<sup>39</sup> Ar	$t_{1/2} = 269$ lat	datowanie wód w zakresie $10^2$ – $10^3$ lat	I.6.1
<sup>81</sup> Kr	$t_{1/2} = 2,1 \cdot 10^5$ lat	datowanie bardzo starych wód	I.6.1
Izotopy trwałe			
<sup>2</sup> H, <sup>18</sup> O (w H <sub>2</sub> O)	Zróznicowania wskutek przemian fazowych i transportu wody w atmosferze	identyfikacja pochodzenia wód, mieszanie różnych typów wód	I.3.1, I.1, II.2.2.5
<sup>3</sup> He	Produkt rozpadu <sup>3</sup> H, składnik płaszcza Ziemi	datowanie wód metodą <sup>3</sup> H/ <sup>3</sup> He lub <sup>3</sup> H + <sup>3</sup> He	I.2, II.2.2.2
<sup>4</sup> He	Produkt rozpadu naturalnych szeregów promieniotwórczych	półościowe datowanie wód w bardzo szerokim zakresie	I.3.8, 2.1.5, I.4
<sup>13</sup> C	Zróznicowania wskutek reakcji chemicznych i biochemicznych	głównie pomocniczo w interpretacji <sup>14</sup> C	I.3, I.6.3
<sup>34</sup> S, <sup>18</sup> O (w SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Zróznicowania wskutek reakcji chemicznych i biochemicznych	pochodzenie siarczanów w wodach	I.6.5
<sup>15</sup> N, <sup>18</sup> O (w NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Zróznicowania wskutek reakcji chemicznych i biochemicznych	identyfikacja źródeł azotanów	I.6.4
Substancje śladowe			
Ne, Ar, Kr, Xe,	Atmosferyczne gazy szlachetne	określanie temperatury zasilania, identyfikacja paleoinfiltracji	I.3.6, 2.1.5, I.5
SF <sub>6</sub> i Freony (F-11, F-12, F-113)	Atmosferyczne gazy śladowe pochodzenia antropogenicznego	datowanie młodych wód	I.3.3, 2.1.2, I.6.2, II.2.2.6



Rys. 1.12. Przybliżone zakresy datowania wód dla najczęściej stosowanych metod. Zmiany sezonowe  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  są wykorzystywane w badaniach małych zlewni dla datowań odpływu wód o wieku do ok. 2–4 lat, a zmiany wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  oraz stężeń gazów szlachetnych w dużych systemach umożliwiają określenie granicy między okresami klimatycznymi (jest to datowanie pośrednie)

Wybór metod znacznikowych i sposobów ich realizacji (tzn. wyboru miejsc poboru i częstotliwości poboru próbek) zależy od celu badań, warunków technicznych, a czasem także środków finansowych. Znaczniki środowiskowe, stosowane w badaniach genezy i wieku wód podziemnych, zestawiono w tabeli 1.1, a orientacyjne zakresy datowania wód poszczególnymi metodami pokazane są na rys. 1.12, po założeniu braku istotnego zróżnicowania czasów przepływu poszczególnych strug wody (tzn. w przypadku braku dyspersji lub możliwości jej zaniedbania). Najczęściej stosowane znaczniki środowiskowe omówiono skrótowo w rozdziałach od 1.3.1 do 1.3.6.

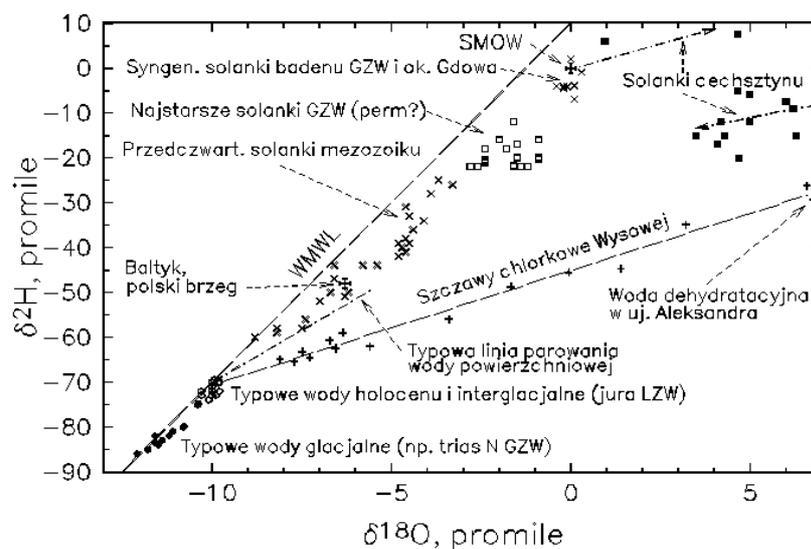
### 1.3.1. Izotopy trwale tlenu i wodoru

Stosunki izotopów trwałych tlenu i wodoru w cząsteczkach wody wyrażane są jako względne odchyłki od wzorca o składzie izotopowym zbliżonym do składu wody oceanicznej i podawane w ‰, odpowiednio jako  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ . Ich wartości zależne są przede wszystkim od przemian fazowych wody w atmosferycznej części obiegu wody w przyrodzie. Wybrane przykłady składu izotopowego typowych wód obserwowane na obszarze Polski pokazano na rysunku 1.13, ilustrując w sposób przybliżony możliwości określania genezy wód według ich składów izotopowych (szczegółowe omówienie metod określania genezy podano w rozdz. 2.9).

(a) Zachowane wody oceaniczne zawarte w osadach badenu w rejonie GZW i k. Gdowa mają wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  bliskie 0 ‰. Te morskie wody są przetworzone chemicznie, głównie wskutek redukcji siarczanów i często wzbogacone są

w chlorki w wyniku ultrafiltracji związanej z kompaktacją osadów ilastych i/lub ługowania soli.

(b) Cechsztyńskie ługi syngenetyczne zachowane w wysadach solnych mają składy izotopowe zmienione w wyniku przemian zachodzących w procesie parowania wody oceanicznej, jak to obrazują kierunki strzałek na rys. 1.13. Większość zachowanych ługów ma składy izotopowe odpowiadające końcowym etapom parowania wody oceanicznej.



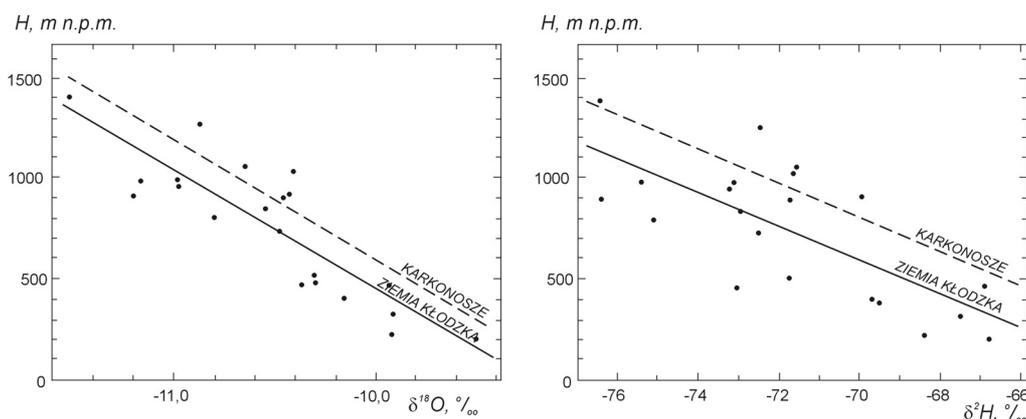
Rys. 1.13. Wybrane przykłady składów izotopowych wód podziemnych obszaru Polski. WMWL oznacza światową linię opadów ( $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$ ); istnieją jednak obszary o nieco innych liniach opadów, np. w rejonie Morza Śródziemnego, gdzie wyraz wolny w równaniu prostej wynosi 22‰

(c) Wody Bałtyku są wynikiem mieszania się w różnym stopniu wód rzecznych z dopływającymi wodami otwartego oceanu. Na rysunku 1.13 pokazano przykład składu izotopowego Bałtyku w rejonie środkowym polskiego wybrzeża.

(d) Przez wody współczesne rozumie się zazwyczaj wody zawierające mierzalne stężenia trytu i/lub zanieczyszczenia chemiczne ery przemysłowej. Takie wody na obszarze Polski mają składy izotopowe w dobrym przybliżeniu zgodne z wieloletnimi średnimi wartościami opadów w danym rejonie i zawierają się w granicach od ok.  $-9,3\text{‰}$  do ok.  $-10,5\text{‰}$  dla  $\delta^{18}\text{O}$  oraz od ok.  $-63\text{‰}$  do ok.  $-75\text{‰}$  dla  $\delta^2\text{H}$ , w zależności od rejonu kraju i wysokości położenia nad poziomem morza. Parujące wody powierzchniowe zmieniają swój skład wzdłuż linii pokazanej na rysunku 1.13 jako typowa linia parowania. Rzeki, prowadzące wody z obszarów górskich lub innych rejonów geograficznych, mają średnie wartości składów izotopowych odmienne od lokalnych wód infiltracyjnych w dol-

nych rejonach swoich biegów. Na rysunku 1.14 pokazany jest przykład efektu wysokościowego w Sudetach, który posłużył do identyfikacji obszarów zasilania wielu wód mineralnych i termalnych tego rejonu (p. rozdz. 2.3).

(e) Wody infiltracji holoceniowej z ery przedbombowej mają skład izotopowy zazwyczaj prawie identyczny z wodami współczesnymi, ale odróżniane są od wód współczesnych kompletnym brakiem trytu i/lub innych śladów zanieczyszczeń charakterystycznych dla ery przemysłowej.



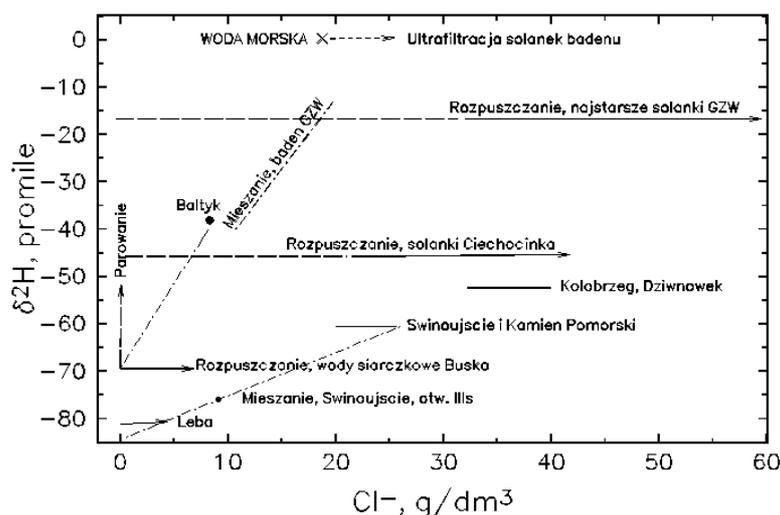
Rys. 1.14. Zależności składów izotopowych współczesnych wód podziemnych Sudetów od wysokości miejsca położenia ich obszaru zasilania pokazujące tzw. efekt wysokościowy i tzw. efekt kontynentalny, tzn. bardziej ujemne wartości  $\delta$  dla większej odległości od oceanu

(f) Wody współczesnej ingresji morskiej Bałtyku mają skład izotopowy pośredni między składem Bałtyku i lokalnej wody infiltracyjnej, w zależności od proporcji obu składników. Według danych pokazanych na rysunku 1.13 widoczne jest, że mieszanie się wód współczesnych z wodami Bałtyku może być trudne do odróżnienia od mieszania się z innymi zasolonymi wodami jedynie na podstawie składów izotopowych.

(g) Wody zasilane w klimacie zimniejszym niż klimat holocenu, najczęściej pod koniec ostatniego zlodowacenia, mają wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  wyraźnie bardziej ujemne niż lokalne wody infiltracji współczesnej, odpowiednio o ok. 1–3‰ i ok. 5–15‰. Obecność wód tego typu została stwierdzona w różnych rejonach Polski (np. trias północnego GZW, wapienie malmu rejonu Krakowa i wody mineralne Krakowa-Matecznego, niektóre rejony kredy gdańskiej (w tym wody Helu), wody termalne Cieplic Śląskich Zdroju i wiele innych. Wody tego typu nazywane są w dalszych częściach poradnika wodami wieku glacialnego (bliższe omówienie zawarto w rozdz. 2.9 i Aneksie I.1). Literatura światowa i wielu polskich autorów stosuje skrótowy termin wody glacialne (ang. *glacial waters*). Ten prosty i wygodny termin jest również stosowany w niektórych miejscach niniejszego poradnika, zwłaszcza na wielu rysunkach.

(h) Wody zasilane w interglacjalach powinny mieć składy izotopowe zbliżone do wód holocenu, ale ich odróżnienie jest możliwe, jeżeli znajdują się poniżej wód glacialnych i/lub znaczniki wieku pokazują ich wiek znacznie przekraczający wiek holocenu. Przeważnie są to wody ostatniego interglacjału, reprezentowane np. przez płytkie wody siarczkowe Buska Zdroju oraz wody albu, jury i stropowych warstw karbonu centralnego rejonu LZW.

Wspomniane płytkie wody mineralne Buska są dobrym przykładem zawodności metod konwencjonalnych, gdyż według obserwacji zmian zwierciadła wody i danych chemicznych uważano je wcześniej za mieszaninę wody infiltracyjnej i reliktovej wody morskiej. Badania izotopowe pokazały, że słodkie współczesne wody infiltracji lokalnej unoszą się na zasolonych znacznie starszych wodach dopływających do obszaru uzdrowiska, mieszając się z nimi jedynie w najpłytszych ujęciach w przypadku nadmiernej eksploatacji.



Rys. 1.15. Wybrane przykłady z obszaru Polski pokazujące schematycznie możliwości identyfikacji zasolenia wód podziemnych (linie reprezentują orientacyjne położenia punktów i zakresy zasolenia).

Silne zmiany zasolenia bez zmiany składu izotopowego wody świadczą o pochodzeniu zasolenia z ługowania lub ultrafiltracji, w tym drugim przypadku dla początkowej wody już silnie zasolonej

(i) Wody zasilane w klimatach cieplejszych niż klimat holocenu mają składy izotopowe wyraźnie mniej ujemne niż wody infiltracji holocenu, ale na diagramach  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$  są one nieco odsunięte w prawo od współczesnej światowej linii opadów (WMWL). Do jednoznacznej identyfikacji takich wód konieczne jest wykorzystanie danych hydrochemicznych i innych znaczników, gdyż podobne składy izotopowe mogą mieć wody będące rezultatem mieszania się różnych wód infiltracyjnych z sedimentacyjną wodą morską. Składy izotopowe większości wód zawartych w utworach mezozo-

iku Polski centralnej i północno-zachodniej, pochodzą przede wszystkim z zasilania w okresie trzeciorzędu, a ich duże zasolenie jest związane z ługowaniem struktur solnych cechsztynu (np. solanki Ciechocinka, Kołobrzegu i Świnoujścia – rys. 1.15). W otworze IIIs w Świnoujściu znajduje się woda będąca przypuszczalnie rezultatem zmieszania się silnie zasolonej wody przedplejstocenijskiej ze słodką wodą wieku glacialnego.

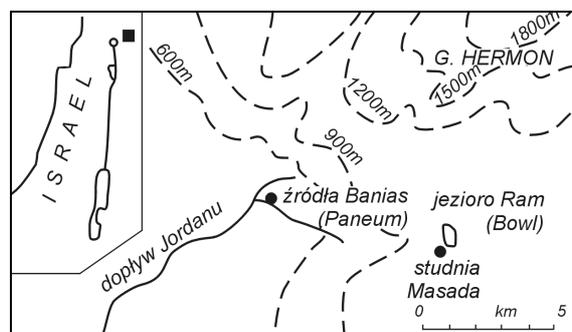
(j) Najgłębsze solanki i najbardziej rozpowszechnione solanki karbonu i starszych utworów GZW (także solanka z Ustronia Śląskiego), pochodzą z zasilania w bardzo gorącym klimacie (przypuszczalnie w permie, kiedy klimat był gorący z okresowymi obfitymi opadami), sądząc ze znanej zależności wartości  $\delta^2\text{H}$  opadów od temperatury powietrza na powierzchni Ziemi. Zasolenie tych wód jest związane z ługowaniem produktów wietrzenia skał, na co wskazuje linia pozioma na rysunku 1.15. Bardzo silne zasolenia są przypuszczalnie wynikiem wzbogacenia w wyniku długotrwałych procesów ultrafiltracji, gdyż obserwowany skład izotopowy tych wód wyklucza wzbogacenie w wyniku parowania (p. Aneks I.1.5).

(k) Wody dehydratacyjne, uwalniane z minerałów ilastych w procesach diagenety lub metamorfizmu, mają najczęściej wartości  $\delta^{18}\text{O}$ , wynoszące od ok. +5,5‰ do ok. +6,5‰ i  $\delta^2\text{H}$  od ok. -30‰ do ok. -20‰. Takie wody występują w Karpatach fliszowych (Aleksandra w Wysowej, okresowo Magdalena w Szczawnicy oraz niektóre ujęcia w Szczawie, Rabce Zdroju i Soli). Przypuszczalnie stanowią one także istotny składnik wielu wód związanych ze złożami ropy naftowej i gazu rejonu Karpat. W sprzyjających warunkach tektonicznych wody tego typu wędrują ku powierzchni, gdzie spotykają się z lokalnymi wodami infiltracyjnymi, dając typowe linie mieszania się tych dwóch typów wód (na rysunku 1.13 pokazana jest linia mieszania się wód mineralnych Wysowej).

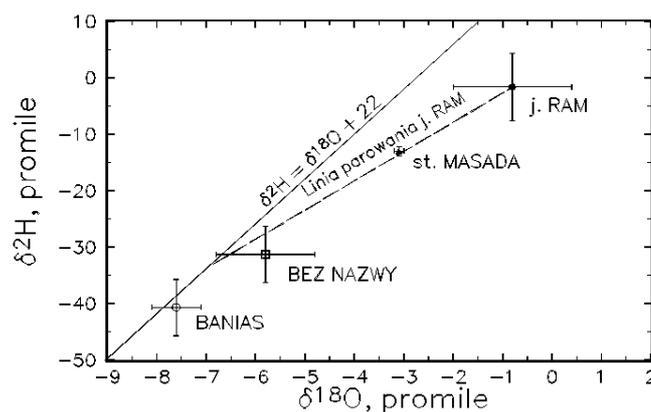
Typowe przebiegi zależności  $\text{Cl}^-$ - $\delta^2\text{H}$  pokazano na rysunku 1.15 dla wód (a) i (j) oraz dla solanek Ciechocinka (i) i niektórych innych miejscowości północno-zachodniej Polski oraz zasolonych wód siarczkowych Buska Zdroju (h) są pomocne w identyfikacji pochodzenia infiltracyjnego różnych przedholoceńskich wód poprzez wykluczenie hipotezy istotnej domieszki reliktovej wody morskiej. W utworach badenu na obszarze GZW obserwuje się wysładzanie solanek sedimentacyjnych przez wody infiltracyjne. Jednak pokazane na rysunku 1.15 mieszanie się wód w wodach badenu GZW jest przypadkiem szczególnym, zachodzącym w niektórych rejonach, będąc mieszaniami między ascendującymi słabiej zasolonymi wodami karbonu i syngenetycznymi solankami badenu.

W rozdziale 1.1 wspomniano, że najstarszy eksperyment znacznikowy w wodach podziemnych przeprowadzono ok. 2 tys. lat temu (Mazor, 1976). W rezultacie tego eksperymentu rzekomo stwierdzono istnienie połączenia hydraulicznego między wodami małego wulkanicznego jeziora usytuowanego na zboczu góry Hermon, mającego obecnie nazwę Ram, ze źródłami Banias, dającymi początek wodom Jordanu, jak to pokazano na rysunku 1.16. Rezultaty rekonesansowych badań izotopowych pokazano na rysunku 1.17. Te dwa rysunki mogą służyć za prosty przykład o charakterze dydaktycznym, pokazujący ile cennych informacji można uzyskać nawet z jakościowej interpretacji nielicznych analiz izotopowych.

Analizując rysunki 1.16 i 1.17, można spróbować zapisać w punktach wszystkie informacje, jakie można wydedukować z danych izotopowych, posługując się wiedzą uzyskaną z niniejszego rozdziału.



Rys. 1.16. Szkic sytuacyjny obszaru badań w rejonie góry Hermon wg Mazora (1976).  
Pozycja źródła bez nazwy nie została pokazana, ale wiadomo, że znajduje się ono powyżej jeziora



Rys. 1.17. Graficzna prezentacja rezultatów Mazora (1976), obejmujących źródła Banias, źródło bez nazwy, studnię Masada i jezioro Ram.

Pokazane punkty odpowiadają medianom mierzonych wartości, natomiast poziome i pionowe odcinki oznaczają zakresy maksymalnych odchyłek

1. Z rysunku 1.17 można wywnioskować, że wody opadowe i powstające z nich wody podziemne w rejonie góry Hermon mają składy izotopowe zgodne z pokazaną linią opadów dla wód rejonu Morza Śródziemnego (porównaj z rys. 1.13).

2. Źródła Banias mają wyraźnie wyżej położony obszar zasilania niż źródło bez nazwy (bardziej ujemne wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ ). Wiadomo, źródło bez nazwy położone jest powyżej jeziora Ram, czyli jego obszar zasilania musi być położony jeszcze wyżej, czyli w partiach szczytowych góry Hermon.

3. Jezioro Ram zawiera wodę znacznie odparowaną, czyli czas wymiany wody w jeziorze musi wynosić nie mniej niż kilka lat.

4. Studnia Masada eksploatuje wodę dopływającą także z jeziora, a jej udział wynosi nie mniej niż około 60% (określone z proporcji położenia składu izotopowego tego źródła w stosunku do jeziora i nie odparowanej wody podziemnej – hipotetyczna linia parowania wody jeziornej jest też linią mieszania dla wody w studni).

5. Źródła Baniass nie zawierają istotnego udziału wody jeziornej. Biorąc jednak pod uwagę rozrzuty składów izotopowych zarówno wody źródlanej, jak i jeziornej, nie można wykluczyć kilkuprocentowego udziału w nim wody jeziornej. Ewentualnym potwierdzeniem kontaktu hydraulicznego jeziora ze źródłami byłby eksperyment ze sztucznym znacznikiem, jednak trudny do poprawnego przeprowadzenia, gdyż duże wydatki źródeł wymagają zastosowania znacznej masy (aktywności) znacznika o doskonałych właściwościach detekcyjnych.

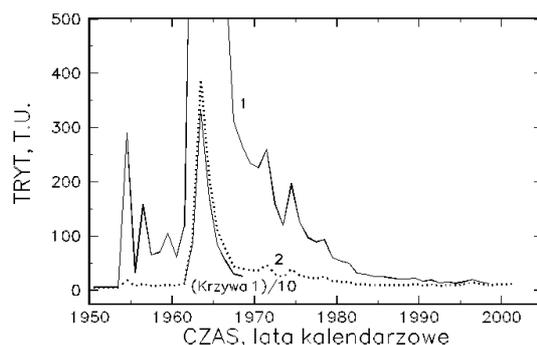
### 1.3.2. Tryt

Tryt jest najcięższym izotopem wodoru ( $^3\text{H}$ ), a jego stężenie wyraża się w tzw. jednostkach trytowych (1 T.U. = 1 atom  $^3\text{H}$  na  $10^{18}$  atomów  $^1\text{H}$  = 0,119 Bq/kg wody). Powstaje on w sposób naturalny w górnych warstwach atmosfery, wchodząc w skład cząsteczek atmosferycznej pary wodnej i opadów. Stężenia trytu w wodach podziemnych zasilanych przed rozpoczęciem testów z bombami termojądrowymi (lata 1952–1954) są już niemierzalne wskutek rozpadu promieniotwórczego ( $t_{1/2} = 12,32$  lat). Jednak ciągle są jeszcze mierzalne stężenia trytu pochodzące z wybuchów termojądrowych, których maksimum w atmosferze przypadło na lata 1962–1964. Wskutek tego tryt stanowi doskonały wskaźnik jakościowy i ilościowy obecności wód współczesnych, a w przypadkach braku mierzalnego stężenia, stanowiąc dobry wskaźnik naturalnej odporności badanego systemu na zanieczyszczenia antropogeniczne.

Kilkuletnie obserwacje stężenia trytu w danym ujęciu pozwalają na zastosowanie prostych modeli do interpretacji ilościowej, tzn. do określania średniej wielkości wieku oraz rozkładu, czyli czasów przepływu wzdłuż różnych linii prądu. W modelach tych zazwyczaj wykorzystuje się zmienność stężenia trytu w wodach opadowych, przenoszącą się w wodach podziemnych do punktów obserwacji.

Z rysunku 1.18 wynika, że pochodzące z wybuchów termojądrowych stężenia trytu ulegają zanikowi, co w najbliższym czasie doprowadzi do znacznego ograniczenia tej metody, a już obecnie utrudnia określanie wieku wód bardzo młodych, tzn. o wieku rzędu kilku do kilkunastu lat. Z tego względu od wielu lat prowadzone są prace mające na celu znalezienie innych metod, które mogłyby zastąpić tryt jako wskaźnik wieku wód młodych. Najwcześniej zaczęto stosować  $^{85}\text{Kr}$ . Jego szersze wykorzystanie napotkało jednak trudności wiążące się m.in. z dużą objętością próbki wody koniecznej do analizy. Metody trytowo-helowe, polegające na jednoczesnym pomiarze trytu i powstającego z niego  $^3\text{He}$  oraz interpretacji stosunku  $^3\text{He}/^3\text{H}$  lub su-

my  ${}^3\text{He}+{}^3\text{H}$ , mimo teoretycznej prostoty, okazały się jednak znacznie ograniczone ze względu na trudności w dokładnym określeniu stężenia  ${}^3\text{He}$  pochodzącego z trytu na tle  ${}^3\text{He}$  pochodzenia geogenicznego. Dodatkowym ograniczeniem metody trytowo-helowej jest wysoki koszt aparatury pomiarowej. Z wymienionych względów bardziej perspektywiczne wydają się inne nowe znaczniki omówione w rozdz. 1.3.3.



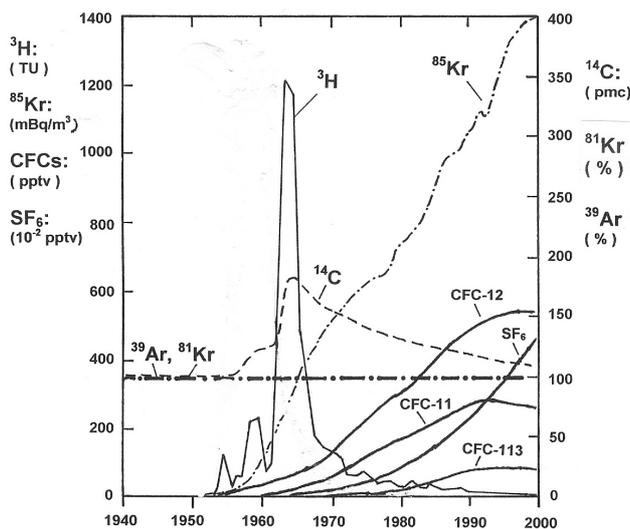
Rys. 1.18. Zmiany średnich rocznych stężeń trytu w wodach infiltracyjnych rejonu Krakowa, które można uważać za reprezentatywne dla całej Polski.  
1 – wartości odpowiadające podanym wartościom czasu,  
2 – wartości krzywej 1 przeliczone na 2004 r. z uwzględnieniem rozpadu trytu

### 1.3.3. Freony i $\text{SF}_6$

Na rysunku 1.19 pokazano stężenia kilku śladowych gazów atmosferycznych pochodzenia antropogenicznego na tle innych znaczników występujących w atmosferze. Są to freony F-11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ), F-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) i F-113 ( $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ ) oraz sześćfluorek siarki ( $\text{SF}_6$ ), mierzone metodami chromatografii gazowej. Te cztery znaczniki rozpuszczają się w wodzie w kontakcie atmosfera–woda, infiltrując w głąb systemów podziemnych zawierających młode wody, stwarzając nowe możliwości datowania takich wód. Metody oparte na analizie tych znaczników są powszechnie rozwijane, zwłaszcza w USA i Szwajcarii, także ze względu na niższe koszty w stosunku do trytu. Mimo pewnych ograniczeń, wynikających z sorpcji i rozkładu freonów (zwłaszcza F-113 i F-11), w niektórych wodach oraz lokalnych kontaminacji wielu wód współczesnych, metody te znajdują coraz szersze zastosowanie. Najlepsze właściwości znacznikowe ma  $\text{SF}_6$ , chociaż jego pomiar jest trudniejszy ze względu na znacznie mniejszą rozpuszczalność. W Polsce metody te jeszcze nie osiągnęły statusu metod rutynowych, niemniej jednak istnieją już możliwości analityczne.

Czas dyfuzji znaczników gazowych przez strefę aeracji jest zazwyczaj do zaniebdania, wskutek czego oddają one czas przepływu (wiek) wody od zwierciadła wody, gdzie stosunkowo szybko ustala się równowaga atmosfera–woda. Tym różnią się one od trytu, który reprezentuje zarówno przepływ przez strefę nienasyconą, jak i nasyco-

ną. Również odmiennie niż w metodzie trytowej znaczniki te zawodzą w wodach zawierających znaczne stężenia gazów naturalnych (np.  $\text{CO}_2$  lub  $\text{N}_2$ ), gdzie wskutek niezależnego przepływu lub odgazowania podczas dopływu wody do powierzchni następuje także odgazowanie śladowych składników gazowych.



Rys. 1.19. Przybliżone stężenia freonów i  $\text{SF}_6$  w atmosferze półkuli północnej na tle innych znaczników (Alley i in. 2002, zmodyfikowane)

### 1.3.4. Radiowęgiel

Radiowęgiel ( $^{14}\text{C}$ ) powstaje naturalnie w górnych warstwach atmosfery, a dodatkowe jego ilości wytworzone w wyniku wybuchów termojądrowych w atmosferze występują jedynie w wodach zawierających tryt. Do wód podziemnych dostaje się głównie za pośrednictwem roślin, gdyż w postaci  $^{14}\text{CO}_2$  jest przez nie asymilowany i wydalany w strefie korzeniowej, gdzie  $^{14}\text{CO}_2$  rozpuszczony w wodzie bierze także udział w rozpuszczaniu stałych węglanów. Jego półokres rozpadu, wynoszący 5730 lat, daje możliwość określania wieku wód zasilanych tysiące lat temu. Dla wód zasilanych w erze przedbombowej przyjmuje się początkowe stężenie  $^{14}\text{C}$  w atmosferze w przeszłości za stałe, wynoszące ok. 100% węgla współczesnego (z ang. *percent of modern carbon, pmc*). Rozpuszczanie stałych węglanów w strefie aeracji prowadzi do znacznego zmniejszenia stężenia  $^{14}\text{C}$  w rozpuszczonym węglu nieorganicznym w stosunku do wyjściowego stężenia w atmosferze. Ponieważ stopień redukcji stężenia  $^{14}\text{C}$  zależy od wielu czynników i jest trudny do jednoznacznego określenia, jest to źródłem znacznej niepewności w oszacowaniu początkowego stężenia  $^{14}\text{C}$  dla rozpatrywanego systemu. Na podstawie stężenia początkowego oblicza się wiek wody, korzystając ze zmniejszenia ak-

tywności radiowęglu w miarę upływu czasu podczas przepływu wody i rozpuszczonych w niej związków węgla nieorganicznego, od obszaru zasilania w głąb systemu wodonośnego, aż do obszaru drenażu. Bardziej szczegółowo metoda radiowęglowa omawiana jest w rozdz. 2.1.3 oraz Aneksach I.3 i II.2.2.4.

Obecność minerałów węglanowych w skale prowadzi do dodatkowego zmniejszenia stężenia  $^{14}\text{C}$  wskutek ich rozpuszczania, co w wielu przypadkach może być uwzględnione przez zastosowanie odpowiednich modeli hydrochemicznych, w których zazwyczaj stosuje się pomocniczo pomiar stosunku izotopów trwałych węgla ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ), wyrażany jako  $\delta^{13}\text{C}$ . Skład izotopowy węgla jest także przydatny jakościowo, gdyż na ogół wartości  $\delta^{13}\text{C}$  stają się mniej ujemne w miarę starzenia się wód, wskutek postępującej wymiany z minerałami węglanowymi.

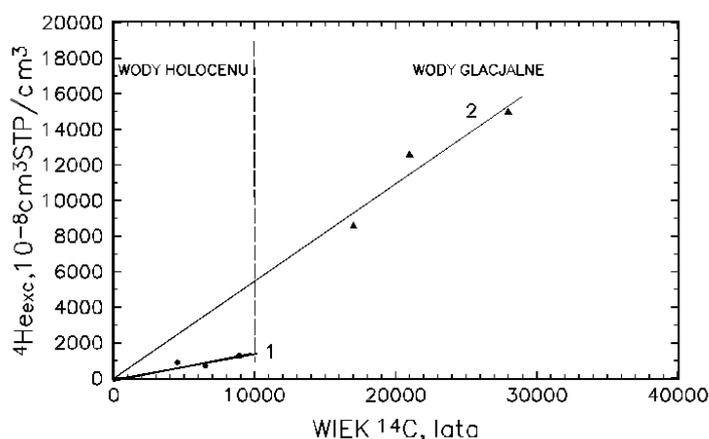
Metoda datowania za pomocą  $^{14}\text{C}$  jest szczególnie zawodna w węglanowych skałach szczelinowych o dużej mikroporowatości (np. kredy i margle), gdyż duża powierzchnia kontaktu woda–skała w małych mikroporach sprzyja bardzo efektywnej wymianie izotopowej. Wszystko to oznacza, że w metodzie  $^{14}\text{C}$  wiek obliczany ze wzoru na rozpad promieniotwórczy będzie zwykle obarczony znaczną niepewnością, wynikającą z trudności w ustaleniu początkowego stężenia  $^{14}\text{C}$ , charakterystycznego dla danego systemu, oraz ewentualnej obecności innych czynników (poza rozpadem promieniotwórczym) powodujących zmniejszanie się jego stężenia w miarę oddalania się od obszaru zasilania.

Interpretacja ilościowa pomiarów  $^{14}\text{C}$  w rozpuszczonej frakcji nieorganicznej, polegająca na określeniu liczbowej wielkości wieku, jest wiarygodna w skałach magmowych, a także w skałach porowych z małą zawartością minerałów węglanowych. Metoda  $^{14}\text{C}$  jest jednak przydatna nawet w interpretacji jakościowej, tzn. przez określanie czy  $^{14}\text{C}$  jest obecny w badanej wodzie, czy jego stężenie jest duże czy małe i jakim ulega zmianom w czasie i w przestrzeni. Metoda ta całkowicie zawodzi w wodach z dopływem  $\text{CO}_2$  pochodzenia wglębnego (czyli w szczawach), a także sprawia zasadnicze trudności w utworach zawierających substancje organiczne podlegające reakcjom prowadzącym do powstawania  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$ .

### 1.3.5. Hel-4

Atmosferyczny hel, zawierający przede wszystkim izotop  $^4\text{He}$ , rozpuszcza się w wodzie zgodnie z prawem Henry'ego. Podobnie jak w przypadku innych gazów atmosferycznych, równowaga woda–atmosfera ustala się zwykle na zwierciadle wód podziemnych. Jednak w miarę upływu czasu, woda zawarta w systemie podziemnym, zarówno stagnacyjna, jak i mobilna, ulega wzbogaceniu w  $^4\text{He}$ , pochodzący z rozpadu promieniotwórczego izotopów szeregów uranowych i torowego wewnątrz warstwy wodonośnej (produkcja *in situ* cząstek  $\alpha$ , czyli  $^4\text{He}$ ), jak i wskutek dyfuzji z głębszych utworów (jest to tzw. strumień ziemski He, ze skorupy i/lub z płaszczą Ziemi). Stężenie He może zwiększać się również w wyniku dopływu starszych wód zawierających podwyższone stężenia tego gazu.

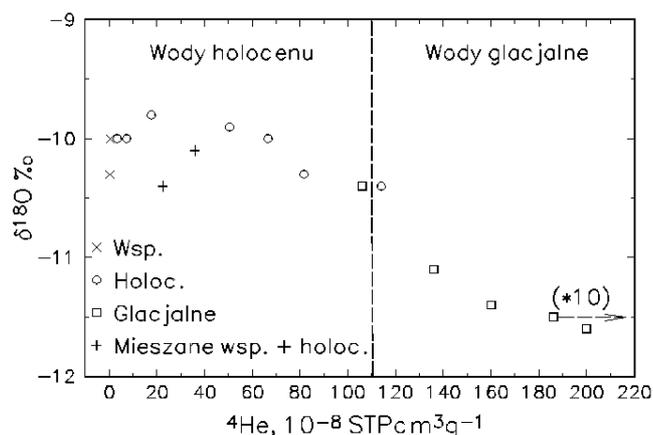
Stężenie  $^4\text{He}$  uzyskane po odjęciu  $^4\text{He}$  pochodzenia atmosferycznego nazywa się nadmiarem ( $^4\text{He}_{\text{exc}}$ ) i służy do jakościowego lub ilościowego określania wieku wód w bardzo szerokich granicach, od ok. 10 lat do milionów lat. Jednak wyznaczanie wieku bardzo młodych wód tą metodą wymaga dodatkowych starannych i kosztownych pomiarów. Wody starsze, o wieku ponad 100 lat, nie wymagają już pomiaru stężenia  $^4\text{He}$  wykonywanego za pomocą specjalnych, kosztownych spektrometrów masowych. Możliwe jest wykorzystanie odpowiednio udoskonalonej metody chromatografii gazowej do pomiaru całkowitego helu, w którym zdecydowanie dominuje  $^4\text{He}$ .



Rys. 1.20. Stężenie  $^4\text{He}$  w funkcji wieku  $^{14}\text{C}$ , obliczonego wzorami (I.3) i (I.4) w wodach termalnych gnejsów Łądka Zdroju (linia 1) i granitów Cieplic Zdroju (linia 2)

Na rysunku 1.20 podano przykład współzależności wieku  $^{14}\text{C}$  i stężeń  $^4\text{H}$  dla wód termalnych Łądka Zdroju i Cieplic Zdroju. W obydwu przypadkach stężenia nadmiaru  $^4\text{He}$  są liniowo zgodne z wiekami wyznaczonymi metodą  $^{14}\text{C}$ , co uwiarygodnia obie metody. Warto przy tym zauważyć, że stężenia nadmiaru  $^4\text{He}$  są bardzo duże w porównaniu z innymi systemami wód podziemnych o podobnych wiekach.

Bardziej typowe wartości nadmiaru  $^4\text{He}$  zaobserwowano w wodach węglanowego triasu północnego GZW (rys. 1.21). W otworach usytuowanych blisko siebie przyjęto wiek 10 tys. lat, jako granicę między wodami holocenijskimi i wodami wieku glacialnego według oznaczenia  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  (patrz także rys. 1.22). Dla tych wód stężenie  $^4\text{He}$  wynosiło jedynie ok.  $110 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/cm}^3$ . Wody współczesne, identyfikowane także przez obecność trytu, oraz wody współczesne zmieszane z wcześniejszymi holocenijskimi, a także wody w 100% pochodzące z ery przedbombowej holocenu miały wyraźnie mniejsze stężenia  $^4\text{He}$  oraz mniej ujemne wartości  $\delta^{18}\text{O}$  w stosunku do wód wieku glacialnego.



Rys. 1.21. Współzależność  $\delta^{18}\text{O}$  i  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  w triasie północnego GZW.

Zmiana wartości  $\delta^{18}\text{O}$  odpowiada przejściu glacial-holocen.

Jako wody holocenijskie wyróżniono wody:

- (a) współczesne, (b) holocenijskie z ery przedbombowej i (c) będące mieszaninami wód (a) i (b).

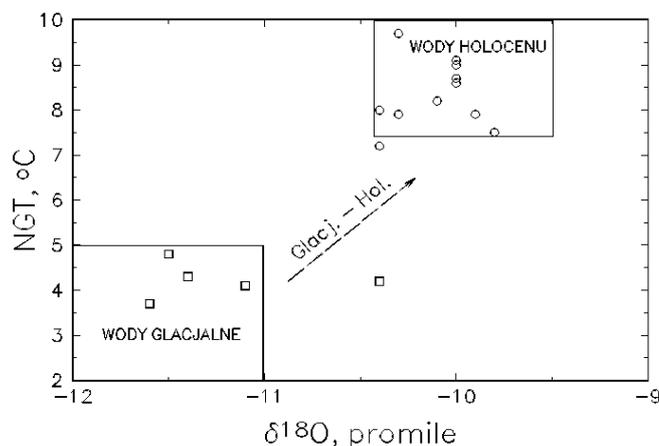
Wody (a) i (c) zidentyfikowane przez obecność trytu.

Dwie wody o podobnych stężeniach  ${}^4\text{He}$  i wartościach  $\delta^{18}\text{O}$  zostały bliżej zidentyfikowane dzięki zróżnicowanym wartościom NGT pokazanym na rys. 1.22

### 1.3.6. Atmosferyczne gazy szlachetne (Ne, Kr, Ar i Xe) i azot

Stężenia Kr, Ar i Xe w wodzie zasilającej dany system wód podziemnych zależą jedynie od temperatury na kontakcie atmosfera–woda i od tzw. nadmiaru rozpuszczonego powietrza pochodzącego z rozpuszczania banieczek powietrza podczas fluktuacji poziomu zwierciadła wody w granicach typowych zmian położenia jego wysokości. Zazwyczaj stężenia wszystkich wymienionych gazów mierzy się za pomocą specjalnych spektrometrów masowych, a nadmiar rozpuszczonego powietrza oblicza się za pomocą stężenia neonu, który wykazuje bardzo słabą zależność rozpuszczalności od temperatury. Po zastosowaniu poprawki na nadmiar powietrza, mierzone stężenia Ar, Kr i Xe służą do określenia temperatury badanej wody (ang. *noble gas temperature*, NGT), jaka istniała na kontakcie atmosfera–woda (na zwierciadle) w przeszłości. Oznaczenie nadmiaru powietrza przydatne jest także do interpretacji stężeń  $\text{SF}_6$ .

Jak widać z rysunku 1.22, odnoszącego się do wód w utworach triasu północnego GZW, wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i temperatury zasilania wód oddalonych od obszarów zasilania są niższe od typowych wartości wód zasilanych w holocenie, co wskazuje na zasilanie w okresie zlodowacenia. Rysunek wyjaśnia pochodzenie wód w dwóch sąsiadujących otworach z zasilania w okresie zmiany klimatycznej. Ogólnie wartości NGT wód zasilanych w końcowych stadiach ostatniego zlodowacenia są na obszarze Europy średnio o ok.  $5,5\text{ }^\circ\text{C}$  niższe niż odpowiednie wartości dla wód holocenu.



Rys. 1.22. Przykład współzależności  $\delta^{18}\text{O}$  i temperatury zasilania (NGT) wyznaczonej ze stężeń Ne, Ar, Kr, i Xe dla wód w triasie północnego GZW (GZWP-327)

Omówiony przykład dotyczy pomiarów stężeń gazów szlachetnych wykonanych na specjalnym spektrometrze masowym. W *US Geological Survey* do określania temperatury zasilania wykonuje się pomiary chromatograficzne Ar i N, które mają zastosowanie jedynie wówczas, gdy nie zachodzi proces denitryfikacji. W Polsce wykonuje się pomiary chromatograficzne Ne i Ar, co pozwala określać temperaturę zasilania niezależnie od procesów denitryfikacji, a równocześnie wykonany pomiar stężenia azotu pozwala określić jego nadmiar stężenia pochodzący z denitryfikacji.

Z powyższej dyskusji widać, że wartości NGT też są pomocne w datowaniu wód, dostarczając dodatkowych informacji ułatwiających określenie wieku wody w znaczeniu okresu geologicznego, w którym zachodziło zasilanie badanej wody. Istnieje wiele innych metod datowania, opartych na badaniach izotopów gazów szlachetnych, które jednak nie są rutynowo stosowane, ale czasem mają zasadnicze znaczenie w badaniach bardzo starych wód. Metody te przedstawiono w dalszych częściach niniejszego poradnika.

## 1.4. Kompleksowa interpretacja

Omówione w poprzednich rozdziałach metody znaczników środowiskowych są niekiedy stosowane oddzielnie, np. wykonuje się tylko analizy trytu lub tylko składu izotopów trwałych wody ( $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ ). Częściej jednak analizuje się tryt i skład izotopowy wody, a najczęściej określa się tryt, skład izotopowy wody oraz  $^{14}\text{C}$  i  $\delta^{13}\text{C}$ . Bardzo często, np. obecność trytu w wodzie, o składzie izotopowym odmiennym niż lokalna woda współczesna, pokazuje na mieszanie się wody innej genezy, lub pochodzącej z innego

okresu klimatycznego, z wodą współczesną. Podobnie obecność trytu z jednoczesnym małym stężeniem radiowęglu, może wskazywać na mieszanie się wody współczesnej ze starszą wodą holoceniową lub przedholoceniową.

Zazwyczaj dane izotopowe należy interpretować, uwzględniając wszystkie inne dostępne informacje, a zwłaszcza dane hydrochemiczne. Należy pamiętać, że interpretacja danych hydrochemicznych, bez uwzględniania danych izotopowych, często prowadzi do całkowicie błędnych konkluzji. Najbardziej spektakularne są dwa przykłady błędnych ocen genetycznych wód opartych jedynie na badaniach hydrochemicznych. Pierwszym z nich był wczesny pogląd na genezę wód silnie zmineralizowanych w poziomie plejstoceniowym w rejonie Łeby, których zasolenie było przypisywane intruzji wód Bałtyku, a co wykluczyły badania izotopowe. Drugim zaś był pogląd na genezę dopływów do kopalni soli w Wapnie, uważanych przez większość specjalistów za reliktove, chociaż według badań izotopowych były wodami współczesnymi, które wkrótce spowodowały katastrofalne zalanie kopalni.

Metody pomiaru freonów, SF<sub>6</sub>, helu i innych gazów szlachetnych są w stadium rozwoju metodycznego i wdrażania w praktyce hydrogeologicznej. W celach badawczych można także uzyskać współpracę ośrodków zagranicznych do pomiaru tych i innych znaczników omówionych w poradniku, a pominiętych w niniejszym zarysie.

Bardziej szczegółowe omówienie różnych metod znaczników środowiskowych, a także liczne przykłady zastosowania na obszarze Polski zawarto w rozdz. 2, natomiast w Aneksie I podano podstawy teoretyczne tych metod.

## 1.5. Znaczniki sztuczne

W badaniach zasobów wód znaczniki sztuczne stosuje się w niektórych krajach do lokalnych pomiarów wielkości infiltracji. Znacznik (np. <sup>3</sup>H, Cl<sup>-</sup> lub Br<sup>-</sup>) jest iniekowany na powierzchni gruntu na małej przestrzeni (kilka m<sup>2</sup>) i jego migrację w dół mierzy się przez odwiercanie kolejnych otworów i pobieranie próbek gruntu z różnych głębokości oraz ekstrakcję zawartej w nich wody w celu uzyskania w kolejnym okresie profilu rozkładu głębokościowego znacznika. Tak zmierzone profile znacznika umożliwiają wyznaczenie prędkości infiltracji, a wraz z pomiarami wilgotności także wyznaczenie infiltracji (np. w mm słupa wody na rok). Podobnie można mierzyć parametry migracji zanieczyszczeń podczas przepływu pionowego przez strefę aercji. W Polsce metoda ta nie wyszła poza etap badawczy.

Inne możliwe zastosowania to wyznaczenie stref ochronnych przez pomiar czasu dopływu znacznika z różnych miejsc iniekcji do ujęcia i określenie odległości zapewniającej czas dopływu zgodny z przepisami. Tego typu badań nie prowadzono jednak na obszarze Polski.

Większość zastosowań znaczników sztucznych, mniej lub bardziej rutynowych, dotyczy problemów technicznych, jak np. przecieków przez różnego rodzaju kon-

struktury hydrotechniczne i wycieków z różnego rodzaju zbiorników. Zastosowania nietypowe dotyczą eksperymentów poznawczych, mających na celu poznanie zarówno mechanizmów migracji, jak i parametrów niejednorodnych systemów, zwłaszcza skał szczelinowych. Wśród licznej literatury tego przedmiotu można wymienić najnowszą pracę Day-Lewis i in. (2006).

Innymi zastosowaniami obecnie rozwijanymi w wielu krajach są pomiary parametrów migracji w skałach słabo przepuszczalnych lub „nieprzepuszczalnych”, w miejscach projektowanych składowisk niebezpiecznych odpadów (szczególnie odpadów radioaktywnych z elektrowni jądrowych lub przemysłu zbrojeniowego), bądź w miejscach rozpatrywanych jako potencjalne lokalizacje takich składowisk.

Jeszcze inne zastosowania opisywane w literaturze światowej dotyczą obserwacji migracji różnego rodzaju nieorganicznych i organicznych zanieczyszczeń, w tym określania współczynników biodegradacji lub przemian w inne szkodliwe zanieczyszczenia (p. rozdz. 3 oraz Małecki i in., 2006). Bardziej szczegółowe omówienie metod opartych na stosowaniu znaczników sztucznych zawarto w rozdz. 3, a w Aneksie III omówiono najważniejsze wzory matematyczne opisujące ich migrację.

## **2. Zastosowania znaczników środowiskowych**

### **2.1. Pochodzenie i wiek wód podziemnych**

#### **2.1.1. Wprowadzenie**

Określanie genezy wód podziemnych stanowi najbardziej zróżnicowany i kontrowersyjny przedmiot literatury hydrogeologicznej. Wśród wielu metod stosowanych do określania pośredniego lub bezpośredniego genezy wód, najbardziej przydatna i wiarygodna jest metoda oparta na analizie składu izotopów trwałych tlenu i wodoru w cząsteczkach wody. Rysunek 1.13 przedstawiony w rozdz. 1.3.1 może służyć jako wstępny przykład możliwości tej metody do określania genezy wód podziemnych na obszarze Polski. Szczegółowe omówienie zasad rozpoznawania typów genetycznych wód zawarto w rozdz. 2.9. Przedstawione dalej zagadnienie wieku wody podziemnej stanowi jeden z elementów genezy, istotny zwłaszcza do bliższego rozpoznania wód infiltracyjnych w systemach aktywnej wymiany.

Wiek wody zdefiniowano w rozdz. 1.2.5, a sposoby jego określania za pomocą różnych znaczników omówiono w odniesieniu do poszczególnych metod w Aneksach I i II. Zostaną krótko przypomniane wybrane podstawowe zagadnienia oraz omówione zasadnicze zagadnienia praktyczne.

Znajomość wieku wody pozwala określić jej odporność na zanieczyszczenia antropogeniczne, może służyć do wyznaczania parametrów w skali regionalnej (np. prędkości przepływu) oraz do formułowania modeli koncepcyjnych (tzn. pojęciowych, niekiedy nazywanych także modelami hydrogeologicznymi), a także do kalibracji i/lub walidacji modeli numerycznych przepływu i migracji. Do rozpatrywania odporności badanych wód podziemnych na zanieczyszczenia antropogeniczne można pojęciem wieku operować także bez danych znacznikowych, opierając się jedynie na konwencjonalnych obserwacjach hydrogeologicznych lub na symulacjach numerycznych (np. Macioszczyk i Kazimierski, 1988; Broers, 2004). Niezależne potwierdzenie takich informacji metodami znacznikowymi zawsze uwiarygodnia uzyskane rezultaty. Zgodnie z treścią rozdz. 1.2.5, aby uniknąć nieporozumień, należy odróżniać wiek wody od wieku uzyskanego metodą znacznikową, chociaż konieczność stosowania różnych definicji wieku nie zawsze zapobiega nieporozumie-

niom zarówno wśród czytelników, jak i autorów publikacji dotyczących metod znacznikowych.

Rozważając wiek wody, trzeba również pamiętać o zasadniczej różnicy między wodami stagnacyjnymi a wodami aktywnej wymiany. **Wiek wody stagnacyjnej** jest czasem licznym od momentu separacji tej wody od strefy aktywnej wymiany wód. W takich systemach poprawnie obliczony wiek znacznika jest równy wiekowi wody i zazwyczaj ma takie same wartości w całym systemie. **Wiek wody w systemie aktywnej wymiany** jest czasem przepływu wody od miejsca zasilania do miejsca badania wody.

Dla skał porowych wiek wyznaczony metodą znacznikową ( $\tau$ ) równa się zazwyczaj wiekowi wody rozumianemu jako średni czas jej przepływu ( $\tau_w$ ) na drodze od obszaru zasilania do miejsca poboru próbki do badania wieku ( $x$ ), a średnia prędkość wody ( $v_w$ ) wynosi:

$$v_w = \frac{x}{\tau_w} = \frac{x}{\tau_t}. \quad (2.1)$$

Dla skał szczelinowych średnia prędkość wody jest związana z wiekiem znacznikowym określonym wzorem (2.2), wynikającym ze wzoru (1.14), który oznacza, że czas przepływu znacznika jest znacznie dłuższy niż czas przepływu wody w rozumieniu hydrodynamicznym (tzn. nie rozpatrujemy czasu przepływu cząsteczek wody, które ulegają wymianie dyfuzyjnej z innymi cząsteczkami w mikroporach z wodą stagnacyjną, wskutek tego ich czas przepływu jest opóźniony):

$$v_w = \frac{x}{\tau_w} = \frac{(x/\tau_t)(n_p + n_f)}{n_f}, \quad (2.2)$$

gdzie  $n_p + n_f$  zazwyczaj może być zastąpione przez  $n_p$ , ponieważ prawie zawsze  $n_p \gg n_f$  (Małoszewski i Zuber, 1985; Motyka i Zuber, 1992; Zuber i Motyka, 1997, 1998). Dla wód podziemnych o stałym przepływie (tzn. będących w stanie ustalonym hydraulicznie), ze wzoru (2.2) wynikają wzory (2.3) i (2.4), wyrażające odpowiednio zależność prędkości filtracji oraz współczynnik wodoprzepuszczalności ( $k$ ) od wieku znacznikowego:

$$v_f = (n_p + n_f)v_t \cong n_p v_t = n_p \left( \frac{x}{\tau_t} \right) \quad (2.3)$$

$$k = \frac{(n_p + n_f)v_t}{i} \cong \frac{n_p v_t}{i} = n_p \frac{(x/\tau_t)}{i}, \quad (2.4)$$

gdzie  $i$  jest średnim gradientem regionalnym na dystansie  $x$ .

W przypadku wód współczesnych, tzn. zawierających składniki antropogeniczne, należy pamiętać, że czas infiltracji przez strefę nienasyconą może stanowić istotny

składnik całkowitego wieku. Tryt i izotopy trwałe dają wieki będące sumą czasu przepływu przez strefę nienasyconą i nasyconą, natomiast metody gazowe ( $^{85}\text{Kr}$ ,  $^3\text{He}$ ,  $\text{SF}_6$ , freony) dają wieki wynikające przede wszystkim z czasu przepływu przez strefę nasyconą. Ta różnica wynika z migracji trytu i izotopów trwałych tlenu i wodoru razem z infiltrującą wodą, podczas gdy znaczniki gazowe szybciej dyfundują przez strefę aeracji (Aneksy I i II).

Wzory (2.1)–(2.4) odnoszą się do strefy nasyconej, a więc w przypadku stosowania wieku trytowego, należy od całkowitego wieku odjąć czas infiltracji przez strefę nienasyconą. Wzory te podsumowują najważniejsze zależności omawiane bardziej szczegółowo w rozdz. 1.2.6. Trzeba jednak pamiętać, że są one dobrymi przybliżeniami na znacznych odległościach (duże skale przepływu) i dla skał o gęstej sieci spękań (kilka szczelin na  $\text{m}^2$ ).

Dla znanego wydatku wypływu lub pompowania ze studni ( $Q$ ) można obliczyć objętość wody w systemie ( $V_w$ ):

$$V_w = Qt_r \quad (2.5)$$

Wzór (2.5) dla metody trytowej daje sumaryczną objętość wody dla stref aeracji i nasyconej. Znając całkowitą porowatość otwartą ( $n$ ), można także oszacować objętość całkowitą (skała plus woda) badanego systemu ( $V_r$ ):

$$V_r = \frac{V_w}{n}, \quad (2.6)$$

gdzie dla skał szczelinowych można zamiast  $n$  podstawić  $n_p$ .

Objętość może służyć do pewnego rodzaju weryfikacji wyników badań przez porównanie z objętością oszacowaną z mapy i przekrojów geologicznych. Odwrotnie, dla znanej lub oszacowanej objętości systemu wodonośnego można z wieku znacznikowego znaleźć wielkość zasilania ( $Q$ ). Gdy znana jest średnia odległość ( $x$ ) od obszaru zasilania, wówczas można dla skał porowych określić prędkość rzeczywistą przepływu wody.

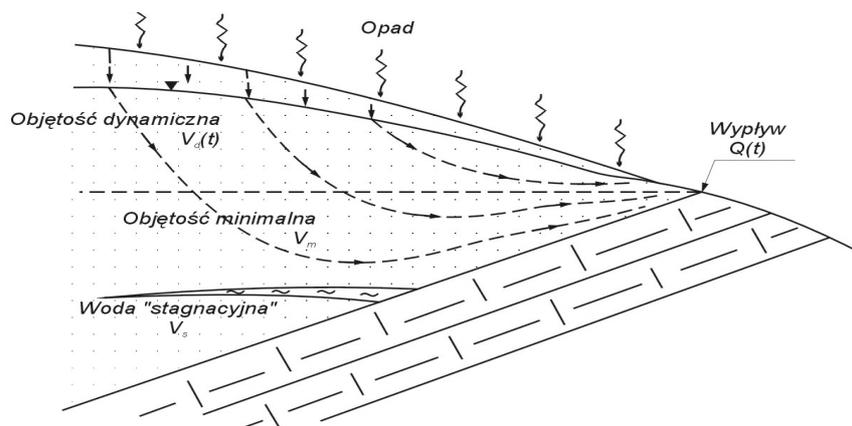
Znaczenie poszczególnych części systemu wód podziemnych w przepływie wody i znaczników w systemach drenowanych przez naturalne źródła pokazano na rys. 2.2, z pominięciem dla prostoty efektu opóźnienia wynikającego, w przypadku skał szczelinowych, z dyfuzji do mikroporowatej matrycy (bloków skalnych). Zgodnie z poprzednimi definicjami średni czas wymiany wody (średni wiek) w całym systemie jest zdefiniowany jako:

$$\tau_w = \frac{V_u + V_d + V_m}{Q} \quad (2.7)$$

gdzie  $V_u$  – średnia objętość wody w strefie nienasyconej,  $V_d$  – średnia objętość wody w strefie dynamicznej,  $V_m$  – objętość wody, jaka pozostaje w systemie podczas zmniejszenia wydajności źródła do zera (objętość znajdująca się poniżej punktu wy-

plywu), a  $Q$  – średni wydatek wypływu, jeżeli wartość ta nie ulega zasadniczej zmianie.

W skałach porowych, jeżeli nie ma dyfuzyjnej ucieczki znacznika do strefy wody stagnacyjnej ( $V_s$ ) i/lub do nieprzepuszczalnych przewarstwień, co dla wód młodych zazwyczaj może być założone z dobrym przybliżeniem, to wiek otrzymany metodą trytową równy będzie wiekowi wody, a wiek otrzymany metodami gazowymi będzie bliższy wartości wynikającej z założenia  $V_u = 0$  we wzorze (2.7).



Rys. 2.1. Schemat systemu wody podziemnej w skałach porowych, drenowanej przez źródło, ilustrujący różne części systemu mające udział w wielkości średniego wieku wód (Zuber, 1986c):  $V_d(t)$  – objętość dynamiczna, która jest zmienna w czasie i wpływa na wielkość wypływu ( $Q$ ) i czas retencji;

$V_m$  – minimalna stała objętość istniejąca nawet w okresach  $Q = 0$ , ale biorąca udział w przepływie znacznika, czyli zwiększająca wiek w stosunku do czasu retencji;  $V_s$  – objętość wody stagnacyjnej w „kieszeni” sedimentacyjnej, która może zawyżyć wiek wskutek wymiany dyfuzyjnej znacznika. W przypadku nawierzenia takiej kieszeni, wiek znacznikowy może być początkowo bardzo duży, ale w miarę eksploatacji zacznie ulegać zmianom w kierunku mniejszych wartości. W przypadku metody trytovej należy uwzględnić objętość wody w strefie nienasyconej ( $V_u$ ), która nie została oznaczona na rysunku

Z rysunku 2.1 i wzoru (2.7) widać, że nawet w skałach porowych wiek wody wyznaczony metodą znacznikową nie powinien być identyfikowany z czasem retencji wyznaczanym dla źródeł ze zmian wydatku w okresach suchych.

Bardziej szczegółowe przykłady zastosowania koncepcji wieku znacznika do określania parametrów hydrogeologicznych różnych systemów podziemnych na obszarze Polski można znaleźć w pracach Zuber i Motyki (1992, 1994, 1998), Zuber i Ciężkowskiego (1997, 1999), Porwisza i in. (1999), Zuber i Michalczyka (2001) oraz Zuber i in. (1985, 2001a, 2004). Przykłady opisane w wymienionych publikacjach albo wnoszą nowe rozwiązania metodyczne, albo dotyczą systemów ciekawych ze względu na ich znaczenie lub uwarunkowania hydrogeologiczne. Wiele innych zastosowań nie zostało dotychczas opublikowanych i jest opisane tylko w sprawozdaniach i niektórych dokumentacjach hydrogeologicznych.

Poszczególne metody datowania omówiono w dalszych podrozdziałach i w Aneksach I i II. Tutaj dyskutowane są przyczyny ograniczeń, które w mniejszym lub większym stopniu dotyczą wszystkich metod datowania. Głównym ograniczeniem dotyczy możliwości określenia wieku wody mobilnej w skałach szczelinowych. Jednak, jak wykazano w rozdz. 1.2.6, to ograniczenie ma też zalety, między innymi w przypadku prognozowania czasu (prędkości) migracji zanieczyszczeń.

Możliwość wymiany znacznika między innymi strefami wody mobilnej i stagnacyjnej, niż te związane z istnieniem mikroporowatej matrycy w skałach szczelinowych, także powoduje zawyżenie wartości wieku znacznikowego. Taka możliwość zachodzi w przypadkach istnienia takich stref, jak na przykład kieszeń sedymentacyjna pokazana na rys. 2.1.

Najbardziej istotne ograniczenie istnieje w przypadku systemów o napiętym zwierciadle wody (ang. *confined aquifers*), jeżeli miąższość warstwy wodonośnej jest mała w stosunku do długości przepływu. Wtedy wymiana dyfuzyjna znacznika między wodą w strefie warstwy wodonośnej i wodą stagnacyjną w warstwach ograniczających może powodować zawyżenie wieku znacznikowego, szczególnie w przypadku metody  $^{14}\text{C}$  (Sudicky i Frind, 1981). Podobnie istnienie nieprzepuszczalnych przewarstwień wewnątrz systemu wodonośnego może też powodować zawyżenie wieku znacznikowego (Sanford, 1997).

### **2.1.2. Datowanie wód współczesnych – metoda trytowa, freony, SF<sub>6</sub>**

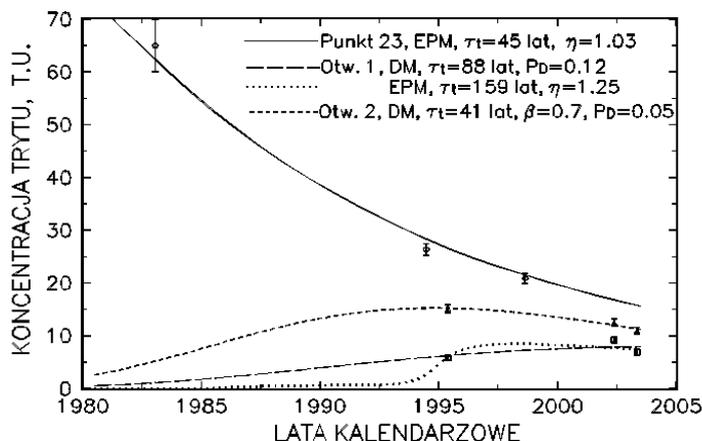
Przez wody współczesne rozumie się wody zawierające tryt, tzn. przynajmniej częściowo zasilane po 1952 r. lub wody zawierające inne substancje pochodzenia antropogenicznego. Obecne zastosowania metody trytowej polegają na wykorzystaniu impulsu dużych stężeń tego izotopu promieniotwórczego, jaki pojawił się w atmosferze i w konsekwencji w wodach powierzchniowych i infiltracyjnych, w wyniku prób z bombami termojądrowymi (Aneks I.2). Wiek wody określa się przez różne sposoby badania czasu przejścia tego impulsu przez badany system, a nie przez sam rozpad promieniotwórczy trytu. Rozpad trytu skraca czasokres stosowania metody.

Metoda trytowa jest często stosowana w dokumentowaniu zasobów wód słodkich w sposób jakościowy, tzn. poprzez pojedyncze oznaczenie stężenia trytu. Brak trytu oznacza wodę całkowicie zasilaną przed okresem zaczynającym się w latach 1952–1954, a mierzalne stężenie trytu oznacza większy lub mniejszy udział wody zasilanej później.

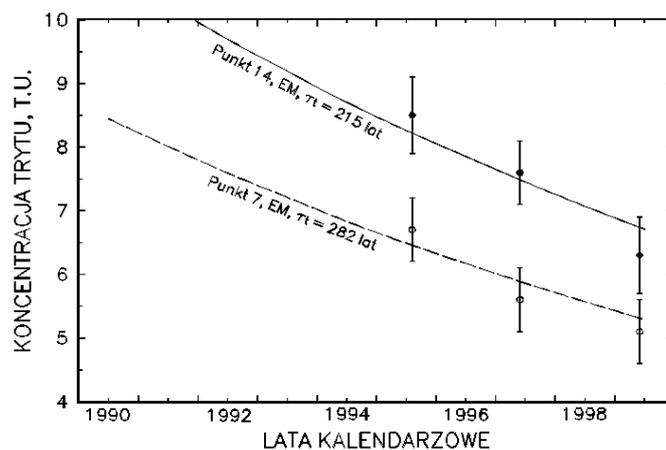
Inne zastosowania jakościowe polegają np. na określeniu zmieniających się proporcji mieszania się różnych wiekowo wód na podstawie szybkich zmian stężenia trytu. Na przykład, w kilku płytkich studniach w zlewni rzeki Redy zauważono brak trytu w okresach bezopadowych i znaczne stężenia trytu po opadach (dane niepublikowane), co oznaczało, że w okresach suchych do studni tych dopływała woda dalekiego zasilania bez trytu, a w okresach obfitych opadów dominowała infiltracja lokalna.

Metoda trytowa znalazła powszechne zastosowanie, zarówno w wersji jakościowej, jak i ilościowej, w dokumentowaniu wód mineralnych (p. rozdz. 2.9.3.2), zwłaszcza szczaw, gdzie zawodzą wszystkie metody oparte na analizach stężeń atmosferycznych gazów śladowych. Interpretacja ilościowa polega na podaniu liczbowej wartości średniego wieku wody (bądź prawdopodobnego zakresu średnich wieków) i ewentualnie podaniu rozkładu czasu dopływu poszczególnych strug wody przez dopasowanie stężenia trytu obliczonego za pomocą modelu do stężenia mierzonego w punkcie obserwacji (p. Aneks II). Jedno z wczesnych zastosowań interpretacji ilościowej pomiarów stężenia trytu w Polsce polegało na wykazaniu, że eksploatacja kamieniołomu w Czatkowicach (Krzeszowice koło Krakowa) nie zagraża niżej położonym źródłom dostarczającym wodę dla Krzeszowic, gdyż znaczny wiek wód, obliczony z danych trytowych z zastosowaniem prostych modeli komorowych pokazał, że dwa z trzech głównych źródeł są całkowicie zasilane poza obszarem eksploatacji (Zuber i Motyka, 1994; Leśniak i in., 1995).

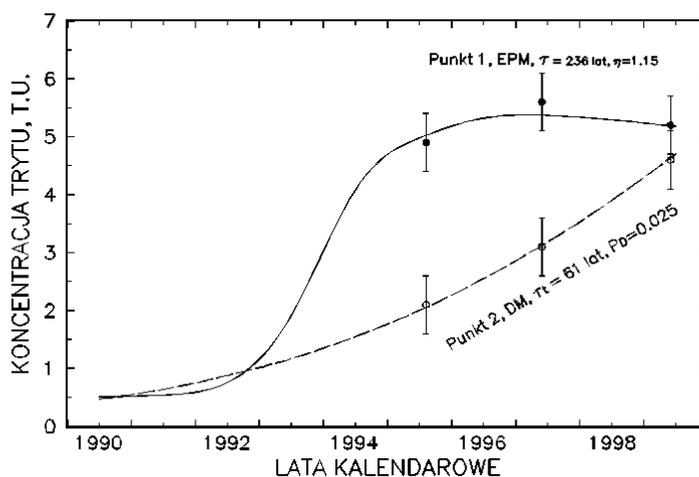
Na rysunku 2.2 pokazano przykłady zastosowania metody trytowej do określenia wieku wód w wapieniach malmu rejonu Krakowa. Widać, że najmniejsze stężenia trytu niekoniecznie oznaczają najstarszą wodę, zwłaszcza biorąc pod uwagę obecność składowej bez trytu w otworze 2, która decydująco wpływa na wielkość średniego wieku, nierozpoznanego z danych trytowych, ale oszacowanego metodą helową (p. rozdz. 2.1.5).



Rys. 2.2. Wiek znacznikowy wyznaczony z danych trytowych dla wód z wapieni malmu rejonu Krakowa (Zuber i in., 2004) z zastosowaniem modeli opisanych w Aneksie II. Punkt 23 – źródło na zrębie tektonicznym w rejonie miasta, otwór 1 – ujęcie w Iwinach (Biały Kościół na NW od Krakowa) na wzgórzach w obszarze zasilania, a otwór 2 – ujęcie w Giebułtowiu, także na obszarze odkrytym, ale w głębokiej dolinie Prądnika. Dwie dopasowane krzywe dla otworu 1 wskazują na brak jednoznaczności, jednak obydwa dopasowane modele pokazują 100% udziału wody młodej. Parametr  $\beta$  modelu dopasowanego do danych z otworu 2 oznacza obecność wody młodej (30%) z trytem i wody starszej (70% wody bez trytu) wg wzoru (II.7). W rozdziale 2.4.2 zawarte jest potwierdzenie obecności składowej starszej, uzyskanej z interpretacji nadmiaru  $^4\text{He}$



Rys. 2.3. Przykład interpretacji wieków znacznikowych na podstawie danych trytowych dla wód w marglach kredowych zlewni Bystrzycy Lubelskiej (Zuber i Michalczyk, 2001; Zuber i in., 2001a). Duży wiek znacznikowy wynika z bardzo dużego współczynnika opóźnienia przepływu znacznika w stosunku do wody mobilnej wskutek  $n_p \gg n_f$  we wzorze (2.2)

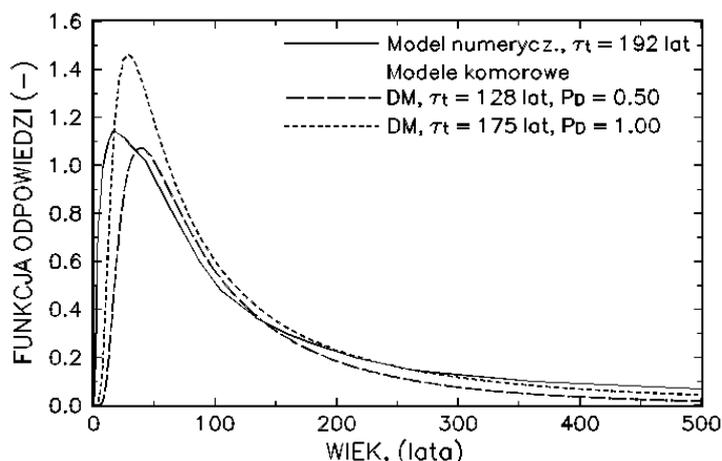


Rys. 2.4. Dwa dalsze przykłady interpretacji wieków znacznikowych z danych trytowych dla wód ze źródeł w marglach kredowych zlewni Bystrzycy Lubelskiej

Na rysunkach 2.3 i 2.4 przedstawiono przykłady dotyczące zlewni Bystrzycy Lubelskiej, gdzie określono wiek wód w wybranych ujęciach i źródłach ze zmierzonych stężeń trytu, co umożliwiło również wyznaczenie regionalnych współczynników wodoprzepuszczalności ze wzoru (2.4) oraz wytłumaczenie utrzymującej się dobrej jakości wody nawet w ujęciach na obszarze Lublina i okolic. Zostało także wykazane, że w przypadku zaistnienia zanieczyszczeń zachowawczych (tzn. nieulegających degra-

dacji), ich naturalne usuwanie będzie trwało bardzo długo, gdyż wymiana dyfuzyjna między wodą mobilną w szczelinach i wodą stagnacyjną w mikroporach opóźnia zarówno pojawienie się zanieczyszczenia, jak i jego późniejsze usuwanie (Zuber i in. 2001a). Efekt ten może mieć także istotne znaczenie w skałach klastycznych wskutek wolnej dyfuzji z ziaren w przypadku wcześniejszego silnego ich zanieczyszczenia (Adamczyk i Witczak, 1985; Wood i in., 1990).

Przez określenie wieku wody należy rozumieć nie tylko wyznaczenie średniej wielkości wieku, ale także określenie tzw. funkcji przejścia (funkcji odpowiedzi,  $g(\tau)$  w Aneksie II) opisującej rozkład czasu dopływu do miejsca obserwacji. Tylko niektóre metody znacznikowe dają takie możliwości i to tylko w odniesieniu do wód młodych, jak to szczegółowo omówiono w rozdz. 2.4. Szczególnie uprzywilejowana w tym względzie jest metoda trytowa, wskutek impulsowego charakteru funkcji wejścia, tzn. stężenia trytu w wodach opadowych docierających do wód podziemnych.



Rys. 2.5. Rozkład czasu przejścia dla jednej ze studni (st. 7) w GZWP-451 uzyskany z symulacji numerycznej i modeli komorowych (Kania i in., 2005).

Model numeryczny daje stężenia znacznika dla założonej iniekcji impulsowej i dla porównania z kształtem funkcji odpowiedzi modeli komorowych wymaga dopasowania skali stężenia (p. tekst).

Dla modelu numerycznego, średni wiek znacznika ( $\tau$ ), w skale porowej równy wiekowi wody, został obliczony wzorem (1.12)

Na rysunku 2.5 pokazano przykład rozkładów czasów przejścia (wieków) uzyskanych z interpretacji stężeń trytu w jednej ze studni w rejonie piasków bogucickich, w porównaniu z rezultatem symulacji uzyskanej z pomocą wykalibrowanego modelu numerycznego (p. rozdz. 2.10). Początkowo dopasowano do danych trytowych model dyspersyjny (DM) o średnim wieku 128 lat i parametrze dyspersyjnym  $P_D = 0,5$ . Symulacja numeryczna dała jednak wiek 194 lata o rozkładzie czasu przepływu podobnym, jak w przypadku modelu komorowego. Nie ma w tym sprzeczności, gdyż

w przypadkach dużej dyspersji różne pary wartości  $\tau$  i  $P_D$  dają podobne rozkłady czasu przejścia (przykład na rys. 1.11). W rozpatrywanym przykładzie wszystkie modele o dużej wartości  $P_D$  dają równie dobre dopasowania (na rys. 2.5 pokazano dodatkowo uzyskaną z modelu dyspersyjnego, DM, o pośrednim wieku). Ten przykład potwierdza pogląd o braku jednoznacznych rozwiązań odwrotnych w przypadkach dużej rzeczywistej i/lub pozornej dyspersji (rozdz. 1.2.6 i 2.10).

Rozkład czasu przepływu pokazany na rysunku 2.5 jest wynikiem różnych dróg dopływu wody do ujęcia, oznaczając dużą pozorną dyspersję, gdyż nie mają one nic wspólnego z rzeczywistą dyspersją hydrodynamiczną. Przykład ten pokazuje, że przy silnej pozornej dyspersji, mimo średniego wieku wynoszącego np. ok. 150 do 200 lat, występują strugi wody o krótkim i bardzo krótkim czasie przepływu (najwięcej strug wody ma czas poniżej 50 lat), a także istnieją strugi o czasie przepływu kilkaset lat i właśnie te ostatnie znacznie wpływają na dużą wartość średniej wieku wody.

Numeryczne symulacje rozkładu stężeń znacznika zachowawczego w danym punkcie systemu, wynikające z iniekcji impulsowej, dają bezpośrednio rozkład czasu dopływu (wieków). Jednak nie ma możliwości znormalizowania obliczonych stężeń w sposób taki sam jak w przypadku modeli komorowych, gdzie w założeniu cały znacznik pojawiający się na wejściu systemu dopływa do punktu pomiaru. A więc dla porównania z modelami komorowymi, a więc skalę pionową modeli numerycznych należy dopasować do modeli komorowych.

Zmniejszanie się stężeń trytu, pochodzącego z wybuchów termojądrowych, stanowić będzie znaczne ograniczenie metody trytowej w najbliższych dziesięcioleciach. Jednak, nawet po całkowitym zaniknięciu trytu termojądrowego, pozostanie tryt naturalny, który będzie także służył do datowania, ale za pomocą wzoru (I.3), tzn. tylko z rozpadu promieniotwórczego.

W dalszej przyszłości, zwłaszcza w przypadku uruchomienia energetycznych reaktorów termojądrowych, należy oczekiwać następnego znacznego zwiększenia stężenia trytu w opadach oraz w młodych wodach infiltracyjnych.

Z innych metod pomiarowych freony (F-11, F-12 i F-113) oraz SF<sub>6</sub> znajdują ostatnio coraz większe zastosowanie w badaniach wód podziemnych, zwłaszcza w USA, Szwajcarii i Niemczech. Znaczniki te zastosowano w badaniach piasków bogucickich, GZWP-451 (Kania i in., 2005; Zuber i in., 2005a). Stosowanie tych znaczników jest przede wszystkim uzasadnione wspomnianym wcześniej zanikiem sygnału trytu z wybuchów termojądrowych i wynikającym z tego spodziewanym ograniczeniem stosowalności metody trytowej, a także możliwością selekcji odpowiednich modeli interpretacyjnych i ewentualnej identyfikacji mieszania się młodych wód (p. rozdz. 2.4.1), w razie użycia równocześnie kilku znaczników mających różne funkcje wejścia, tzn. różne historie zmian stężeń atmosferycznych (p. Aneksy I i II).

Należy jednak pamiętać, że metody datowania, polegające na pomiarze gazów (<sup>3</sup>He, <sup>85</sup>Kr, freony i SF<sub>6</sub>), nie nadają się do stosowania w wodach bogatych w inne gazy naturalne, takie jak CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S. W takich wodach zazwyczaj następuje

częściowe lub całkowite odgazowanie badanej wody w czasie poboru lub nawet w czasie dopływu do miejsca poboru (np. w odwiercie wskutek zmniejszania się ciśnienia podczas przepływu do góry). Podczas ogólnego odgazowania, stężenia gazów śladowych ulegają również dużej niekontrolowanej redukcji.

### 2.1.3. Datowanie wód metodą radiowęglową

Metodę  $^{14}\text{C}$  stosuje się najczęściej w badaniach głębszych i/lub rozległych systemów, zazwyczaj już poza obszarem zasilania, w obszarze napiętego zwiędła wody. Aby wykluczyć możliwość udziału składowej młodej, lub kontaminacji taką wodą w otworze, zaleca się także pomiar stężenia trytu. Należy również mierzyć skład izotopów trwałych węgla, tzn. określać  $\delta^{13}\text{C}$  dla lepszego rozpoznania hydrochemii węglanów, a także skład izotopów trwałych wody, tzn. określać  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  dla uzyskania możliwości odróżnienia wód zasilanych w holocenie od wód zasilanych w innym klimacie.

Podczas poboru próbek wody z głębokich otworów należy dołożyć szczególnych starań, aby uzyskać zadowalającą reprezentatywność. Trudności istnieją podczas pobierania próbek z otworów innych niż otwory hydrogeologiczne (np. z otworów złożowych przy pobieraniu próbek kolejno od dołu do góry po zakończeniu wiercenia), zwłaszcza w przypadkach udostępnienia różnych horyzontów wodnych. W takich przypadkach bardzo często badana woda zawiera domieszki płynu płuczkowego lub wody z innego horyzontu wodonośnego. Może wtedy zachodzić efekt opisany w przykładzie 2 w Aneksie I.3, który prowadzi do błędnej oceny wieku  $^{14}\text{C}$ .

Metoda  $^{14}\text{C}$  ma kilka ograniczeń, które wynikają przede wszystkim z pośredniego charakteru znacznika, tzn., że znacznik znajduje się w rozpuszczonych związkach węgla nieorganicznego (głównie  $\text{HCO}_3^-$ ). Teoretyczny zasięg metody wynosi ok. 30–35 tys. lat, ale ze względu na niepewność w oszacowaniu początkowej zawartości znacznika na obszarze zasilania w przeszłości, niepewność oznaczenia wieku może wynosić nawet do kilku tysięcy lat. Ze wzoru na rozpad promieniotwórczy wynika bezpośrednio wzór:

$$\tau_a = 8268 \cdot \ln[qC_0/C(^{14}\text{C})] \cong 8300 \cdot \ln[qC_0/C(^{14}\text{C})], \quad (2.8)$$

gdzie  $\tau_a$  – przyjęte w niniejszej pracy oznaczenie wieku otrzymanego z rozpadu promieniotwórczego znacznika (nazywane wiekiem znacznikowym lub pozornym), w tym przypadku wiekiem radiowęglowym;  $C_0$  – założona aktywność początkowa  $^{14}\text{C}$ , wynosząca np. 100 pmc (procent węgla współczesnego, ang. *percent of modern carbon*);  $C(^{14}\text{C})$  – mierzona aktywność  $^{14}\text{C}$  w badanej próbce wody, również wyrażona w pmc;  $q$  – tzw. poprawka Pearsona, uwzględniająca zmiany składu izotopowego węgla ( $\delta^{13}\text{C}$ ) wynikające z rozpuszczania węglanów (p. wzór (I.4)).

W Aneksie I.3 omawiano szczegółowo ograniczenia stosowania wartości  $\delta^{13}\text{C}$  do obliczeń wieku radiowęglowego za pomocą wzoru (2.8) lub programów PHREEQC-2

i NETPATH. Należy wspomnieć, że stosowanie poprawki Pearsona jest wiarygodne w przypadku wymiany izotopowej, zachodzącej wskutek rozpuszczania i wytrącania węglanów fazy stałej, jeżeli rozpuszczanie dotyczy świeżego materiału skalnego, którego skład izotopowy jest znany. Jeżeli wymiana zachodzi z materiałem, który już jej wcześniej podlegał, skład izotopowy (tzn. wartość  $\delta^{13}\text{C}$ ) nie ulega istotnej zmianie, ale atomy  $^{14}\text{C}$  ulegają czasowemu uwięzieniu w fazie stałej i ich liczba maleje w rozpuszczonych węglanach, co oznacza niekontrolowane zawyżenie wieku.

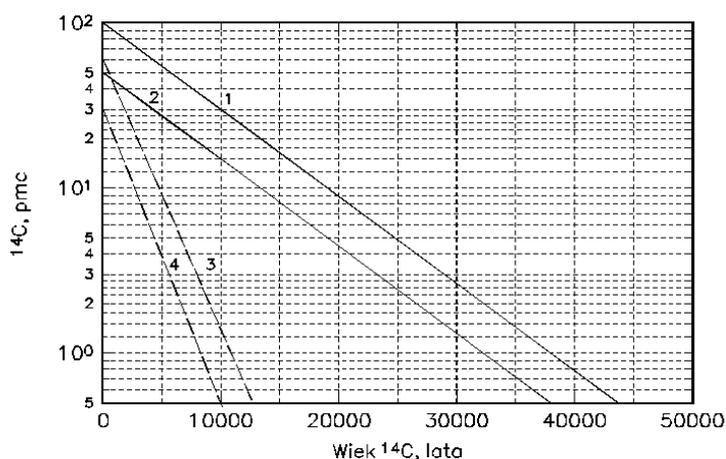
Pierwsze ciekawe i pouczające opublikowane przykłady zastosowania metody  $^{14}\text{C}$  na obszarze Polski dotyczą określenia wieku wód termalnych Cieplic Zdroju i Łądka Zdroju (Dowgiałło i in. 1974, Ciężkowski i in., 1985, 1992; Zuber i in., 1995). Pokazano w nich, że wody termalne Łądka mają wiek radiowęglowy odpowiadający wczesnemu holocenowi, a wody Cieplic są wodami plejstoceniowymi. Stwierdzony wiek posłużył do określenia kilku parametrów badanych systemów, głównie za pomocą wzorów (2.4)–(2.6) (Zuber i in., 1995; Zuber i Ciężkowski, 1997; p. też rozdz. 2.9).

Metoda radiowęglowa była pomocna w określeniu wieku wód w rejonie Łeby i przyczyn zasolenia w niektórych ujęciach, dając wiek  $^{14}\text{C}$  zgodny ze składem izotopów trwałych wody, wskazując w jednych ujęciach obecność wody zasilanej w holocenie, a w innych obecność wody zasilanej z końcem ostatniego glaciału (Kwaterkiewicz i in., 1999, 2000). Podobnie metoda  $^{14}\text{C}$  była przydatna w połączeniu z metodą trytową i metodą izotopów trwałych wody do identyfikacji zasolenia płytkich wód w rejonach Żarnowca (Grabczak i in., 1988a), elektrociepłowni II w Gdańsku (Grabczak i in., 1988b) i Żuław (Zuber i in., 1990). Metoda  $^{14}\text{C}$  została także zastosowana w badaniach wód w piaskach trzeciorzędowych na obszarze Wielkopolski (Górski, 1989).

W latach 2000–2003 prowadzono szczegółowe badania dwóch trzeciorzędowych systemów piaszczystych, tj. piasków bogucickich (GZWP-451) i piasków części wschodniej subniecki głubczycko-kędzierzyńskiej (GZWP-332). Dla pierwszego z tych dwóch systemów już wstępne analizy pokazały niespodziewanie małą zawartość  $^{14}\text{C}$  w rozpuszczonych węglanach (DIC). Na przykład, w czterech otworach położonych w obszarze zasilania lub blisko tego obszaru, stężenie trytu i  $^{14}\text{C}$  wynosiły w 2000 r. odpowiednio 0, 19, 15 i 21 T.U. oraz 59, 37, 55 i 50 pmc, przy czym  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  wynosiło ok.  $-12\%$ . W innym otworze w 1988 r. było 85 T.U. i 60 pmc (Zuber i in., 2005a). Podobnie stężenia  $^{14}\text{C}$  w dalszych otworach były zdecydowanie zbyt małe. Badania próbek skał wykazały znaczne zawartości węglanów w fazie stałej, wynoszące 3–10% w piaskach i 25–29% w piaskowcach. Okazało się oczywistym, że zawartość  $^{14}\text{C}$  w DIC zarówno w obszarze zasilania, jak i wzdłuż linii przepływu znacznie się zmniejszyła przez wymianę izotopową z węglanami fazy stałej, co wydawało się stwarzać trudną sytuację dla oceny wieku metodą  $^{14}\text{C}$ . Z wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  oraz stężenia gazów szlachetnych okazało się, że dwa otwory położone najdalej od obszaru zasilania zawierają wodę zasilaną w okresie zimnego klimatu z zawartością  $^{14}\text{C}$  wynoszącą  $-0 \pm 1$  pmc. Przyjmując wiek tej wody jako odpowiadający końcowemu etapowi ostatniego zlodowacenia, tj. od 13,5 tys. do ok. 10 tys. lat, oraz początkowe stężenie

w granicach 30÷60 pmc, można wykreślić linie 3 i 4 pokazane na rysunku 2.6. Mimo dużej niepewności, taka interpretacja dała możliwość przybliżonej oceny rozkładu przestrzennego wieku w badanym systemie na podstawie analizy  $^{14}\text{C}$  w studniach i odwiertach, znajdujących się na pośrednich i dużych odległościach od obszaru zasilania (Duliński i in., 2002a; Kania i in., 2003, 2005; Zuber i in., 2005a). Podobne ograniczenia metody  $^{14}\text{C}$  mogą wystąpić w innych piaszczystych systemach w przypadku dużej zawartości minerałów węglanowych.

Metoda radiowęglowa okazała się także przydatna w badaniach wody w piaskach sarmatu wschodniej części subniecki głęboczycko-kędzierzyńskiej (Witczak i in., 2006; rozdz. 2.10) oraz w dokumentowaniu ujęć wody z piasków kredy gdańskiej, zasilanych i drenowanych pośrednio przez sedymenty trzecio- i czwartorzędowe (Sardurski, 1989), pomimo znacznych niepewności. W przypadku kredy gdańskiej niepewności te wynikają przede wszystkim z pośredniego zasilania, zachodzącego w znacznej części przez margle i gezy, co powoduje zawyżenie wieku  $^{14}\text{C}$  wskutek wymiany izotopowej między węglanami fazy ciekłej i stałej, zachodzącej bardzo efektywnie w mikroporowatej matrycy tych utworów (p. rozdz. 1.2.6 i Aneks I.3).



Rys. 2.6. Stężenie  $^{14}\text{C}$  w wodach podziemnych w zależności od ich wieku, przy założeniu przepływu tłokowego.

Linie przedstawiają zmiany stężenia: 1 – wskutek rozpadu promieniotwórczego dla  $C_0 = 100$  pmc, 2 – wskutek rozpadu promieniotwórczego dla  $C_0 = 50$  pmc. Linie 3 i 4 pokazują w przybliżeniu przykład zmian  $^{14}\text{C}$  wskutek dodatkowej redukcji stężenia w wyniku wymiany izotopowej między węglanami rozpuszczonymi w wodzie i minerałami węglanowymi w piaskach badenu zbiornika GZWP-451

Wyniki analiz izotopowych wód z utworów holocenijskich na Żuławach okazały się dla kilku płytkich ujęć bardzo ciekawe i nietypowe. Stężenie  $^{14}\text{C}$  wynosiło od ok. 30 do ok. 50 pmc, dla  $\delta^{13}\text{C}$  wynoszących od ok. +2 do ok. +7‰, mimo składów izotopowych i zasolenia wskazujących na dominację wody wieku glacialnego (Zuber i in.,

2000c; Zuber i in., 2001b). Znacznie podwyższone stężenie  $^{14}\text{C}$  i wartość  $\delta^{13}\text{C}$  w stosunku do ascendujących z piasków kredowych wód wieku glacialnego są interpretowane jako rezultat rozpadu młodej materii organicznej zawartej w osadach holocenu, prowadzącej do produkcji  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$ , zawierających  $^{14}\text{C}$ . Obfite wydzielanie się tych gazów było widoczne w badanych otworach.

Niepewność w ilościowym określeniu wieku wód metodą  $^{14}\text{C}$  w szczelinowych utworach węglanowych triasu północnego GZW i w wapieniach malmu w rejonie Krakowa również wynikają z wymiany izotopowej węgla zachodzącej wzdłuż całej drogi przepływu. Mimo niepewności, nawet jakościowe zastosowanie metody  $^{14}\text{C}$  okazało się bardzo pomocne w lepszym rozpoznaniu obu badanych systemów wód podziemnych i do oceny ich odporności na potencjalne zanieczyszczenia antropogeniczne (Rózkowski, 1993; Chmura i in., 1997; Kowalczyk i in., 2002; Kowalczyk, 2003; Zuber i in., 2004, 2005b). Metoda  $^{14}\text{C}$  została także zastosowana w sposób jakościowy w badaniach izotopowych słodkich i zmineralizowanych wód termalnych w utworach węglanowych niecki podhalańskiej, potwierdzając dominujący udział wód zasilanych w okresie holocenu (Małecka i Nowicki, 2002; Małecka, 2003).

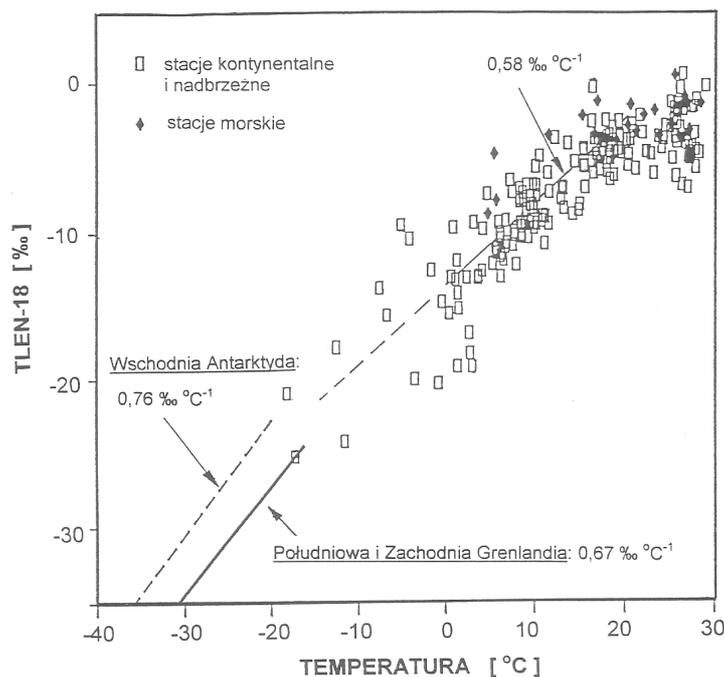
Reasumując, obliczenia wieku wód metodą  $^{14}\text{C}$  nie są wiarygodne w przypadku wód w skałach węglanowych oraz w innych skałach zawierających znaczne zawartości węglanów. Szczególnie zawodna jest ocena wieku w skałach szczelinowych o dużej mikroporowatości (np. kredy i margle), gdyż duża powierzchnia kontaktu woda–skała, istniejąca w małych mikroporach, sprzyja bardzo efektywnej wymianie izotopowej. Metoda  $^{14}\text{C}$  całkowicie zawodzi w wodach z dopływem  $\text{CO}_2$  pochodzenia wgłębnego (czyli w szczawach), a także sprawia zasadnicze trudności w utworach zawierających substancje organiczne podlegające reakcjom prowadzącym do powstawania metanu i dwutlenku węgla.

#### **2.1.4. Datowanie za pomocą izotopów trwałych tlenu i wodoru ( $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ )**

Długotrwałe obserwacje składów izotopowych opadów i wód źródeł krasowych umożliwiają w niektórych przypadkach określenie czasu przepływu przez kanały krasowe, dzięki identyfikacji anomalnych składów izotopowych w poszczególnych obfitych opadach. Metoda ta w kombinacji z oznaczeniem wieku trytowego posłużyła do wyznaczenia parametrów hydrogeologicznych całego masywu Schneebergu w Alpach Styryjskich (Małoszewski i in., 2002).

Wody w małych zlewniach i w płytkich studniach mogą być dobrze datowane za pomocą zmian sezonowych  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  w opadach. Zmiany te, mimo stopniowego wytłumiania w wodach podziemnych, są często mierzalne w wypływach dla średniego czasu przepływu, wynoszącego kilka lat, przy czym zazwyczaj mierzy się tylko zmiany  $\delta^{18}\text{O}$  (Małoszewski i in., 1983; McGuire i in., 2002).

Wykorzystywanie zmian sezonowych składu izotopowego wód powierzchniowych jest szczególnie przydatne w określaniu czasu dopływu i procentowego udziału tych wód w ujęciach podziemnych położonych w pobliżu rzek lub jezior (p. rozdz. 2.5). Obserwacje zmian sezonowych w lizymetrach mogą być wykorzystane w badaniach wielkości infiltracji oraz do określania parametrów migracji zanieczyszczeń zachowawczych przez strefę aeracji (Małoszewski i in., 2006).



Rys. 2.7. Relacja między średnim rocznym składem izotopowego tlenu w opadach atmosferycznych a średnią roczną temperaturą powietrza. Dane pochodzą ze światowej sieci pomiarów składu izotopowego opadów, koordynowanej przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej w Wiedniu (Róžański i in., 1993)

Najważniejszym zastosowaniem izotopów trwałych tlenu i wodoru, jako narzędzia do datowania wód, jest ich wykorzystanie do określenia okresu klimatycznego, w którym nastąpiło zasilanie badanej wody (efekt klimatyczny). Sposób ten można stosować pod warunkiem wykluczenia możliwości zmian składu izotopowego wywołanych innymi przyczynami, jak np. efekt wysokościowy lub domieszka wód powierzchniowych. Szczególnie przydatna jest ta metoda do odróżniania szczaw zasilanych w holocenie od szczaw zasilanych w okresie zimniejszego klimatu oraz do odróżniania wód przedplejstoceńskich. Dla wystarczająco gęstej sieci poboru próbek można niekiedy wyznaczyć położenie granicy między wodami holocenijskimi i wodami

wieku glacialnego, co umożliwia datowanie wody w sposób przybliżony (np. Zuber i in., 1990, 2005b).

Do orientacyjnego określenia temperatury zasilania wód przedplejstocenyckich może służyć rysunek 2.7, jeżeli wartości  $\delta^{18}\text{O}$  badanych wód znajdują się na światowej linii opadów lub mogą być do niej ekstrapolowane. Na przykład za pomocą podobnego rysunku określono warunki klimatyczne zasilania najgłębszych solanek GZW (Pluta i Zuber, 1995).

### 2.1.5. Inne metody znacznikowe oraz kompleksowa interpretacja

Metody znacznikowe w badaniach wód podziemnych zaczynają być w świetle metodami stosowanymi rutynowo, zwłaszcza w określaniu genezy wód, procesów mieszania się wód o różnej genezie lub różnych drogach dopływu oraz w badaniach wieku wód, służących między innymi do szybkiego i bezpośredniego określania odporności na zanieczyszczenia antropogeniczne (np. Craig i McDonnell, 2005; Glynn i Plummer, 2005; Sidle, 1998). Ogólnie wiadomo, że w badaniach terenowych uzyskuje się tym bardziej wiarygodne wyniki, im więcej metod się zastosuje. Zasada ta oczywiście stosuje się także do badań z wykorzystaniem znaczników środowiskowych, zwłaszcza w razie konieczności identyfikacji mieszania się różnych wód. Jednak w przypadku wód współczesnych istnieją dwa zasadniczo różne podejścia do stosowania znaczników o zmiennych w czasie stężeniach w wodach infiltracyjnych. Jedno podejście, które można nazwać „szkołą amerykańską”, polega na jednokrotnym pomiarze możliwie jak największej liczby różnych znaczników (np. tryt,  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ , freony,  $\text{SF}_6$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ ). „Szkoła europejska” natomiast stosuje raczej użycie mniejszej liczby znaczników, ale mierzonych przez pewien okres (np. tryt,  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ ).

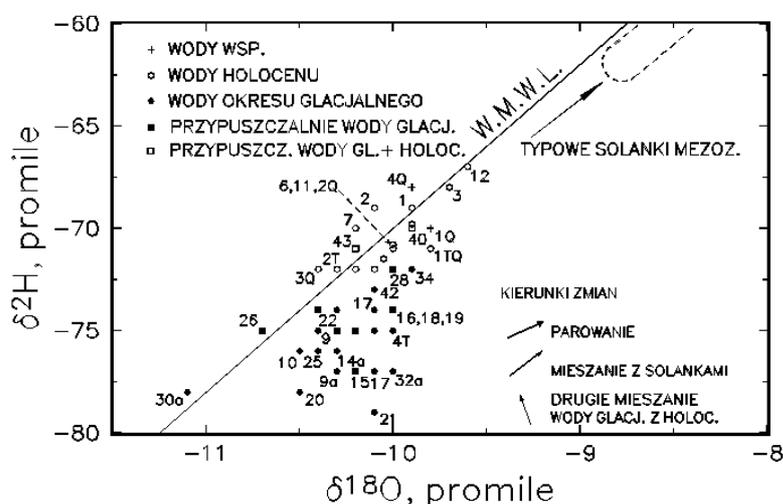
Z poprzedniego rozdziału wynika, że zwłaszcza w przypadku wód zasilanych przed okresem industrialnym nie można ograniczać się tylko do metody  $^{14}\text{C}$ , gdyż konieczny jest pomiar trytu lub innego znacznika antropogenicznego, aby wykluczyć lub potwierdzić obecność domieszki wody współczesnej. Zazwyczaj konieczny jest także pomiar  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  wody do weryfikacji wieku holocenyckiego i przedholocenyckiego, otrzymywanego metodą  $^{14}\text{C}$ , a w niektórych przypadkach nawet do kalibracji metody  $^{14}\text{C}$ , jak np. w piaskach bogucickich omówionych w rozdz. 2.1.3. Wartość  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  umożliwia zazwyczaj odróżnienie wody zasilanej w różnych okresach klimatycznych, a więc w tym ograniczonym zakresie także służy do datowania wód (p. rys. 1.13). Podobne znaczenie ma pomiar stężeń Ne i Ar, a także Kr i Xe, służących do określania temperatury, jaka istniała na obszarze zasilania badanej wody (NGT – ang. *noble gas temperature*, temperatura gazów szlachetnych) dotychczas w niewielkim stopniu stosowany w Polsce. Metoda gazów szlachetnych umożliwia niezależnie weryfikować klimatyczną interpretację  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ , jak to zostało pokazane w dalszej części niniejszego podrozdziału i w Aneksie I.5.

Pomiar nadmiaru  $^4\text{He}$  w wodzie podziemnej, wynikający z rozpadu *in situ* pierwiastków szeregu uranowego i torowego oraz migracji helu z głębszych warstw, służy do datowania wód w bardzo szerokim zakresie, teoretycznie od ok. 10 lat (zazwyczaj od kilkuset lat) do kilku milionów lat (p. Aneks I.4). Stopień wiarygodności tej metody zależy w znacznej mierze od dysponowania pomiarami wzdłuż linii przepływu i w miarę możliwości na różnych głębokościach. Bardzo pouczający, a przy tym prosty przykład zastosowania tej metody do datowania wód młodych odnosi się do interpretacji danych trytowych pokazanych na rysunku 2.2. W otworze 1, dla wieku wody ok. 100 lat, nadmiar  $^4\text{He}$  wyniósł  $2,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ , czyli ok. 50% ponad stężenie równowagowe w temperaturze  $10^\circ\text{C}$  ( $4,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ ) (Zuber i in., 2004). W otworze 2 natomiast nadmiar  $^4\text{He}$  wyniósł  $32,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ , czyli 12 razy więcej. Te otwory dzieli stosunkowo niewielka odległość i znajdują się w tej samej strefie wapieni malmu. Przyjmując liniową zależność stężenia nadmiaru  $^4\text{He}$  od wieku, otrzymuje się dla składowej bez trytu wiek wynoszący ponad 2 tys. lat w otworze 2. Dlatego, niezależnie od interpretacji danych trytowych, pomiar stężenia  $^4\text{He}$  potwierdził w tym otworze obecność znacznie starszej wody bez trytu oraz umożliwił przybliżoną ocenę jej wieku.

Piaski oligocenu niecki mazowieckiej należą do najszerszej badanych znacznikowo systemów wód podziemnych w Polsce. Są one zasilane i drenowane głównie pośrednio wskutek przesiąkania przez słabo przepuszczalne osady pliocenu, mimo istnienia wychodni na południowym wschodzie i kilku okien hydrogeologicznych (Macioszczyk, 1985), co prowadzi do bardzo nieregularnego charakteru przepływu. Dodatkowym czynnikiem utrudniającym datowanie jest dopływ z głębszych utworów, zachodzący w niektórych rejonach. Wskutek wymienionych przyczyn wiek wody może być bardzo zróżnicowany przestrzennie i głębokościowo, nawet zastosowanie kilku metod znacznikowych nie daje jednoznacznej interpretacji, prowadząc do kontrowersji.

Pierwsze oznaczenia składu izotopowego wody i zawartości  $^{14}\text{C}$  dla kilku otworów w rejonie Warszawy, wykonane dla Państwowego Instytutu Geologicznego, były interpretowane jako charakterystyczne dla wody zasilanej z końcem ostatniego zlodowacenia (J. Grabczak i A. Zuber – niepublikowane). Dowgiało i in. (1988a; 1990), interpretując dane  $^{36}\text{Cl}$  i skład izotopowy wody założyli przepływ jedynie od wychodni i okien hydrogeologicznych, dochodząc do wniosku, że w centralnej części niecki mazowieckiej dominują wody zasilane w klimacie podobnym do klimatu współczesnego, ale o wieku ponad 200 tys. lat. Według tej hipotezy, mierzalne stężenie  $^{14}\text{C}$  w niektórych otworach pochodzi z pewnego udziału dopływu wody holocenijskiej od okien hydrogeologicznych. Nowicki (1991) bardziej szczegółowo zinterpretował dane  $^{14}\text{C}$  i wartości  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , otrzymując wiek w granicach 14–57 tys. lat (pomijając otwór w Rykach). Przyjmując na podstawie wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  zasilanie w klimacie podobnym do współczesnego, autor ten uznał dominujący udział wód interglacjalnych, z pozornym wiekiem  $^{14}\text{C}$  i uranowym wskutek pewnego dopływu wody holocenijskiej.

Wstępne wyniki analizy gazów szlachetnych sugerowały jednak dominującą obecność wody pochodzącej z infiltracji z końcem ostatniego zlodowacenia (Zuber i in., 1997b). Dowgiałło i Nowicki (1997), interpretując wszystkie wcześniejsze wyniki, stanowczo wykluczyli możliwość zasilania w okresie ostatniego zlodowacenia i wypowiedzieli się za zasilaniem w okresie ostatniego interglacjału i we wczesnym holocenie, z ewentualnym kilkuprocentowym udziałem wody „z okresu wycofywania się lodowca”. Interpretując stężenie  $^{14}\text{C}$ , założono dopływ tego znacznika jedynie od wychodni, zakładając „że ilaste utwory pliocenu stanowią warstwę nieprzepuszczalną dla  $\text{HCO}_3^-$ ”, mimo iż jony te należą do najłatwiej przechodzących przez membrany ilaste (Kharaka i Berry, 1973).



Rys. 2.8. Skład izotopowy wód piasków oligocenu niecki mazowieckiej z numeracją punktów poboru próbek podaną w pracy Zuber i in. (2000b)

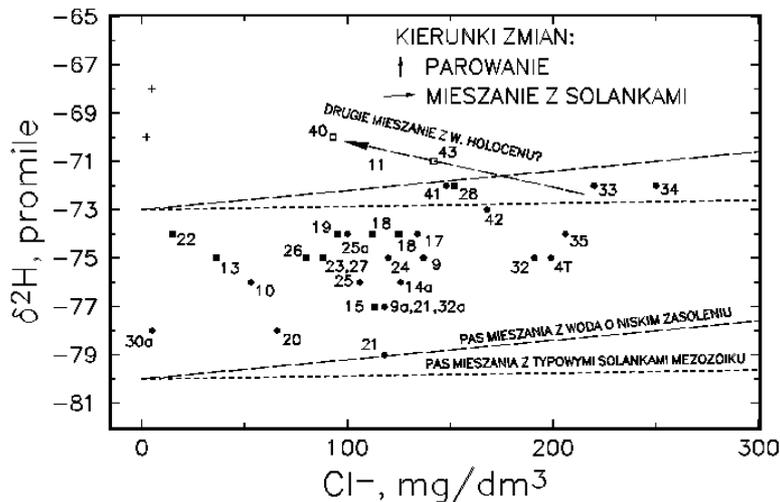
Q – wody z utworów czwartorzędowych, T – wody z wodonośnych przewarstwień w utworach pliocenu i miocenu.

Podana identyfikacja wód została dodatkowo oparta na stężeniu trytu,  $^{14}\text{C}$ ,  $\text{Cl}^-$  i gazów szlachetnych.

Wody oznaczone jako przypuszczalnie glacialne i/lub przypuszczalnie glacialne zmieszane z holocenijskimi określono na podstawie składów izotopowych i stężeń  $\text{Cl}^-$  (rys. 2.9)

Zuber i in. (2000b) przedstawili inną interpretację wszystkich wcześniejszych danych znacznikowych. Na rysunku 2.8 podano skład izotopowy badanych wód z podziałem na grupy wynikające z kompleksowej interpretacji wszystkich dostępnych danych, bez metody  $^{36}\text{Cl}$  i uranowej, jako zbyt mało wiarygodnych w odniesieniu do tego systemu. Na rysunku tym widoczne jest znaczące odchylenie składów izotopowych większości badanych wód od światowej linii opadowej, wymagające wyjaśnienia. Według prac cytowanych przez Zuber i in. (2000b), pod koniec ostatniego zlodowacenia istniały okresy cieplejsze, granica lodowca była w centralnej Szwecji, a wieczna zmarzlina na obszarze Polski nie miała charakteru ciągłego. Na obszarze

Polski istniało wiele jezior, w tym woda powierzchniowa zajmowała większą część obszaru centralnej Polski (Mojski, 1993). Ten zbiornik powierzchniowy był przypuszczalnie rezultatem spływu wód rzecznych, a nie drenażu wód podziemnych, czyli istniały warunki do infiltracji wód opadowych i powierzchniowych do niektórych systemów, wcześniej silnie zdrenowanych w czasie pełnego glacjału, gdy poziom morza był ok. 120 m niższy od obecnego. Zgodnie z rysunkiem 1.13 (patrz także rys. 1.9), wody powierzchniowe mają zazwyczaj składy izotopowe odsunięte od linii opadów wskutek odparowania części wody. Znacząca domieszka takich wód powierzchniowych (infiltrujących według tej hipotezy na przełomie zlodowacenia i holocenu) do wód wieku glacialnego może być przyczyną pewnego odsunięcia składów izotopowych od linii opadów w sposób widoczny na rysunku 2.8.

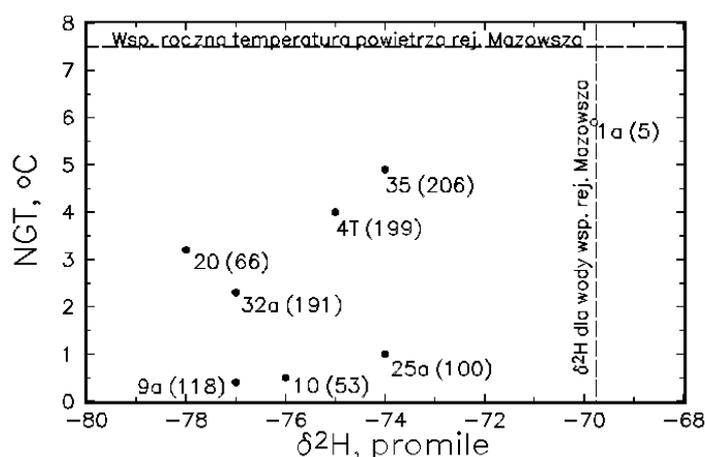


Rys. 2.9. Zależności  $\text{Cl}^-$ - $\delta^2\text{H}$  dla wód piasków oligocenu niecki mazowieckiej, oznaczenia jak na rys. 2.8.

Stosunkowo nieduże domieszki przedplejstocenijskich wód zasolonych powodują niewielkie zmiany składu izotopowego, ale wystarczające, aby utrudnić odróżnienie wód zasilanych w okresie glacialnym od wód holocenijskich (Zuber i in., 2000b)

Rysunki 2.8 i 2.9 przedstawiają pewien rodzaj określania domieszek innych wód i pochodzenia zasolenia, diskutowanych szerzej w rozdz. 2.4 i Aneksie I.1.8. Z rysunków 2.9 i 2.10 widać, że domieszka ascendującej zasolonej wody z formacji mezozoicznych może także powodować przesunięcie składów izotopowych wód wieku glacialnego w kierunku wód klimatu współczesnego. Z obu rysunków widać, że mimo maskujących efektów wywołanych parowaniem przed infiltracją i/lub domieszkami wód starszych, nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy o znacznej obecności wody zasilanej w okresie zimniejszego klimatu niż klimat współczesny.

Na rysunku 2.10 pokazano wyniki nielicznych oznaczeń NGT w wodach oligocenu niecki mazowieckiej, tzn. temperatury wody w czasie zasilania, oszacowanej ze stężeń gazów szlachetnych (p. Aneks I.5). Wyraźnie widać, że wszystkie badane wody wykazują niższą temperaturę (niepewność  $\pm 0,5$  °C) niż średnia współczesna powietrza nad powierzchnią gruntu. Skład izotopów trwałych i zawartość  $^{14}\text{C}$  w wodzie z otworu 1a (Ryki) wskazują na wodę holoceniową o wieku ok. 6,5 tys. lat, ale jej temperatura NGT jest nieco niższa od oczekiwanej. Jednak trudno z jednego pomiaru NGT w wodzie holoceniowej w rejonie niecki wyciągać istotne wnioski. Pozostałe wody wyraźnie charakteryzują się mniejszymi wartościami  $\delta^2\text{H}$  i NGT niż wody obserwowane współcześnie, sugerując zasilanie w zimnym klimacie. Warto jednak zauważyć, że wody o nieco zwiększonych wartościach  $\delta^2\text{H}$  i NGT charakteryzują się również zwiększonym stężeniem chlorków, które zgodnie z ogólnie przyjętymi poglądami pochodzą z ascencji starszych wód, przypuszczalnie będących pozostałością infiltracji w cieplejszych klimatach przedplejstoceniowych.

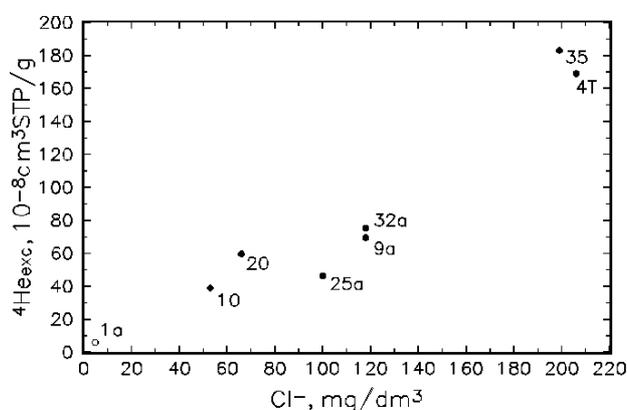


Rys. 2.10. NGT wyznaczone ze stężeń gazów szlachetnych dla wybranych wód niecki mazowieckiej, potwierdzające hipotezę o zasilaniu w klimacie zimniejszym od klimatu współczesnego; oznaczenia jak na rys. 2.8, a w nawiasach stężenia  $\text{Cl}^-$  w  $\text{mg/dm}^3$  (Zuber i in., 2000b)

Wykluczenie istotnej roli zasilania interglacjalnego postulowanego przez Dowgiałłę i in. (1988a, 1990), Nowickiego (1991) i Dowgiałłę i Nowickiego (1997) wymaga wiarygodnej oceny wieku, co jest trudne w przypadku mieszania się wód zasilanych w bardzo różnych okresach. Mało wiarygodna jest tu metoda  $^{14}\text{C}$ , chociaż w niektórych otworach obserwuje się obecność mierzalnych stężeń  $^{14}\text{C}$ , co może oznaczać dominację wody zasilanej przed końcem ostatniego zlodowacenia (Zuber i in., 2000b) lub domieszkę wody holoceniowej (Dowgiałło i Nowicki, 1997). Alternatywna możliwość zbyt małych zawartości  $^{14}\text{C}$  i zawyżonego wieku może wynikać

z wymiany izotopowej, jeżeli w utworach pliocenu i miocenu i/lub w piaskach oligocenu znajdują się minerały węglanowe o zawartościach wynoszących kilka lub więcej procent (Aeschbach-Hertig i in., 2002; Duliński i in., 2002a; p. Aneks I.3).

Z powyższych względów konieczna jest weryfikacja wieku  $^{14}\text{C}$  wód oligocenu niecki mazowieckiej innymi metodami, bardziej reprezentatywnymi niż metody  $^{36}\text{Cl}$  i uranowa. Do takich metod można zaliczyć metody nadmiaru  $^4\text{He}$  i  $^{40}\text{Ar}$  (p. Aneks I.4). Korelacja między nadmiarem  $^4\text{He}$  ( $^4\text{He}_{\text{exc}}$ ) i stężeniem  $\text{Cl}^-$  (rys. 2.11) pokazuje, że dla wód zawierających zwiększone stężenie chlorków, nadmiar  $^4\text{He}$  jest raczej związany z obecnością  $\text{Cl}^-$  niż z wiekiem wody, chociaż ogólnie stężenie  $\text{Cl}^-$  w wielu systemach także narasta z wiekiem.



Rys. 2.11. Nadmiar  $^4\text{He}$  w zależności od stężenia  $\text{Cl}^-$  dla wód w piaskach oligocenu niecki mazowieckiej (oznaczenia jak na rys. 2.8).

Wyraźnie widoczna jest korelacja między stężeniem nadmiaru  $^4\text{He}$  i zawartością chlorków w (Zuber i in., 2000b)

Jeżeli przyjmie się średnie stężenie nadmiaru helu ( $^4\text{He}_{\text{exc}}$ ) mierzone w otw. 1a ( $4,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$ ), jako odpowiadające wiekowi wody 6,5 tys. lat (wg  $^{14}\text{C}$ ) dla wody bez zwiększonego stężenia chlorków, to przy liniowym narastaniu tego stężenia z wiekiem woda o wieku ok. 200 tys. lat powinna mieć stężenie ok.  $150000 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$ , czyli około trzy rzędy wielkości więcej niż stężenie obserwowane w centralnej i północno-zachodniej części niecki. Gdy natomiast przyjmie się narastanie  $^4\text{He}_{\text{exc}}$  w sposób logarytmiczny (jak dla niektórych wód w Aneksie I.4), wówczas otrzymuje się jeszcze większe rozbieżności. Również założenie, że wiek oszacowany dla otworu 1a jest zawyżony, spowoduje zwiększenie rozbieżności. Do pewnego, ale nie wystarczającego, zmniejszenia rozbieżności prowadziłoby przyjęcie tego wieku jako zaniżonego.

Wartości  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ , obserwowane w piaskach oligocenu, są zgodne w granicach dokładności z wartościami atmosferycznymi (Zuber in., 1997b, 2000b), co również wyklucza wiek wody przekraczający znacznie 10 tys. lat. Stosunkowo szybkie podno-

szenie się zwierciadła wody po zmniejszeniu eksploatacji również pokazuje, że wiek tych wód nie może być zbyt duży (Bażyński, 1997).

Dla nieco pełniejszego obrazu warto omówić pokazane w tabeli 2.1 dane izotopowe znane dla głębszych wód rejonu niecki mazowieckiej. Solanka w Konstancinie jest typową solanką obserwowaną w wielu otworach udostępniających wody z utworów mezozoicznych Polski centralnej i północno-zachodniej, o wieku przedplejstoceniowym postulowanym według składu izotopowego (Zuber i Grabczak, 1991). Woda z otworu w Mszczonowie jest według składu izotopowego wodą z okresu glacialnego, a jej wiek  $^{14}\text{C}$ , obliczony ze wzoru (2.8), wynosi 9,4 tys. lat, co wskazuje na możliwość domieszki wody wczesnholoceńskiej. W każdym razie dane z tego otworu pokazują, że w niektórych rejonach niecki istnieją możliwości bardzo głębokiej penetracji stonkowo młodych wód. Głęboka penetracja młodych wód oznacza konieczność istnienia stref drenażu, czyli także ascenzji tych wód, np. do piasków oligocenu. Otwór z samowypływem w Przybyłowie znajduje się poza południowo-zachodnią granicą niecki, ale potwierdza istnienie na Niżu Polskim stref głębokiej penetracji wód holoceniowych z zasoleniem pochodzącym przede wszystkim z ługowania struktur solnych (Zuber i Grabczak, 1991).

Tabela 2.1. Dane izotopowe głębokich wód niecki mazowieckiej (Zuber i in., 2000b)

Miejsce, głębokość, formacja	Rok poboru	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\delta^2\text{H}$ ‰	Tryt T.U.	$^{14}\text{C}$ pmc	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	$\text{Cl}^-$ $\text{mg/dm}^3$
Konstancin, 1750 m, jura	1980	-6,2	-50	n.m.	n.m.	n.m.	40300
Przybyłów, 1750 m, kreda	1989	-10,2	-72	$0,0 \pm 0,5$	16,0	-11,8	5100
Mszczonów, 1650 m, kreda	1997	-10,5	-79	$0,0 \pm 0,5$	18,7	-13,0	100

Podany przykład wód w piaskach oligocenu niecki mazowieckiej pokazuje, że niekiedy, nawet stosując kompleksową interpretację różnych metod znacznikowych, trudno jest uzyskać jednoznaczne rozwiązanie problemu wieku wód, chociaż podstawowy problem genezy jest zazwyczaj dużo łatwiejszy, gdyż np. nie ma najmniejszej wątpliwości o infiltracyjnym pochodzeniu tych wód i obecności domieszki z geogenicznymi chlorkami.

Metody  $^4\text{He}$  i  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  okazały się też pomocne w potwierdzeniu interglacialnego wieku płytkich wód siarczkowych Buska Zdroju, gdyż bardzo duże stężenia  $^4\text{He}$  i  $^{40}\text{Ar}$  wykluczyły wiek holoceniowy (Zuber i in., 1997a). Wiek interglacialny postulowany był wcześniej na podstawie składu izotopowego wody zbliżonego do wody współczesnej oraz braku mierzalnego stężenia  $^{14}\text{C}$  (Grabczak i in., 1991). Te same gazy oraz  $^{21}\text{Ne}$  wykazały przedplejstoceniowy wiek głębszych solanek.

Często geneza głębokich wód i ich wiek (jedynie w sensie okresu geologicznego) mogą być określone na podstawie pojedynczego rezultatu analiz  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  (p. rozdz. 1.3.1). Jest to możliwe, gdy dzięki znacznej głębokości występowania wody można wykluczyć wpływ efektu sezonowego lub udziału wód powierzchniowych. Tak

na przykład zostało określone infiltracyjne pochodzenie solanek karbonu GZW (Rózkowski i Przewłocki, 1974; Zuber i Pluta, 1989; Pluta i Zuber, 1995) i wielu solanek Polski centralnej i północno-zachodniej (Zuber i Grabczak, 1991), morskie pochodzenie solanek Dębowca i Zabłocia (Dowgiałło, 1973) oraz Łapczycy (Grabczak i Zuber, 1983), a także wiek glacialny przejawu zasolonej wody w utworach permu na wschodnim obrzeżeniu GZW (Grabczak i in., 1991).

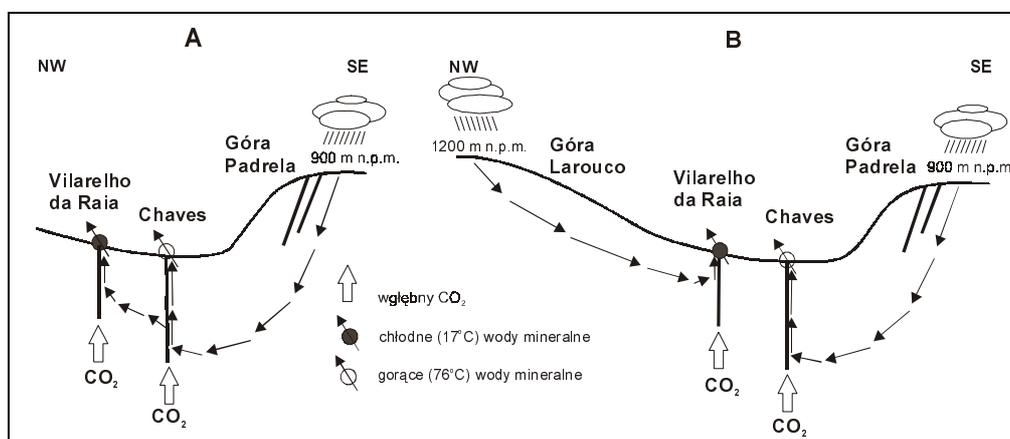
## 2.2. Kierunek i prędkość przepływu wód podziemnych

Określanie kierunku i prędkości przepływu wód podziemnych za pomocą znaczników środowiskowych wynika pośrednio z metod datowania, czyli z określania czasu przepływu między dwoma lub wieloma punktami obserwacji. Prędkość przepływu wody oblicza się z danych znacznikowych za pomocą wzoru (2.1) lub (2.2) (p. rozdz. 2.1). Wzory te są jednak słuszne tylko dla stanów ustalonych hydrodynamicznie i znacznikowo, jak to szczegółowo opisano w rozdz. 2.1.5. Dla strefy nasyconej oznacza to, że nawet w przypadku ustalonego przepływu wody, jeżeli zmiana kierunku nastąpiła w czasie krótszym niż różnica wieków między punktami obserwacji, to ta różnica wieków nie oddaje ani rzeczywistej aktualnej prędkości przepływu, ani kierunku przepływu. Z tych względów metody znaczników środowiskowych mają ograniczone zastosowanie do określania prędkości i kierunku przepływu wód podziemnych. Niemniej jednak, w przypadkach pojedynczych źródeł i otworów, metody te mogą być niezastąpione do określenia prędkości przepływu, jeżeli obszar zasilania został zidentyfikowany. Podobnie w przypadkach małej liczby otworów, poprawne wykreślenie hydroizohips może być utrudnione i wtedy metody znaczników środowiskowych mogą być przydatne do określenia zarówno prędkości przepływu, jak i głównych ich kierunków. W takich przypadkach każda metoda datowania omówiona w rozdz. 2.1 może być zastosowana, oczywiście wybór znacznika i metody musi zależeć od prędkości przepływu i/lub wielkości badanego systemu wód podziemnych. Należy zaznaczyć, że czasem metody znacznikowe wykluczają istnienie postulowanego kierunku przepływu lub istnienie połączenia hydraulicznego, co też jest istotną informacją o znaczeniu praktycznym.

### Kierunek przepływu

Przykłady wykorzystania składów izotopowych wód podziemnych do **bezpośredniego** określenia kierunków przepływu wód podziemnych zasilanych ze zbiorników lub cieków powierzchniowych można znaleźć w literaturze (Plata, 1989; Payne, 1990; Kovac i Drost, 1992). Cięższe izotopowo odparowane wody jezior i stawów, infiltrując w podłoże wyraźnie uwidaczniają się w wodach otworów obserwacyjnych, pokazując kierunek spływu wód podziemnych (np. Fritz i in., 1976; Stichler i Moser, 1979; Fontes, 1980; Hötzl i Werner, 1992; Yehdegho i in., 1997).

**Pośrednie** określanie kierunku przepływu wód podziemnych może odbywać się np. przez wykorzystanie efektu wysokościowego w składzie trwałych izotopów tlenu i wodoru. Wykorzystując tę metodę, całkowicie zmieniono wcześniejszy pogląd na kierunek zasilania szczaw w Vilarelho da Raia w Portugalii (rys. 2.12), a w przypadku wielu wód leczniczych Polski kierunki takie uściślono. W przypadku holocenijskich wód termalnych Łąka Zdroju, wykorzystanie efektu wysokościowego wyznaczonego metodami izotopów trwałych oraz gazów szlachetnych, a następnie konfrontacja uzyskanych rezultatów z geomorfologią i budową geologiczną okolic, pozwoliło na określenie położenia obszaru zasilania tych wód w obrębie Gór Białskich i być może także w SE części Gór Złotych. Wody dopływają do Łąka Zdroju z południowego wschodu, z odległości około 10 km (Ciężkowski, 1990; Zuber i in., 1995). Wykorzystanie efektu wysokościowego pozwoliło także na określenie położenia obszarów zasilania wód niektórych ujęć Krynicy Zdroju oraz składowej infiltracyjnej innych ujęć na wschodnich stokach doliny Krynicy, głównie w masywach Huzarów (861 m n.p.m.) i Kotylnicy (789 m n.p.m.). Dopływ wód do poszczególnych ujęć występuje od wschodu lub północnego wschodu (Zuber i in., 1999). Wykorzystanie tego efektu pozwoliło również na uściślenie kierunków dopływu do ujęć leczniczych wód pochodzenia infiltracyjnego kilkunastu miejscowości Karpat i Sudetów. Najciekawszym przypadkiem było stwierdzenie, że szczawy Szczawna Zdroju zasilane są z dwóch odrębnych obszarów – jedne infiltrują w sąsiedztwie miejscowości, drugie zaś pochodzą z infiltracji wód potoku Szczawnik, zasilanego w położonym około 5 km na południowy zachód masywie Chełmca (Ciężkowski, 1990; Ciężkowski i in., 1996).



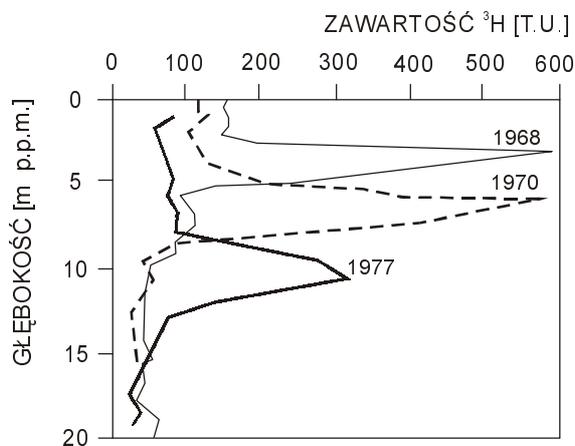
Rys. 2.12. Przykład zmiany poglądów na kierunek przepływu wód podziemnych na podstawie badań tlenu-18 (Marques i in., 2001):

A – wcześniejszy pogląd na zasilanie szczaw Vilarelho da Raia w Portugalii,  
B – model koncepcyjny powstały na podstawie wyników badań izotopów środowiskowych

Znaczniki środowiskowe stosuje się powszechnie do określania kierunków przepływów wód w systemach krasowych (np. Hötzl i Werner, 1992, LaMoreaux, 1989, 1993; Paloc i Back, 1992). Oprócz głównie wykorzystywanych trwałych izotopów tlenu i wodoru oraz trytu, stosuje się również inne izotopy, np. strontu i ołowiu (np. Petelet-Giraud i in., 2003).

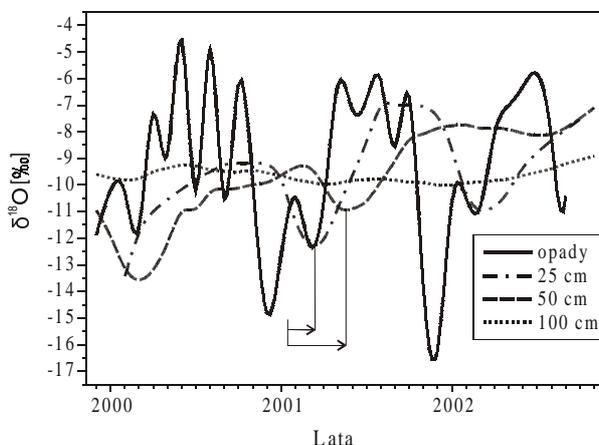
### Prędkość przepływu

Klasycznym przykładem **bezpośredniego** określania prędkości wody są badania przesączania w strefie aeracji, gdzie wykorzystuje się istnienie maksymalnej zawartości trytu w infiltrujących opadach w latach 1963–1964. Głębokość położenia maksimum w strefie aeracji umożliwia obliczenie prędkości przesączania (rys. 2.13). W przypadku ilastych margli kredy opolskiej prędkość ta wyniosła 5,7–9,3 m/rok (Bury i Postawa, 1993). Podobnie można wykorzystać sezonowe wahania składu izotopowego tlenu i/lub wodoru, jak to pokazano według badań Gorczyca (2003) na rysunku 2.14. Na rysunku widoczne jest zwiększające się opóźnienie minimum zimowego w składzie izotopowym wody na coraz większych głębokościach, ale niewidocznego już na głębokości 100 cm. Inny ciekawy przykład podano w pracy Małuszewskiego i in. (2006), gdzie wykorzystano obserwacje sezonowych zmian składów izotopowych wody do wyznaczenia prędkości infiltracji w strefie aeracji.



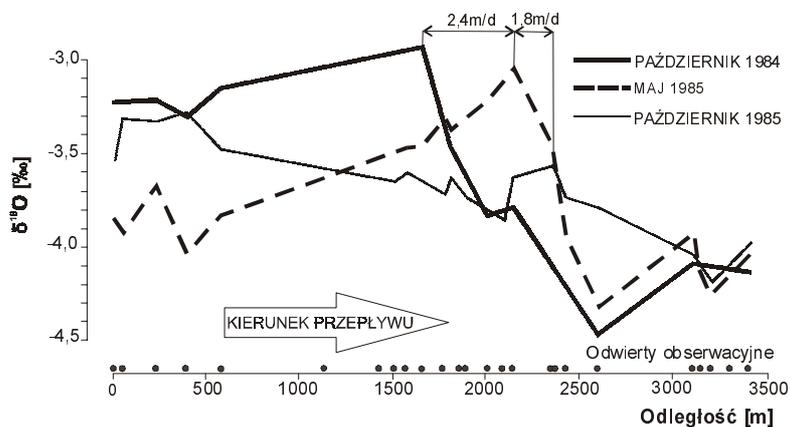
Rys. 2.13. Zawartość trytu w wodach porowych strefy aeracji w obrębie skał kredy Wielkiej Brytanii w różnych latach, obrazująca maksymalną jego zawartość w opadach atmosferycznych w latach 1963–1964 (Foster i Smith-Carrington, 1980)

W sposobie bezpośrednim, stosowanym w strefie saturacji, mierzy się w kolejnych ujęciach przemieszczanie się wyraźnego sygnału znacznika środowiskowego w wodach podziemnych. Znając odległości pomiędzy miejscami pomiaru oraz czas przemieszczenia się sygnału, możemy określić prędkość wody.



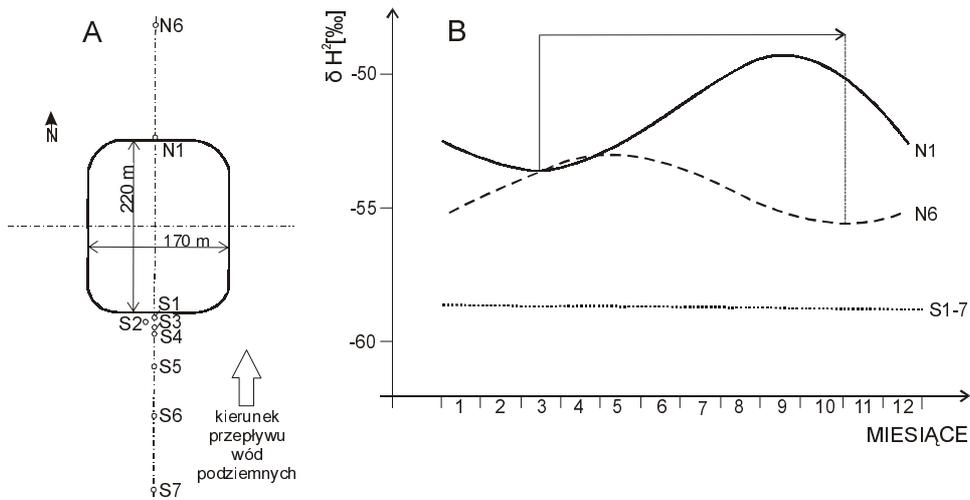
Rys. 2.14. Sezonowe zmiany  $\delta^{18}\text{O}$  w opadach atmosferycznych i w wilgoci glebowej w obrębie glin pylistych i piasków gliniastych na trzech głębokościach (25, 50 i 100 cm) na terenie ogródka meteorologicznego IMGW w Krakowie. Pomiary wykonywano z częstotliwością jeden raz w miesiącu; rysunek uproszczony (wg Gorczyca, 2003)

Przykładem charakterystycznym jest sytuacja powstała po jednorazowym spuszczeniu wody w trakcie prac remontowych z zapory Yermasoyia na Cyprze. Woda ze zbiornika, wzbogacona przez parowanie w trwale izotopy tlenu i wodoru, zasilila wówczas wody podziemne w piaskach i żwirach wypełniających niżej położoną długą dolinę (Ploethner i Geyh, 1990). Wody z odwiertów usytuowanych wzdłuż doliny wykazały przesunięcie charakterystycznego maksimum  $\delta^{18}\text{O}$  (rys. 2.15).



Rys. 2.15. Prędkości przepływu wód podziemnych w dolinie rzeki Yermasoyia na Cyprze po spuszczeniu wody ze zbiornika zapory określone na podstawie  $\delta^{18}\text{O}$  (wg Ploethnera i Geyha, 1990)

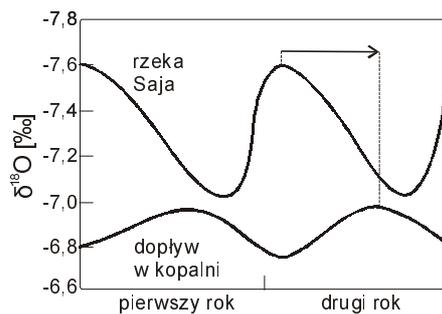
Zmiany sezonowe składu izotopowego wody w sztucznym zbiorniku umożliwiły określenie prędkości przepływu na podstawie przenoszenia się tych zmian wraz z infiltrującą wodą do otworów położonych wzdłuż kierunku przepływu (rys. 2.16). Innym przykładem może być dopływ wód rzeki Saja do wyrobisk kopalni cynku w Hiszpanii. Przesunięcie sezonowych wahań  $\delta^{18}\text{O}$  w wodach rzeki i w dopływie w kopalni (rys. 2.17) pozwala określić czas przepływu wód na ok. sześć miesięcy, co daje prędkość ich przepływu około 45 m/d.



Rys. 2.16. Określenie prędkości podziemnego przepływu wody na podstawie sezonowych wahań deuteru w rejonie sztucznego zbiornika (Stichler i Moser, 1979).

A – plan sytuacyjny, B –  $\delta^2\text{H}$  w wodach otworów.

Prędkość przepływu można obliczyć, dzieląc odległość pomiędzy piezometrami N1 i N6 (A) przez czas przepływu między wielkościami minimalnymi składu izotopowego wód w tych piezometrach (B)



Rys. 2.17. Zmienność w czasie zawartości  $\delta^{18}\text{O}$  w wodzie rzeki Saja i w dopływie do kopalni (wg Platy, 1989)

**Pośrednie** wyznaczenie prędkości przepływów można zilustrować na przykładzie systemów o różnej skali wielkości. W aluwiach Rodanu wyznaczono metodą  $^3\text{H}/^3\text{He}$  czas przepływu wód, wynoszący 2 do 12 lat, co przy odległościach od 4,5 km do ponad 15 km daje prędkości przepływu podziemnego wynoszące 1,1–2,3 km/rok (Fette i in., 2005).

Stosując metodę  $^{14}\text{C}$  określenia wieku wód, oszacowano na 1–3 m/rok prędkość wody dopływającej z podnóża Alp do obszaru Wenecji, gdzie tworzy ona tzw. głębszy poziom wodonośny w czwartorzędowych osadach lądowych i morskich (Bortolami i in., 1973).

Wiek wód w kompleksach piaskowców wielkiego basenu artezyjskiego w Australii, wyznaczony metodą  $^{36}\text{Cl}$ , pozwolił określić prędkości przepływu wynoszące 0,2–0,9 m/rok, przy odległościach do 1000 km (Bentley i in., 1986a, 1986b).

W Polsce pik trytu w opadach atmosferycznych z początku lat sześćdziesiątych XX w. stwierdzono w otworze Zakopane IG-1 z opóźnieniem ok. 19 lat (Małecka i Nowicki, 2002). Nieznane jednak jest bliżej położenie obszaru zasilania oraz zmiana warunków przepływu w skałach wskutek eksploatacji otworu, co nie pozwala na określenie naturalnej prędkości przepływu; w warunkach eksploatacji można ją szacować na kilkaset metrów na rok.

Prędkości i kierunki przepływu mogą też być wyznaczone w niektórych przypadkach mieszania się wód różnego pochodzenia, jeżeli jedna z komponent podlega przy tym okresowym zmianom składu izotopowego. Przykłady mieszania się wód rzecznych lub jeziornych, zasilających wody podziemne, szczegółowo omówiono w rozdz. 2.5.

### 2.3. Położenie obszarów zasilania

Badania składu izotopowego tlenu i wodoru mogą być pomocne w określaniu położenia obszarów zasilania wód pochodzenia meteorycznego, dzięki wykorzystaniu lokalnego tzw. efektu wysokościowego, przejawiającego się zmianą składu izotopowego opadów atmosferycznych w zależności od wysokości nad poziomem morza (p. Aneks I.1.3). Mechanizm tego efektu jest skomplikowany (Gat i in., 2001), ale w uproszczeniu można powiedzieć, że krople deszczu są w równowadze z parą wodną i mają coraz to cięższy skład izotopowy, im niżej położony jest obszar opadu. Do celów praktycznych efekt wysokościowy jest najczęściej określany przez bezpośrednie oznaczanie składu izotopowego opadów na różnych wysokościach obszarów górskich lub przez oznaczanie składu izotopowego wód podziemnych, dla których znana jest wysokość obszaru zasilania nad poziomem morza.

Pierwsze publikacje opisujące wykorzystanie efektu wysokościowego pochodzą z 1964 r. Do późniejszych ważniejszych prac, zawierających dokładną analizę zależności składu izotopowego opadów od wysokości n.p.m., należą badania, jakie prowadzili Fontes i Olivry (1977) w masywie Kamerunu na wybrzeżu atlantyckim zachod-

niej Afryki równikowej. Efekt wysokościowy określono tu na podstawie czteroletnich badań w 20 stacjach na wysokościach od poziomu morza, aż do 4095 m. Ciekawą pracę przedstawili także Bortolami i in. (1979), w której określono efekt wysokościowy na podstawie badań prowadzonych w październiku 1974 r. i kwietniu 1976 r. we włoskiej części Alp Zachodnich. Okazało się, że zarówno dla okresu wiosennego, jak i jesienno (o podobnych średnich miesięcznych temperaturach) uzyskano prawie taką samą zależność pomiędzy wysokością n.p.m. a wartością  $\delta^{18}\text{O}$  w opadach.

Tabela 2.2. Efekt wysokościowy dla  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  w wybranych regionach Europy i świata

Region	Zakres wysokości m n.p.m.	Efekt wysokościowy ‰/100 m		Źródło
		$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	
Niemcy			-3	Eichler, 1964
Austria, Gastein			-2	Dansgaard, 1964
Francja, masyw Mont Blanc	2200-4000		-3,9	Moser i Stichler, 1970
Czechy, Karkonosze	1030-1410	-0,28		Dinçer i in., 1970
Afryka zachodnia, masyw Kamerunu	0-4095	-0,155		Fontes i Olivry, 1977
Włochy, Piemont	400-2000	-0,31	-2,5	Bortolami i in., 1979
Szwajcaria, góry Jura	500-1200	-0,2		Siegenthaler i in., 1983
zachodnia Rumunia		-0,21	-1,7	Țenu i Davidescu, 1983
Indie, Himalaje	915-2150	-0,14		Bartarya i in., 1995
Grecja, Tracja	ok. 100-1500	-0,21		Leontiadis i in., 1996
Syria, zachodnia część	5-1540	-0,23	-1,65	Kattan, 1997
Arabia Saudyjska, zachodnia część	20-1960	-0,08	-0,38	Alyamani, 2001
Kostaryka południowa, wybrzeże Pacyfiku	3-3000	-0,14		Lachniet i Paterson, 2002

Wyniki wybranych badań, w których określono gradient izotopowy na podstawie oznaczeń trwałych izotopów tlenu i/lub wodoru w wodach opadowych dla różnych regionów Europy i świata przedstawiono w tabeli 2.2.

Na możliwość wykorzystania w Polsce efektu wysokościowego zależnego od temperatury po raz pierwszy zwrócił uwagę Dowgiałło (1973), jednak podane przez niego wysokości zasilania w Beskidzie Sądeckim określono na podstawie zależności pomiędzy średnią temperaturą roczną a składem izotopowym opadów podanej przez Dansgaard (1964) dla stacji położonych przy brzegach oceanów. Próbę wyznaczenia wysokości obszarów zasilania podjęli także Duliński W. i in. (1987) dla wód leczniczych Krynicy Zdroju, dopasowując gradient z obszaru Niemiec ( $\Delta\delta^2\text{H}/\Delta H = -3,5\text{‰}/100\text{ m}$ ) do położenia badanych otworów. Wyznaczona przez tych autorów zależność efektu wysokościowego jest bliska liczbowo z wartościami uzyskanymi ze wzoru (2.14). Na podstawie dwuletnich badań opadów atmosferycznych w Krakowie (205 m n.p.m.) i na Hali Ornak w Tatrach (1100 m n.p.m.) Różański i Duliński (1988) określili gradienty wysokościowe na  $\Delta\delta^2\text{H}/\Delta H = -1,4\text{‰}/100\text{ m}$  i  $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta H = -0,24\text{‰}/100\text{ m}$ .

Dopiero prace Ciężkowskiego i Kryzy (1989) oraz Ciężkowskiego (1990) pozwoliły na określenie efektu wysokościowego w zwykłych wodach podziemnych większego obszaru – pasma górskiego Sudetów. W odstępie półrocznym wykonano dwukrotnie badania składu izotopowego wód z 24 podszczytowych źródeł, których położenie pozwalało na oszacowanie wysokości ich obszaru zasilania z dokładnością ok. 50 m. Miejsca opróbowań znajdowały się wzdłuż całych Sudetów (skrajne punkty oddalone były o 132 km), co pozwoliło określić efekt kontynentalny, poprzez wybranie po 12 punktów z dwu wyraźnie odległych obszarów Karkonoszy i Ziemi Kłodzkiej tak, by ich średnie wysokości obszarów zasilania były zbliżone (rys. 2.18). Środki ciężkości obu obszarów opróbowań były od siebie odległe o 82 km, co umożliwiło określenie lokalnego efektu kontynentalnego. Uzyskane zależności wysokościowe wyniosły:

- dla rejonu Karkonoszy:

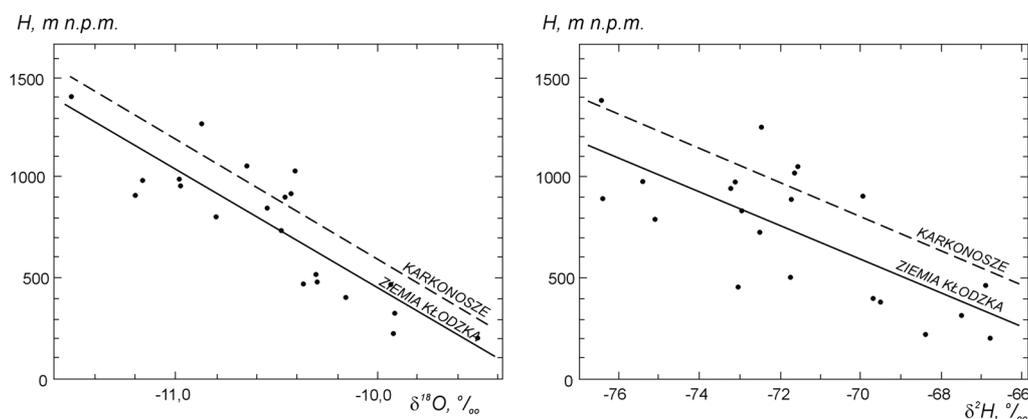
$$H(m) = -(601,8 \pm 80,2) \delta^{18}\text{O} - (5436 \pm 823), \quad r = -0,86, \quad (2.9)$$

$$H(m) = -(88,3 \pm 19,2) \delta^2\text{H} - (5383 \pm 1334), \quad r = -0,73, \quad (2.10)$$

- dla Ziemi Kłodzkiej:

$$H(m) = -(595,6 \pm 80,1) \delta^{18}\text{O} - (5520 \pm 843), \quad r = -0,86, \quad (2.11)$$

$$H(m) = -(85,8 \pm 18,6) \delta^2\text{H} - (5406 \pm 1335), \quad r = -0,75. \quad (2.12)$$



Rys. 2.18. Efekty wysokościowe dla wód infiltracyjnych w Karkonoszach i Ziemi Kłodzkiej; przesunięcie linii na wykresach wynika z efektu kontynentalnego (Ciężkowski i Kryza, 1989; Ciężkowski, 1990)

Zależności te dość dobrze opisują zmianę składów izotopowych sudeckich wód z wysokością (Ciężkowski, 1990; Ciężkowski i in., 1996), co na przykład potwierdzają wyniki uzyskane dla szczaw Szczawiny, gdzie obliczona wysokość zasilania wyniosła 800–840 m n.p.m. przy rzeczywistym położeniu obszaru zasilania wód na wysokości nieco ponad 800 m n.p.m., tuż przy wschodniej krawędzi Równi Łomnic-

kiej (Góry Bystrzyckie). Innym przykładem potwierdzającym otrzymane zależności jest uzyskanie wysokości zasilania wód leczniczych Kudowy Zdroju na wysokości 500–700 m n.p.m., a więc w całości obejmujących wychodnie tzw. granitów kudowskich na ENE od uzdrowiska, będących obszarem infiltracji tych wód. Otrzymane rezultaty wykazały, że różne typy chemiczne wód leczniczych Dusznik Zdroju, Szczawna Zdroju i Świeradowa Zdroju są zróżnicowane ze względu na wysokość obszarów zasilania.

Regionalne zależności wysokościowe dla zwykłych wód podziemnych w Karpatach wyznaczono na podstawie podobnie dobranych 25 punktów, dla obszaru górskiego Beskidu Sądeckiego (Ciężkowski, Zuber, 1995; Ciężkowski i in., 1996). Uzyskano tu regionalne zależności  $H = f(\delta)$ :

$$H = -(320,7 \pm 60,4) \delta^{18}\text{O} - (2630 \pm 627), \quad r = -0,74, \quad (2.13)$$

$$H = -(34,6 \pm 12,4) \delta^2\text{H} - (1792 \pm 895), \quad r = -0,50, \quad (2.14)$$

oraz zależności  $\delta = f(H)$ :

$$\delta^{18}\text{O} = -(0,00172 \pm 0,000323)H - (9,18 \pm 0,24), \quad r = -0,74, \quad (2.15)$$

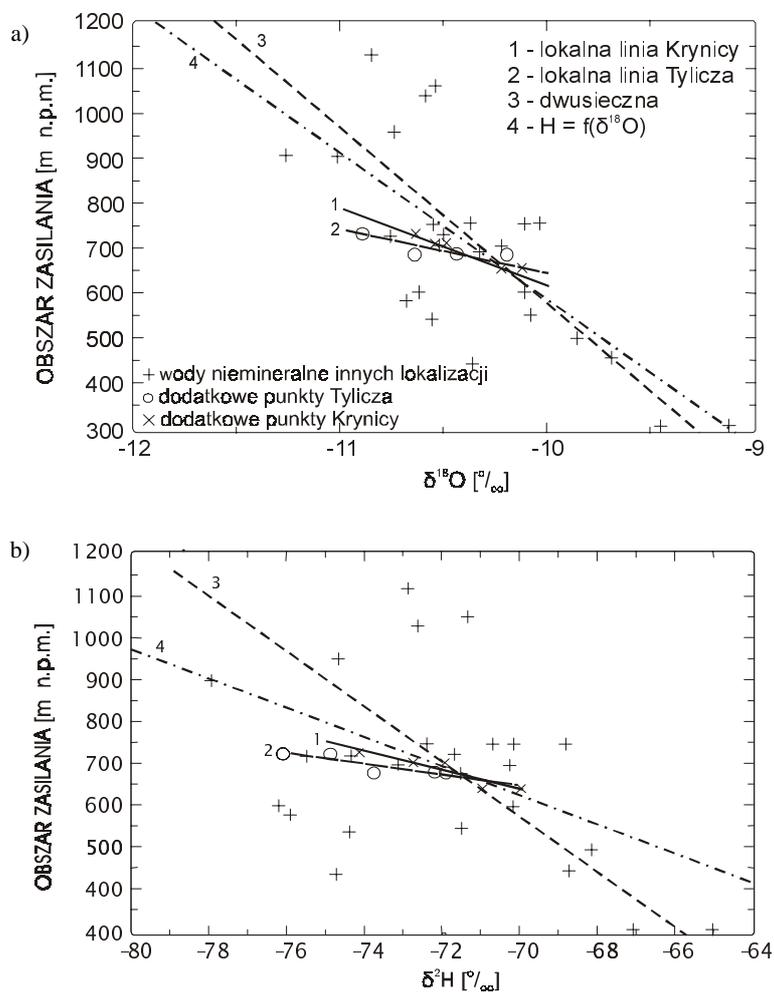
$$\delta^2\text{H} = -(0,00728 \pm 0,00262)H - (66,9 \pm 1,9), \quad r = -0,50. \quad (2.16)$$

Z podanych wzorów widać, że efekt wysokościowy dla wód zwykłych jest obarczony dużym błędem, a współczynniki korelacji są małe dla wszystkich podanych funkcji. Zależności (2.13) i (2.15) dają zupełnie inne linie niż zależności (2.14) i (2.16). Z tego powodu do określania wysokości położenia obszarów zasilania Ciężkowski i Zuber (1995) zaproponowali stosowanie w tym przypadku linii będących dwusiecznymi tych dwóch par zależności.

Przedstawione małe korelacje wynikają m.in. z wyraźnie cięższych izotopowo składów wód z najwyższej położonych źródeł (Prehyba, Hala Łabowska, i Jaworzyna). Zjawisko to jest zapewne wynikiem zmniejszonej infiltracji zimowej wskutek trwałego zamarznięcia gruntu. Z drugiej strony, również niektóre najniższej położone miejsca poboru próbek charakteryzują się zbyt lekkimi składami izotopowymi. Wszystko to wskazuje, że regionalne zależności wysokościowe otrzymane dla centralnej części polskich Karpat są obarczone dużym błędem. Dlatego też w dalszych badaniach, w przypadku Tylicza i Krynicy Zdroju, wyznaczono miejscowe linie wysokościowe na podstawie kilku ujęć w każdym przypadku, dla których możliwe było określenie przypuszczalnego położenia obszaru zasilania (rys. 2.19). Dla Krynicy Zdroju linie wysokościowe opisano wzorami:

$$H(\text{m}) = -175 \delta^{18}\text{O} - 1132, \quad (2.17)$$

$$H(\text{m}) = -22,7 \delta^2\text{H} - 957. \quad (2.18)$$



Rys. 2.19. Efekt wysokościowy w Karpatach dla izotopów tlenu i wodoru w zestawieniu z lokalnymi efektami dla Kryniczy Zdroju i Tylicza, wg Ciężkowskiego i in. (1999).

Widoczny duży rozrzut punktów, zwłaszcza dla wód zwykłych, w skali regionalnej (krzyżki)

Według tych zależności wyznaczono wysokości obszarów zasilania również dla wód leczniczych z ujęć Muszyny, Piwnicznej Zdroju i Szczawy. Wzór (2.18) daje nieco niższe położenia obszarów zasilania niż wzór (2.14) i wspomniany graficzny sposób (Duliński W. i in., 1987), zwłaszcza dla wysokości powyżej 650 m n.p.m.

Na podstawie nielicznych oznaczeń zawartości izotopów tlenu i wodoru dodatkowo wyznaczono zależności wysokościowe także dla rejonu Wzgórz Rymanowskich (Ciężkowski i in., 1996):

$$H(m) = -329 \delta^{18}\text{O} - 2685, \quad (2.19)$$

$$H(m) = -59,6 \delta^2\text{H} - 3520. \quad (2.19a)$$

Rozrzuty rezultatów pokazane na rysunkach 2.18 i 2.19 zależą od wielu przyczyn, ale główną są przypuszczalnie różnice w wielkościach infiltracji opadów w poszczególnych obszarach zasilania. Średni skład izotopowy wody podziemnej ( $\delta_g$ ) zasilanej na danej wysokości można zapisać wzorem (2.20), który jest identyczny ze wzorem (II.12), wyrażającym stężenia trytu w obszarze zasilania wody podziemnej:

$$\delta_g = \frac{\sum_{i=1}^{12} \delta_i I_i}{\sum_{i=1}^{12} I_i} = \frac{\sum_{i=1}^{12} \delta_i \alpha_i P_i}{\sum_{i=1}^{12} \alpha_i P_i}, \quad (2.20)$$

gdzie  $\delta_i$  – średnie miesięczne wartości składu izotopowego wody opadowej infiltrującej w  $i$ -tym miesiącu, a  $I_i$ ,  $P_i$  i  $\alpha_i$  są odpowiednio miesięcznymi wartościami infiltracji, opadów i współczynnika infiltracji. We wzorze tym zaniedbane są możliwe efekty zmiany składu izotopowego wód infiltrujących w stosunku do wód opadowych w wyniku parowania na powierzchni gruntu lub parowania z gruntu. Oczywiście współczynniki infiltracji w poszczególnych obszarach zasilania zależą od litologii, pokrywy roślinnej oraz regionalnych i lokalnych warunków klimatycznych, co bardzo zaburza zależności wysokościowe i prowadzi do wielkich niepewności pokazanych powyżej.

Niemniej jednak przedstawione regionalne i lokalne zależności wysokościowe dla zwykłych wód podziemnych Sudetów oraz Beskidu Sądeckiego i Wzgórz Rymanowskich w Karpatach były w połowie lat dziewięćdziesiątych XX wieku podstawą do wykonania kompleksowej próby określenia wysokości położenia obszarów zasilania wód leczniczych południowej Polski (Ciężkowski i in., 1996), której zbiorcze wyniki przedstawia tabeli 2.3. W sumie wykorzystano tu wyniki 804 oznaczeń trwałych izotopów tlenu i wodoru.

Porównanie składu izotopowego wód leczniczych z wysokościowymi zależnościami tych izotopów w zwykłych wodach podziemnych pozwoliło na określenie średniej wysokości infiltracji tych pierwszych. Otrzymywane wartości zaokrąglano z dokładnością do 50 m tak, by otrzymywać pas o wysokości ok. 100 m. W większości przypadków wysokości określone za pomocą izotopów tlenu oraz izotopów wodoru były zgodne. W przypadku braku takiej zgodności pas wysokości był większy, nie przekraczał jednak 200 m; wyjątek stanowił tu obszar zasilania Łądką Zdroju, gdzie do obszaru tego włączono także niewielkie powierzchnie szczytów zawyżających górną granicę przedziału wysokości.

Należy zwrócić uwagę, że wyznaczone izotopowo obszary zasilania znajdują się w przedziale wysokości 300–1000 m n.p.m. Wody lecznicze infiltrują najczęściej na obszarze leżącym średnio do 300 m ponad miejscami ich wypływu, a wyjątkowo tylko różnica ta przekracza 400 m (Głębokie i Szczawa).

Tabela 2.3. Średnie wysokości położenia obszarów zasilania wód leczniczych według danych izotopowych (Ciężkowski i in., 1996)

Złoże	Ujęcia lub typy wód	Wysokość położenia m n.p.m.		Różnica pomiędzy wysokością wypływu a średnią wysokością wyznaczonego obszaru zasilania [m]				
		wypływów wód	wyznaczonego obszaru zasilania	0-100	100-200	200-300	300-400	400-500
Cieplice Śl. Zdrój	nr 2 (Sobieski)	ok. 340	450-700			+		
Czerniawa Zdrój	uj. nr 4 uj. P-1 i P-2	ok. 500 480	550-650 480-600		+			
Długopole Zdrój		ok. 360	500-600			+		
Duszniki Zdrój		ok. 530	750-800 700-800			+		
Głębokie		ok. 420	800-900					+
Gorzanów	uj. nr 5 i nr 6 pozostałe ujęcia	ok. 310	300-550 500-675		+	+		
Horyniec		ok. 250	300-350	+				
Iwonicz i Lubatówka		400	600-700			+		
Jedlina Zdrój		ok. 480	650-850			+		
Jeleniów		ok. 390	400-500	+				
Kowary	uj. nr 26 uj. nr 45	575 725	610-720 850-950		+			
Kraków-Mateczny		ok. 200	ok. 250	+				
Krościenko		ok. 500	850-900				+	
Krynica	HCO <sub>3</sub> -Ca (Słoneczne) HCO <sub>3</sub> -Ca (1, 7, Józef) HCO <sub>3</sub> -Ca (Zdr. Gł., 4) HCO <sub>3</sub> -Mg=Ca (Słot.)	570 590 580 610	630 750-800 700-800 800-900	+	+	+		
Kudowa Zdrój	HCO <sub>3</sub> -Na=Ca HCO <sub>3</sub> -Na-Ca	ok. 380	500-600 600-700		+	+		
Latoszyn		ok. 230	230-338		+			
Lądek Zdrój		ok. 450	700-1000				+	
Łomnica Zdrój	uj. nr 3 i nr 4 uj. Marianum uj. Łomnica II	ok. 510 450 440	800-900 400-500 500-650	+	+		+	
Milik		ok. 490	500-750	+	+			
Muszyna	uj. Grunwald pozostałe ujęcia	ok. 450	700-800 750-850				+	+
Piwniczna		ok. 390	550-700			+		
Polanica Zdrój		ok. 360	480-580		+			
Rymanów Zdrój		ok. 360	600-700			+		
Stare Rochowice		ok. 360	375-450	+				
Szczawa		ok. 510	900-1000					+
Szczawina		ok. 540	800-840			+		
Szczawnica		480-510	550-600	+				
Szczawno Zdrój	uj. Mieszko pozostałe ujęcia	ok. 400	600-700 450-550	+		+		
Świeradów Zdrój	ujęcia radoczyste pozostałe ujęcia	580 500-560	850-1050 500-600	+			+	
Tylicz	uj. T-1 pozostałe ujęcia	570 pow. 570	650-810 pow. 750		+	+		
Wapienne		ok. 410	600-700			+		
Wysowa		ok. 510	600-650	+	+			
Złockie i Szczawnik		480-550	650-750		+			
Zegiestów Zdrój		ok. 480	700-760			+		

W wyniku badań prowadzonych dla 42. miejsc występowania wód leczniczych w przypadku:

- 30 miejsc wyznaczono na ich podstawie obszary zasilania,

• 10 miejsc rezultaty badań izotopowych nie upoważniały do określenia położenia obszarów zasilania, a ich lokalizację – jako obszarów przypuszczalnych – podano na podstawie przesłanek geomorfologicznych, geologicznych, hydrogeologicznych lub wcześniejszych opracowań na ten temat,

W sumie określono 62 obszary zasilania. W niektórych miejscowościach wydzielono po kilka takich obszarów dla poszczególnych ujęć wód czy też grup ujęć, przy czym największą ich liczbę (5) zlokalizowano dla różnych typów wód Krynicy Zdroju.

W wartościach bezwzględnych efekty wysokościowe, wynikające z przedstawionych badań prowadzonych na obszarze Polski, zestawiono w tabeli 2.4.

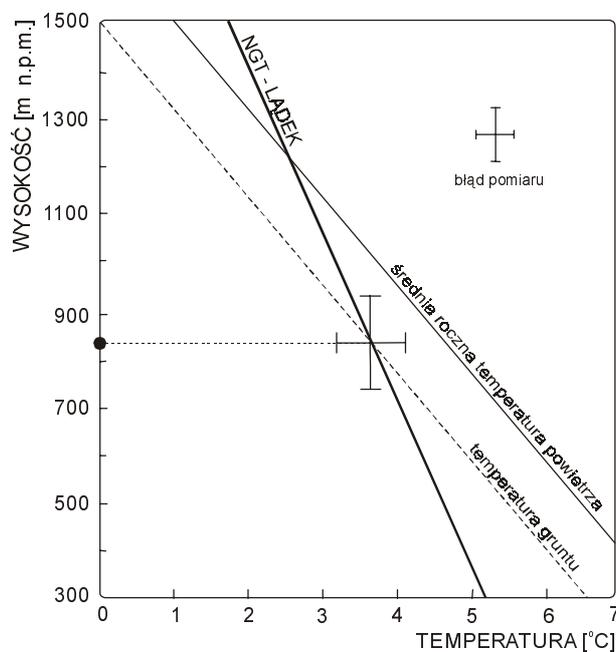
Tabela 2.4. Efekt wysokościowy dla  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  w różnych regionach Polski

Region	Zakres wysokości m n.p.m.	Efekt wysokościowy ‰/100 m		Źródło
		$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	
zwykle wody podziemne				
Sudety	180–1400	–0,17	–1,15	Cięzkowski, 1990
Karpaty, Beskid Sądecki	310–1100	–0,24	–1,81	Cięzkowski i Zuber, 1995
Karpaty, Wzgórza Rymanowskie	320–600	–0,37	–1,62	Cięzkowski i in., 1996
opady atmosferyczne				
Karpaty (Kraków-Tatry)	205–1100	–0,24	–1,40	Różański i Duliński, 1988

Należy jednak zwrócić uwagę, że podane poprzednio wzory i tabele mogą sugerować zbyt dużą dokładność wyznaczenia efektu wysokościowego, co nie jest zgodne ze wzorami zwierającymi niepewność oraz z rozrzutem punktów widocznym na rysunkach. Oznacza to, że wyznaczone położenia wysokości obszarów zasilania należy traktować z ostrożnością. Wydaje się też celowe prowadzenie dalszych badań mających na celu wyjaśnienie przyczyn powodujących, że wartości składów izotopowych w niektórych ujęciach znacznie odbiegają od wartości oczekiwanych.

W określaniu położenia obszarów zasilania pomocne też mogą być gazy szlachetne, gdyż ich rozpuszczalność w wodzie zależy od temperatury i ciśnienia atmosferycznego. Mierzac ich stężenie w wodach wieku holocenińskiego lub w wodach współczesnych, można wnioskować o średniej rocznej temperaturze wód na obszarze infiltracji. Znajac zależność temperatury powietrza nad powierzchnią gruntu w funkcji wysokości, można wyznaczyć wysokość położenia obszaru zasilania (Aneks I.5). Na przykład wyniki badań gazów szlachetnych potwierdziły wysokość zasilania wód Łądką Zdroju (rys. 2.20) wyznaczone za pomocą izotopów tlenu i wodoru (Zuber i in., 1995). Punkt przecięcia się linii obliczonej z mierzonej wartości NGT, dla założonych różnych wysokości zasilania, z linią średniej rocznej temperatury gruntu daje wysokość zasilania. Ta wysokość jest zgodna z wysokością oszacowaną z danych izotopowych, którą reprezentuje punkt pokazany na osi wysokości. Temperatura gruntu niższa o 1 °C od średniej rocznej temperatury powietrza została przyjęta według danych literaturowych dla obszaru górskiego w Niemczech. Łatwo zauważyć, że w przypadku

przyjęcia temperatury powietrza zaistniałaby niezgodność wynosząca ok. 200 m, co niekoniecznie musi być uznane za niezgodność trudną do przyjęcia.



Rys. 2.20. Średnia wysokość obszaru zasilania wód termalnych Łąka Zdroju wyznaczona według NGT (Zuber i in., 1995).

Linia gruba przedstawia temperaturę wód w czasie infiltracji określoną ze stężenia Ne, Ar, Kr i Xe dla danej wysokości. Punkt przecięcia tej linii z niezależnie określoną zależnością temperatury gruntu od wysokości daje średnią wysokość położenia obszaru infiltracji. Punkt pokazany na osi wysokości reprezentuje wysokość określoną na podstawie  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ , zgodną w tym przypadku z wysokością określoną za pomocą gazów szlachetnych

Podobna interpretacja stężeń gazów szlachetnych i wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  wykonana dla wód termalnych Cieplic Śląskich Zdroju nie dała zgodności wyników, co zostało zinterpretowane jako dodatkowy argument za pochodzeniem większości tych wód z zasilania w okresie glacialnym (Zuber i in., 1995).

## 2.4. Mieszanie się wód podziemnych

Mieszanie się wód podziemnych jest bardzo różnie rozumiane i definiowane. W systemach wodonośnych, o więcej niż jednej w strefie zasilania, mieszanie się wód zachodzi w obszarach spotykania się dopływów. Również przesączanie lub wymiana dyfuzyjna prowadzą do mieszania się wód różnego wieku lub nawet różnej genezy.

Takie procesy nie powinny jednak być traktowane jako możliwość mniej lub bardziej równomiernego wymieszania się różnych wód w całym systemie, gdyż mechanizmy mieszania się wód podziemnych nie mogą być porównywane z mechanizmami mieszania się wód w zbiornikach powierzchniowych, gdzie siłami sprawczymi są przede wszystkim wiatr i sezonowe inwersje temperatury. Jeżeli woda infiltracyjna napływa do systemu zawierającego wodę sedymentacyjną, to zaczyna ją wypierać; mieszanie się wskutek dyspersji hydrodynamicznej zachodzi jedynie w strefie przejściowej. W przypadku bardzo niejednorodnych utworów i/lub warstwowej struktury systemu podziemnego, tzn. warstw przepuszczalnych przedzielonych warstwami pół- lub nieprzepuszczalnymi, strefa przejściowa może być bardzo rozległa wskutek tzw. makrodyspersji lub nawet megadyspersji, wynikających głównie z różnic w prędkościach przepływu w poszczególnych częściach systemu wodonośnego.

W utworach nieprzepuszczalnych mieszanie się wód porowych ma charakter dyfuzyjny. Tak mieszają się sedymentacyjne wody porowe z uwalnianymi wodami dehydratacyjnymi (p. Aneksy I.1.6 i I.1.7), będąc następnie usuwane z przestrzeni porowych w procesie ultrafiltracji. Wody wyciśnięte z utworów ilastych wskutek ciśnień wytworzonych przez nadległe utwory mieszają się z wodami aktywnej wymiany, ulegając silnemu rozcieńczeniu.

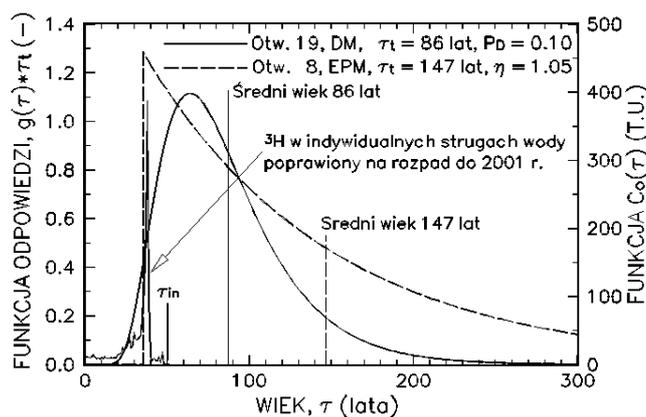
W punktowych, liniowych lub obszarowych miejscach wypływu i/lub innego rodzaju drenażu każdego systemu zachodzi mieszanie się strug wody o różnym czasie dopływu, a w niektórych przypadkach mogą to być wody różnego pochodzenia. Jeżeli drenaż ma charakter pośredni, tzn. zachodzi do płytszej warstwy wodonośnej wskutek przesiąkania, to mieszanie się wód może mieć rozległy charakter w spągu warstwy wodonośnej.

Proces mieszania się wód jest zazwyczaj łatwy do zidentyfikowania w przypadku wód różnego pochodzenia. Dopływ strug wody o różnym czasie dopływu niekoniecznie musi być rozpatrywany jako proces mieszania się wód, jeżeli nie zachodzi wyraźne zróżnicowanie typów hydrochemicznych. Niektórzy autorzy próbują określać udział wody zawierającej znacznik w stosunku do całości wydatku wypływu, interpretując wiek wód młodych za pomocą dwu lub więcej znaczników o zmiennych stężeniach wejściowych ( $^3\text{He}/^3\text{H}$  lub  $^3\text{He}+^3\text{H}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $\text{SF}_6$  i freony). W rozdziale 2.4.1 pokazano sposób, polegający na interpretacji rozkładu wieku otrzymanego jedynie z modelu dopasowanego do mierzonych stężeń pojedynczego znacznika (Zuber i in., 2005a).

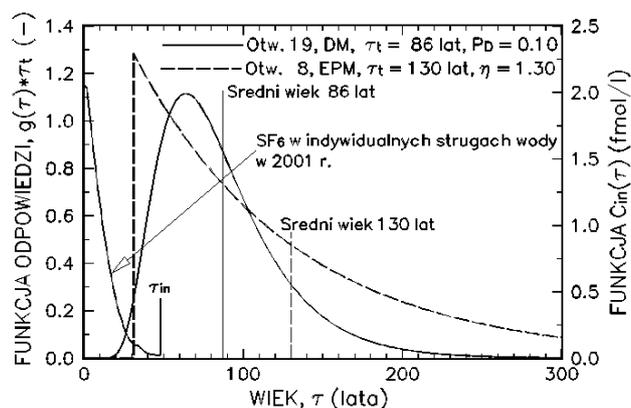
#### **2.4.1. Mieszanie się wód młodych wskutek różnic w czasie przepływu strug wody**

Ułamkowy udział wody ze znacznikiem może być wyrażony wzorem (2.21) jako zmienna w czasie funkcja  $1-F$ , będąca ułamkiem całkowitego dopływu zawierającego znacznik (całkowity dopływ = 1),  $\tau_{in}$  – czas pojawienia się znacznika na wejściu systemu w skali wieku ( $\tau$ ),  $t_{pom}$  – moment czasu kalendarzowego definiujący funkcję  $F$ .

$$1 - F(\tau_{in}, t_{pom}) = \frac{\int_0^{\tau_{in}} g(\tau) d\tau}{\int_0^{\infty} g(\tau) d\tau}. \quad (2.21)$$



Rys. 2.21. Przykłady rozkładów wieku wody i ich średnie wartości dla dwóch studni w GZWP-451 oraz funkcja wejścia trytu w skali wieku (Zuber i in., 2005a).  $C_0(\tau)$ , wyrażona z uwzględnieniem rozpadu na 2001 r. Pojawienie się trytu bombowego w skali wieku oznaczone jest jako  $\tau_{in}$ . Skala wieków sięga do przeszłości, a jej zero jest w 2001 r.



Rys. 2.22. Przykłady rozkładów wieku wody i ich średnich wartości dla dwóch studni w GZWP-451 oraz funkcja wejścia  $SF_6$  w skali wieku dla 2001 r. (Zuber i in., 2005a).  $C_{in}(\tau)$  dla tych samych studni jak na rys. 2.21. Skala wieków sięga do przeszłości z zerem w 2001 r.

Na rysunku 2.21 pokazano dwa przykłady rozkładu czasu dopływu oraz odpowiadające im średnie wartości wieków uzyskane z danych trytowych dla dwóch ujęć eks-

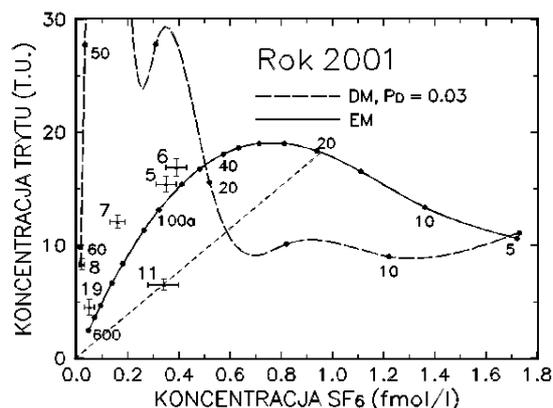
ploutujących wodę z piasków bogucickich (GZWP-451). Na rysunku tym pokazana jest też funkcja wejścia trytu policzona z poprawką na rozpad w skali wieku ( $\tau$ ) [ $C_c(\tau) = C_{in}(\tau) \cdot \exp(-\lambda\tau)$  z  $\tau = 0$  dla 2001 r.], a funkcja  $g(\tau)$  opisuje rozkład czasu dopływu do studni, reprezentując dopasowany model (p. Aneks II). Z rysunku 2.21 wynika, że pojawienie się mierzalnego stężenia znacznika na wejściu do systemu ( $\tau_{in}$ ) zależy od momentu pojawienia się jego w środowisku i od wybranego momentu obserwacji proporcji mieszania się wód (w tym przypadku jest to 2001 r.). Czas pojawienia się znacznika zależy także od przyjętego poziomu wykrywalności jego stężenia w wypływającej wodzie. Na rysunku 2.22 to samo jest pokazane dla SF<sub>6</sub>.

Z rysunków 2.21 i 2.22 oraz ze wzoru (2.21) widać, że dla bardzo zróżnicowanych czasów dopływu (szeroki rozkład wieku) tylko nieliczne (najkrótsze) linie przepływu zawierają mierzalne stężenia znacznika, a większość linii pozostaje poza możliwością pomiaru, stanowiąc istotną przyczynę niepewności interpretacji wieku wód młodych. Funkcja  $F$  wyraża zmienny w czasie ułamekowy udział wody bez znacznika o zmiennym stężeniu na wejściu.

Funkcji  $F$ , wyrażającej tutaj frakcję wody bez znacznika, nie należy mylić z parametrem  $\beta$  (wzór II.7), reprezentującym wodę starszą, nie objętą interpretacją za pomocą prostego modelu komorowego, przy założeniu prostego mieszania się dwóch wód zdecydowanie różniących się wiekowo. Może zajść przypadek, w którym  $\beta$  reprezentuje rzeczywiście wodę starszą (prawdziwe mieszanie), a  $F$  stanowi ułamek wody młodszej, która jednak także jest pozbawiona znacznika. Ze wzoru (2.21) wynika, że funkcja  $F$  jest zmienna w czasie. Jej stosowanie może być wygodne podczas rozpatrywania czasu pojawienia się oraz stężeń znaczników antropogenicznych. Funkcja  $F$  pomaga również zrozumieć sens średniego czasu przebywania wody (wieku), przekraczającego często czas istnienia znacznika w atmosferze.

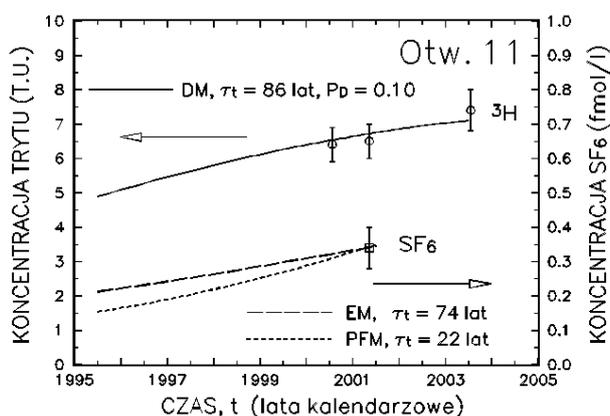
Inny sposób rozwiązania problemu mieszania się wody zawierającej znacznik z wodą bez znacznika, polega na kombinowanej interpretacji trytu i <sup>85</sup>Kr (Loosli i in., 2000) lub freonów (Plummer i in., 2001; Koh i in., 2006), zazwyczaj za pomocą najprostszych modeli komorowych (PFM i EM lub DM o małej dyspersji). Na rysunku 2.23 pokazano krzywe teoretyczne obliczone według tego sposobu dla rejonu Krakowa, wyrażające zależność stężenia trytu i SF<sub>6</sub> dla dwóch modeli uważanych zwykle za skrajne, tzn. modelu eksponencjalnego (EM) i modelu DM, zbliżonego do modelu tłokowego, oraz punkty doświadczalne dla kilku studni eksploatujących wodę z piasków bogucickich (GZWP-451). Dane doświadczalne znajdujące się pomiędzy krzywymi teoretycznymi, oznaczają stosowalność pośrednich modeli, a jeżeli punkty znajdują się poniżej dolnej krzywej, to może zachodzić mieszanie się wody młodszej z wodą starszą, jak to sugerują rezultaty pokazane dla studni 11. Według modelu DM na rysunku 2.23, w ujęciu tym powinno być 45% wody młodszej, o średnim wieku ok. 17,5 lat i ok. 55% procent wody starszej, bez obu znaczników. Według modelu PFM powinno być ok. 65% wody młodszej, o wieku ok. 20 lat i ok. 35% wody bez znaczników. Jednak dla takiej składowej (woda młodsza), stężenie trytu powinno maleć w czasie, podczas gdy na rys. 2.24 poka-

zono, że w latach 2000–2003 stężenie trytu w tym ujęciu narastało, co wyklucza wiek komponenty trytowej mniejszy niż ok. 40 lat i stawia w krytycznym świetle metodę propagowaną przez wymienionych autorów. Krzywe teoretyczne stężeń  $\text{SF}_6$  dla PFM i EM pokazują dodatkowo, że dla tego znacznika nie ma możliwości jednoznacznego dopasowania modelu, gdyż istnieje nieskończenie wiele rozwiązań.



Rys. 2.23. Zależności teoretyczne tryt- $\text{SF}_6$  dla modelu eksponencjalnego (EM) i dyspersyjnego (DM) o małej wartości parametru  $P_D$  (model zbliżony do modelu łokowego) oraz punkty doświadczalne z GZWP-451 z numeracją wg Zuber i in., 2005a.

Hipoteza mieszania się w studni 11 wody starszej pozbawionej obu znaczników z wodą młodszą (ok. 45% o wieku ok. 17,5 lat dla modelu DM lub ok. 65% o wieku ok. 20 lat dla EM)

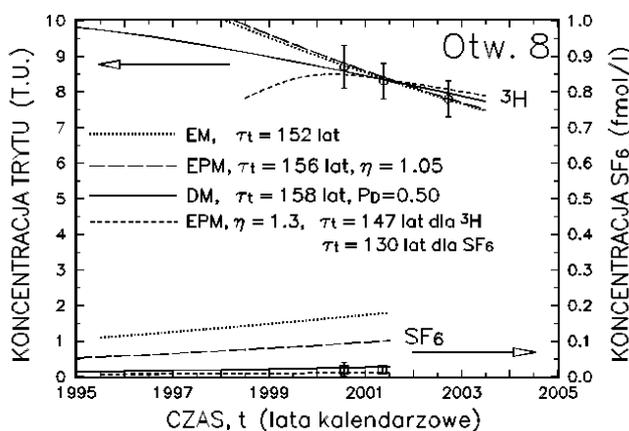


Rys. 2.24. Tryt i  $\text{SF}_6$  w studni 11 (GZWP-451)

oraz model dopasowany do danych trytowych (Zuber i in., 2005a).

Krańcowe modele dopasowane do rezultatu pomiaru  $\text{SF}_6$  pokazują możliwy zakres średnich wielkości wieku, wynikający ze stężenia tego znacznika. Niższa wartość maksymalnego wieku  $\text{SF}_6$  niż wieku trytowego nie jest sprzeczna, biorąc pod uwagę znacznie krótszy czas migracji  $\text{SF}_6$  przez strefę nienasyconą

Na rysunku 2.25 pokazano kilka modeli dopasowanych do danych trytowych w studni 8 w GZWP-451 oraz teoretyczne stężenia SF<sub>6</sub> odpowiadające tym modelom. Mimo braku jednoznaczności, wszystkie modele dają podobny wiek trytowy (ok. 150 lat), jednak bardzo małe stężenia SF<sub>6</sub> pozwalają wykluczyć niektóre ze znalezionych modeli. Pozycja studni 8 na rysunku 2.23 sugeruje stosowalność modelu zbliżonego do PFM o wieku ok. 60–70 lat. Jednak proste symulacje prowadzone programem FLOWPC (Małoszewski i Zuber, 1996) pokazują, że taki wiek trytowy dla małej dyspersji oznacza narastanie stężenia trytu w latach 2000–2003, podczas gdy na rysunku 2.25 widoczne jest zmniejszanie się stężenie trytu, co potwierdza krytyczną opinię na temat metody pokazanej na rysunku 2.23.



Rys 2.25. Tryt i SF<sub>6</sub> w studni 8 (GZWP-451) oraz modele dopasowane do danych trytowych (Zuber i in., 2005a). Stężenia teoretyczne SF<sub>6</sub> obliczone dla tych modeli pokazują, które z nich są bardziej prawdopodobne

Z danych dwóch przykładów widać, że sposób interpretacji pokazany na rysunku 2.23, bez uwzględnienia różnic w czasach migracji obu znaczników, może prowadzić do błędnych wniosków. Zgodnie z treścią rozdz. 1.3 oraz Aneksów I.2 i I.6.2 tryt reprezentuje wiek wody łącznie z czasem filtracji przez strefę aeracji, podczas gdy dla SF<sub>6</sub> czy innego znacznika gazowego ten czas jest znacznie krótszy, wskutek szybkiej dyfuzji gazów przez powietrze zawarte w tej strefie. Dla dużych miąższości strefy aeracji różnice w czasach migracji mogą być bardzo znaczne i konieczne jest stosowanie różnych modeli do interpretacji obu znaczników, co wyklucza typ konstrukcji pokazanej na rysunku 2.23.

Krytyczne wnioski dotyczące dyskutowanej metody, zalecanej między innymi przez Loosli i in. (2000) oraz Plummera i in. (2001), można również wyciągnąć z pracy Cooka i in. (2005, rys. 4), gdzie rozpatrywany jest przepływ pionowy w dół przez skały szczelinowe. Profile głębokościowe stężeń freonów nie wykazują róż-

nicowania, mimo wprowadzenia znacznych różnic w parametrach szczelin i mikroporowatej matrycy, podczas gdy profile stężeń trytu wykazują znaczne różnice. Podobnie zależność stężenia F-113 od F-12, na rysunkach skonstruowanych podobnie do rysunku 2.23, słabo zależy od parametrów skały, podczas gdy zależności stężeń trytu od F-12 pokazują silne zróżnicowania sugerujące mieszanie się różnych wód według modelu przyjętego przez cytowanych autorów. Pominięcie istotnych różnic w czasie migracji trytu i freonów przez strefę nienasyconą budzi zasadnicze wątpliwości.

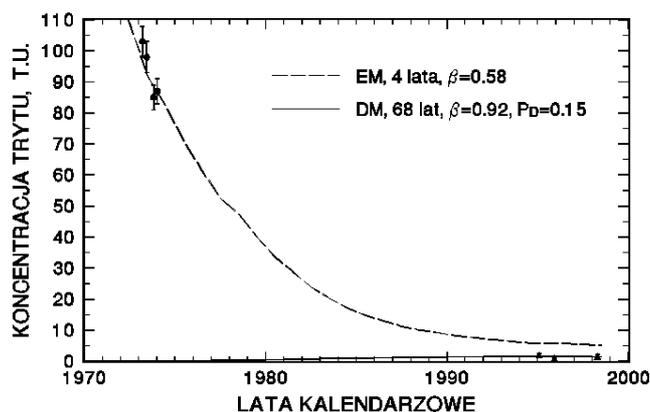
#### **2.4.2. Mieszanie się wód znacznie różniących się wiekiem**

Wspomniany parametr  $\beta$  wyraża ułamkowy udział wody bez trytu w całkowitym wydatku wypływu (wzór II.7). Jest on często stosowany w interpretacji danych trytowych, gdy konieczne jest uwzględnienie mieszania się wód wyraźnie różniących się wiekowo lub genetycznie. Parametr ten może być przyjmowany jako znany na podstawie danych izotopowych ( $\delta^{18}\text{O}$  i/lub  $\delta^2\text{H}$ ) lub hydrochemicznych, jak np. w przypadku mieszania się wód dehydratacyjnych i infiltracyjnych. W niektórych przypadkach nie ma niezależnej informacji o istnieniu tego parametru, ale trudno jest uzyskać dobre dopasowanie bez jego wprowadzenia jako wartości szukanej. Taki przykład przedstawiono w rozdz. 2.1.2 i potwierdzono pomiarem nadmiaru  $^4\text{He}$  opisanym w rozdz. 2.1.5.

Podobny przykład dotyczy ujęcia w Czekance, znajdującego się na obszarze zasilania triasu północnego GZW (Zuber i in., 2005b). Dane trytowe sugerują wiek wody w tym ujęciu w granicach ok. 50 do 150 lat dla stężeń trytu od ok. 12 do ok. 8 T.U. w latach 1993–2003. Jednak zmierzona wartość  $^4\text{He}_{\text{exc}}$  wynosi ok.  $36 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ , co zgodnie z treścią Aneksu I.4 wskazuje na średni wiek w granicach 3–4 tys. lat. Oznacza to, że ujęcie eksploatuje zarówno wodę młodą lokalnej infiltracji, jak i wodę starszą z dalekiego obszaru zasilania.

Podobnie proces mieszania się wód w miejscach wypływu (źródła, otwory pompowe) może czasem być udokumentowany kombinowaną interpretacją trytu i składu izotopów trwałych wody. Na przykład źródła wód mineralnych w granitognejsach Gór Bystrzyckich mają składy izotopowe wskazujące na zasilanie na znacznej wysokości (Łomnicka Równia), a dane trytowe sugerowały model przepływu typu eksponencjalnego, oznaczającego początek obszaru zasilania tuż nad źródłami (Zuber i Ciężkowski, 1997, 1999). Jednak, stosując model typu EPM i współczynnik  $\beta$ , można wykazać, że źródła mają wodę bez trytu, o bardziej ujemnych wartościach  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ , zasilaną na Równi, częściowo także przez margle kredowe. Domieszka wody młodszej, zawierającej tryt, pochodzi z bezpośredniej infiltracji na zboczach ponad źródłami. W tym przypadku zastosowano model typu EPM (Aneks II.1.4) z dodatkowym parametrem ( $\beta$ ) na podstawie rozpoznania geologicznego.

Na rysunku 2.26 pokazano przykłady mieszania się wody w otworze P-2 w Piwnicznej w dwóch różnych okresach. Do stężeń trytu z lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku (dane archiwalne ING PAN, Warszawa) można dopasować model eksponencjalny ze współczynnikiem  $\beta = 0,58$ , co oznacza udział wody z trytem wynoszący ok. 42%. Bardzo krótki średni czas dopływu tej wody (ok. 4 lat) świadczył o nieszczelności zarurowania, gdyż filtr znajdował się na głębokości 122–160 m. Stężenia trytu mierzone po rekonstrukcji otworu były bardzo małe, pokazując 8% dopływu wody młodej o wieku ok. 70 lat.



Rys. 2.26. Stężenia trytu i dopasowane modele dla okresów eksploatacji wody mineralnej przed i po rekonstrukcji otworu P-2 w Piwnicznej.

W obu przypadkach woda starsza ( $\beta$ ) miesza się z wodą młodszą ( $1-\beta$ ), interpretowaną jako zawierająca tryt

Podana interpretacja danych trytowych znajduje potwierdzenie w danych chemicznych. Według Jarockiej (1976), mineralizacja wody wynosiła ok.  $2 \text{ g/dm}^3$ , z dużymi wahaniami. Obecnie mineralizacja wynosi ok.  $3,2 \text{ g/dm}^3$ , co dla założenia braku mineralizacji składowej młodej (tzn. z trytem) daje współczynnik  $\beta = 2/3,3 = 0,61$ , a więc w granicach dokładności oszacowań równy wartości 0,58, uzyskanej z modelowania stężeń trytu. To obliczenie oparte jest na dodatkowym założeniu, że obecnie składowa trytowa, wynosząca ok. 0,08, jest również zmineralizowana wskutek stosunkowo długiego czasu dopływu. Zakładając brak zmineralizowania obecnej składowej młodej otrzymuje się  $\beta = 2/(3,3 \cdot 0,92) = 0,66$ , co oznacza nieco gorszą zgodność, ale nie jest sprzeczne z interpretacją danych trytowych. Ten obecnie obserwowany mały dopływ wody z trytem (8%) może pochodzić z przesiąkania wywołanego obniżeniem zwierciadła wody wskutek eksploatacji. Należy tu jeszcze dodać, że skład izotopów trwałych wody w tym odwiercie ( $\delta^{18}\text{O}$  ok.  $-11\text{‰}$  i  $\delta^2\text{H}$  ok.  $-80\text{‰}$ ) sugeruje dominujący udział wody znacznie starszej, gdyż zasilanej w okresie zimnego klimatu (Ciężkowski i Zuber, 1995).

Mieszanie się różnych wiekowo wód w źródle Chuderskiego w Czatkowicach k. Krzeszowic zostało wykazane jedynie na podstawie interpretacji długotrwałych obserwacji stężeń trytu (Leśniak i in., 1992; Małoszewski i Zuber, 1993b; Zuber i Motyka, 1994). Według modelu koncepcyjnego, opartego na danych trytowych, dwa źródła położone niżej na linii uskoku, stanowiącego nieprzepuszczalną barierę, dawały wodę o wieku trytowym wynoszącym ponad sto lat, wynikającym z dalekiego obszaru zasilania i opóźnienia związanego ze znaczną mikroporowatością. Dane trytowe źródła Chuderskiego, położonego nieco powyżej, wykazały obecność ok. 20% wody młodszej o wieku kilkunastu lat, zasilanej z obszaru lokalnego wyniesienia i ok. 80% wody starszej (także z trytem, ale prawie o stałym stężeniu), identycznej z wodą ze źródeł niżej położonych (dla  $\beta = 0,80$ ;  $C_\beta = 10$  T.U.). Wszystkie obliczenia interpretacyjne tego i innych dyskutowanych przykładów wykonano programem FLOWPC (Małoszewski i Zuber, 1996).

Często jako dowód mieszania się różnych wiekowo wód jest podawane małe stężenie  $^{14}\text{C}$ , mimo wyraźnej obecności trytu. Jest to dobre kryterium dla wód zawartych w skałach niewęglanowych. Jednak większość takich niezgodności zaobserwowanych na obszarze Polski jest wynikiem wymiany izotopowej między węglanami rozpuszczonymi w wodzie i węglanami fazy stałej (Aneks I.3; Małoszewski i Zuber, 1991; Zuber i in., 2004, 2005a, 2005b).

Przykładem niezgodności stężeń trytu i  $^{14}\text{C}$ , wynikających z mieszania się wody wieku glacialnego ze współczesną, są trzy otwory udostępniające wodę mineralną w Krakowie-Matecznym (Zuber i in., 2004), które mimo różnych głębokości wykazują więź hydrauliczną stwierdzoną pompowaniami. Najgłębszy otwór (M-3) zawiera wodę najsilniej zmineralizowaną (ok.  $4,5 \text{ g/dm}^3$ , a stężenie  $\text{Cl}^-$  ok.  $0,74 \text{ g/dm}^3$ ), dla której zastosowane znaczniki ( $^3\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ , NGT i  $^4\text{He}_{\text{exc}}$ ) wskazują na zasilanie całkowicie w okresie glacialnym. Wiek  $^{14}\text{C}$  obliczony wzorem (2.8) dla trzech oznaczeń wykonanych w różnych okresach wykazują tendencję wzrostową, wynoszą od 13,5 do 19,9 tys. lat.

Otwór Geo-2a (dawniej Geo-2), o mineralizacji ok.  $2,3 \text{ g/dm}^3$  i zawartości  $\text{Cl}^-$  ok.  $0,43 \text{ g/dm}^3$ , wykazał zmienne stężenia trytu (od 13,6 T.U. w 1983 r. do 3,5 T.U. w 2001 r.) i zmienne stężenia  $^{14}\text{C}$  z narastającymi wiekami od 8,1 do 11,7 tys. lat. Interpretacja trytu modelami opisanymi w Aneksie II wykazała istnienie w tym otworze ok. 10% wody współczesnej zmieszanej z wodą zasilaną w okresie chłodniejszego klimatu. W okresie badań zaobserwowano napływ coraz to starszej wody, czyli eksploatacja wywołała albo wzmożony dopływ głębszej wody, albo odwrócenie kierunku przepływu.

Przykład mieszania się bardzo różnych wiekowo wód według różnic w stężeniach trytu i  $^{14}\text{C}$ , a także  $\text{F}^-$  i  $\text{HCO}_3^-$  opisano dla ujęcia nr 3 wody termalnej w Cieplicach Śląskich (Ciężkowski i in., 1985, 1992). Pozostałe ujęcia zawierały wodę współczesną (nr 2) wieku glacialnego (nr 4, 5, 6 i C-2) lub wieku glacialnego z okresową domieszką wody współczesnej (nr 1).

Na rysunkach 2.8 i 2.9, w rozdz. 2.1.5, pokazano przypuszczalne procesy mieszania się różnych wiekowo wód w piaskach oligocenu niecki mazowieckiej interpretowane na podstawie subtelnych zmian składów izotopowych i stężeń innych znaczników.

W Busku Zdroju, pojawienie się trytu i  $^{14}\text{C}$  w najpłytszym otworze 8a, eksploatującym słone wody siarczkowe, bez zmian w wartościach  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ , było wynikiem nadmiernego pompowania. Obniżenie się zwierciadła wody spowodowało, że słodka woda lokalnej infiltracji, utrzymująca się na słonych wodach mogła dopłynąć do zafiltrowanej części otworu. Zmniejszenie poboru wody doprowadziło do ponownego pojawienia się wody bez tych radioizotopów, będącej przypuszczalnie wodą interglacialną (Zuber i in., 1997a).

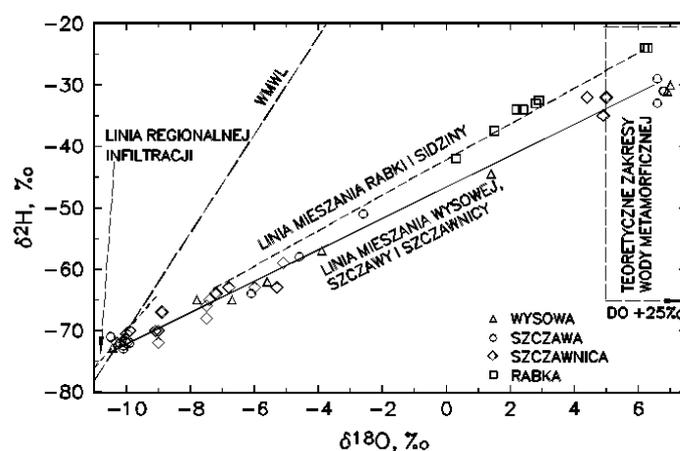
Określanie mieszanego charakteru szczaw zwykłych propagowane przez niektórych autorów (Ciężkowski, 1990; Kozłowski, 1997) na podstawie proporcji między głównymi jonami jest nie zawsze w pełni uzasadnione, gdyż składniki chemiczne tych wód są w dominującym stopniu wynikiem oddziaływania woda–skała w obecności dużego dopływu wglębnego  $\text{CO}_2$ , pochodzącego przede wszystkim z procesów metamorficznych (Karpaty) lub magmowych (Sudety) (Ciężkowski i in., 2002). Wielkość dopływu  $\text{CO}_2$  i czas trwania oddziaływania są głównymi czynnikami decydującymi o stężeniach składników chemicznych, a w przypadku określonej litologii skał, proporcje składników chemicznych są stałe, podobnie jak w wodach mieszanych. Dla odróżnienia takich wód od wód mieszanych konieczne są niezależne informacje, które nie zawsze są dostępne. W przypadku szczaw karpaccich nie ma dowodów na to, aby w każdej miejscowości występowała jakaś jedna silnie zmineralizowana szczawa, która miesza się z lokalną wodą słodką w poszczególnych ujęciach w różnych proporcjach. Wydaje się, że w przypadku szczaw sudeckich w wielu przypadkach proporcje składników chemicznych mogą świadczyć o procesie mieszania się wody starszej silnie zmineralizowanej z lokalną wodą infiltracyjną o małej mineralizacji (Ciężkowski, 1990).

Jednoznaczne zidentyfikowanie procesu mieszania jest możliwe jedynie w przypadkach wyraźnie innego składu izotopowego składowych, np. wskutek odmiennej genezy (rozdz. 2.4.3), zasilania na większej wysokości lub w innym klimacie. Na przykład, najsilniej zmineralizowane zwykle szczawy Krynicy są wieku glacialnego i nie są składnikiem płytkich szczaw, co wynika z danych izotopowych i stężeń trytu (Zuber i in., 1999). Należy tu też przypomnieć, że w szczawach zawodzi metoda  $^{14}\text{C}$  ze względu na rozcieńczenie węgla w rozpuszczonych węglanach pochodzącego z obszaru zasilania przez „martwy” węgiel z  $\text{CO}_2$ . Również wszystkie metody datowania oparte na pomiarach śladowych gazów antropogenicznych i naturalnych są zawodne wskutek degazacji powodowanej przez przepływ  $\text{CO}_2$  pochodzenia wglębnego.

### 2.4.3. Mieszanie się wód o różnej genezie

Mieszanie się wód różnego pochodzenia w źródłach lub ujęciach może być określone szczególnie dobrze na podstawie analizy składu izotopowego. Takim przykła-

dem są szczawy chlorkowe i niektóre solanki Karpat (Leśniak, 1980; Dowgiałło, 1980; Zuber i Grabczak, 1985; Oszczytko i Zuber, 2002; Rajchel i in., 2004). Na rysunku 2.27 pokazano przykłady składów izotopowych wód mineralnych obserwowanych w kilku wybranych miejscowościach. Wyraźnie widać, że krańcowe wartości tych linii mieszania są stosunkowo dobrze zdefiniowane; najbardziej ujemne wartości delt to lokalne wody infiltracyjne, a krańcowo ciężkie izotopowo to ascendujące wody nieinfiltracyjne, identyfikowane jako wody dehydratacyjne w niektórych głębszych ujęciach, według wartości  $\delta^{18}\text{O}$  wynoszących ok.  $6\div 7\text{‰}$  i  $\delta^2\text{H}$  ok.  $-25$  do  $-30\text{‰}$  oraz pozbawione trytu.



Rys. 2.27. Przykłady typowych składów izotopowych szczaw chlorkowych oraz wód mineralnych Rabki i słonych źródeł Sidziny w Karpatach fliszowych (Oszczytko i Zuber, 2002, uzupełnione o dane źródła w Sidzinie z pracy Rajchel i in., 2004)

Najcięższe izotopowo wody pokazane na rysunkach 2.27 i 2.28 nie wykazują mierzalnych stężeń trytu i mogą być uważane za typowe wody dehydratacyjne (p. rozdz. 2.9 oraz Aneksy I.1.6 i I.1.7), chociaż nie w każdej miejscowości dopływają one do powierzchni bez kontaktu z wodami infiltracyjnymi. Niemniej jednak analiza składu izotopowego pozwala wyznaczyć procentowe udziały obu głównych składowych z równań bilansu izotopowego:

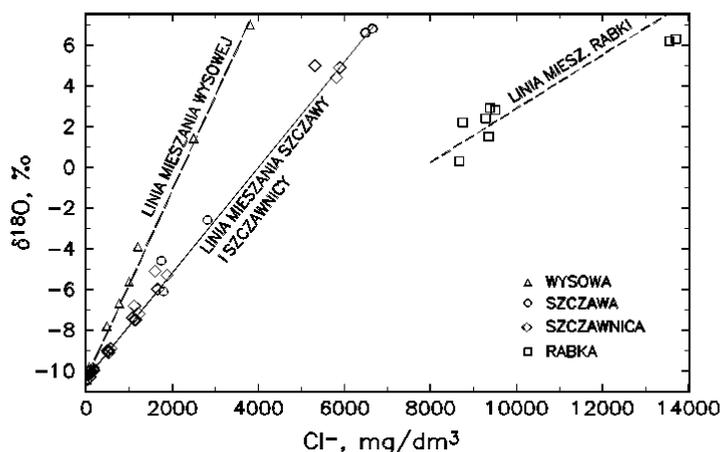
$$f\delta_i + p\delta_d = \delta_m, \quad (2.22)$$

$$f + p = 1, \quad (2.23)$$

które po przekształceniu dają:

$$p = \frac{\delta_m - \delta_i}{\delta_d - \delta_i}, \quad (2.24)$$

gdzie  $f$  i  $p$  są odpowiednio uławkowymi udziałami wody infiltracyjnej i dehydratacyjnej w badanym ujęciu, a  $\delta_m$ ,  $\delta_i$  i  $\delta_d$  są odpowiednio wartościami  $\delta^{18}\text{O}$  (lub  $\delta^2\text{H}$ ) wody mieszanej, infiltracyjnej i dehydratacyjnej.



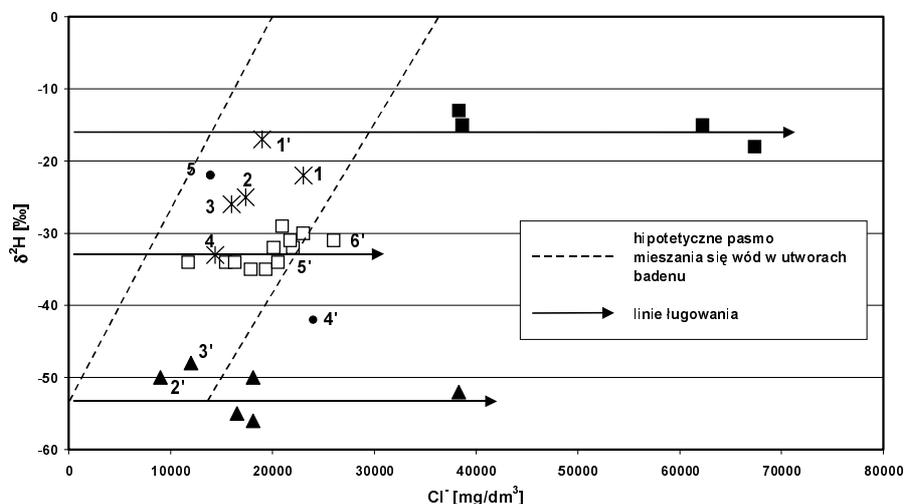
Rys. 2.28. Przykłady typowych zależności  $\text{Cl}^-$ - $\delta^{18}\text{O}$  szczaw chlorkowych oraz wód mineralnych Rabki w polskich Karpatach fliszowych (Oszczytko i Zuber, 2002)

Zależności  $\text{Cl}^-$ - $\delta^{18}\text{O}$  (rys. 2.28), lub  $\text{Cl}^-$ - $\delta^2\text{H}$ , nie są jednakowe dla wszystkich miejscowości. Jednak, raz określone dla danej miejscowości, pozwalają ze stężeń  $\text{Cl}^-$  określać procentowe udziały składników wody oraz śledzić ich ewentualne zmiany czasowe. Obecność wód dehydratacyjnych w wodach typu zuber została stwierdzona na podstawie zależności  $\text{Cl}^-$ - $\delta^2\text{H}$ , gdyż wartości  $\delta^{18}\text{O}$  tych wód są odsunięte w lewo od typowych linii mieszania wskutek wymiany izotopowej między tlenem w cząsteczkach wody i tlenem w  $\text{CO}_2$  (Aneksy I.1.5 i I.1.7). Również szczawy chlorkowe Rymanowa Zdroju i Iwonicza Zdroju, związane z występowaniem złóż węglowodorów, przypuszczalnie mają składową diagenetyczną, a ich mieszanie się z wodami słodkimi może nieco odbiegać od typowej linii szczaw chlorkowych Karpat wskutek mieszania się z wodami przedplejstoczeńskimi (Oszczytko i Zuber, 2002).

Wysładzanie się wód sedymentacyjnych przez mieszanie się z wodami infiltracyjnymi często może być rozpoznawane jedynie na podstawie danych hydrochemicznych, jak np. w osadach badenu GZW (Rózkowski, 1971). Niektórzy autorzy, opierając się na mierzonych rozkładach ciśnień oraz danych hydrochemicznych, wykazywali możliwość wysładzania wód sedymentacyjnych badenu, przez wody starsze ascendujące z warstw dębowieckich i stropowych utworów karbonu. Potwierdzenie izotopowe możliwości takiego wysładzania pokazano na rysunku 2.29 dla rejonu zlikwidowanej kopalni Morcinek (SW część GZW) i pobliskich kopalń na terenie Czech. Wody do-

plywające do szybu 1 w kopalni Morcinek miały najniższe składy izotopowe i najmniejsze zasolenie w spągu utworów badenu (Pluta, 2005a).

Ciekawy przykład wysładzenia się morskich wód kredowych zachowanych w mikroporach kredy angielskiej, wskutek dyfuzyjnego mieszania się z wodami infiltracyjnymi, pokazano dla pięćsetmetrowego przekroju utworów odsłoniętych dopiero w plejstocenie (Bath i Edmunds, 1981). Jednak w czterystumetrowym profilu margli górnej kredy w LZW nie zachowały się wody sedimentacyjne ze względu na wysładzenie zachodzące zarówno od góry, jak i od dołu przez młodsze wody infiltracyjne w utworach albu i jury (p. rozdz. 2.9). W strefach niespękanych wysładzenie miało niewątpliwie charakter wymiany dyfuzyjnej.



Rys. 2.29. Zależności  $\text{Cl}^-$ - $\delta^2\text{H}$  w wodach kopalni „Morcinek” oraz „CSM” i „CSA” (wody nr 1'-6'- Pluta, 2005a).

Solanki występujące w głębokich partiach karbonu (■) są rezultatem infiltracji w warunkach gorącego klimatu z zasoleniem pochodzącym z lęgownia (Pluta, Zuber 1995). Solanki w stropowych warstwach karbonu i warstw dębowieckich (detritu) (□ i ▲) są prawdopodobnie wodami infiltracyjnymi dwóch różnych klimatów cieplejszych od klimatu współczesnego, również o zasoleniu pochodzącym głównie z lęgownia (solanki oznaczone jako ▲ bez numerów pochodzą z kopalń „Chwałowice” i „Silesia”).

Wody zawarte w utworach badenu (×, nr 1-4 w „Morcinku” i nr 1' w „CSA”) mogą być wynikiem mieszania się wód sedimentacyjnych ( $\delta^2\text{H} \approx 0$  ‰) z wodami oznaczonymi jako □ i ▲, ascendującymi z warstw dębowieckich i stropowych partii karbonu. Inne wody mieszane (●)

Z wysładzeniem wód sedimentacyjnych przez napływające wody infiltracyjne zazwyczaj konkuruje proces ultrafiltracyjnego zateżenia rozpuszczonych składników, zachodzący wyraźnie zwłaszcza w przypadkach drenażu przez przesiąkanie do góry przez utwory ilaste. Badania izotopowe wykazały, że wody wielu basenów

sedymenacyjnych, uważane wcześniej za wody sedymenacyjne, okazały się wodami infiltracyjnymi o zasoleniu będącym pozostałością wód sedymenacyjnych (p. Aneks I.1.6). W świetle danych izotopowych solanki utworów mezozoiku Polski centralnej i północnej mogą być interpretowane jako mieszaniny różnych wód infiltracyjnych z wodami sedymenacyjnymi, ale większość argumentów przemawia za ich pochodzeniem z opadów w różnych ciepłych klimatach przed plejstoceniem, z zasoleniem związanym głównie z ługowaniem cechsztyńskich struktur solnych (p. Aneks I.1.7).

W przypadkach składów chemicznych wód podziemnych trudnych do wytłumaczenia niektórzy autorzy (np. Dowgiałło, 1971; Pearson i in., 1991) zakładają ich mieszany charakter, co oczywiście jest możliwe, ale nie podlega weryfikacji, jeżeli nie można zidentyfikować składników biorących udział w mieszanii. Na przykład Dowgiałło (1971, 1980) wprowadził nawet termin „wody poligenetyczne” (tzn. wynikające z mieszania się wieloskładnikowego wód różnej genezy), stosując go do wspomnianych wód zawartych w utworach mezozoiku Polski centralnej i północnej oraz do karpackich wód chlorkowych, chociaż zarówno składy izotopowe, jak i chemiczne tych wód można wyjaśnić według prostszej hipotezy (p. Aneks I.1.7).

Ruedi i in. (2005) zastosowali wieloparametrową statystyczną metodę do określania możliwości mieszania się różnych wód, wykorzystującą parametry chemiczne i izotopowe badanej wody. Leduc i in. (2006) mocno skrytykowali zastosowaną metodę, mimo że autorzy podkreślali trudności polegające na konieczności wyboru parametrów, które muszą być liniowo zależne od procesu mieszania się wód (p. rozdz. 1.2.3) oraz od zidentyfikowania składowych tego procesu (ang. *end-members*).

Generalną zagadką jest utrzymywanie się składu izotopowego i chemicznego wielu wód pogrzebanych o dużej mineralizacji, pomimo możliwości dyfuzyjnego rozcieńczania przez wody wyższych poziomów w czasie długiej geologicznej historii. Proste obliczenia za pomocą znanych rozwiązań równania dyfuzji prowadzone dla znanych lub oszacowanych współczynników dyfuzji wykazują, że wysładzanie się takich wód powinno być powszechnie obserwowane, co jednak sprzeczne jest z obserwacjami. Nieco bliżej ten problem jest omówiony w rozdz. 2.9.3.3.

## **2.5. Związki wód podziemnych z wodami powierzchniowymi**

Większość problemów dotyczących związków wód podziemnych z powierzchniowymi dotyczy wzajemnego mieszania się tych dwóch typów wód. Dla ujęć usytuowanych w strefach nadmorskich istotnym problemem jest rozpoznawanie udziału domieszki wody morskiej, które może być określane na podstawie zasolenia. Większość badanych izotopowo słonych wód podziemnych nadbrzeża Bałtyku nie jest wynikiem mieszania się wód podziemnych ze współczesną wodą morską, tylko wynikiem mieszania się wód lokalnej infiltracji ze starszymi solankami także pochodzenia

infiltracyjnego drenowanymi z utworów mezozoicznych (p. Aneks I.1.8). Znale wcześniej przejawy mieszania się współczesnych wód infiltracyjnych z wodami Bałtyku potwierdzono izotopowo nielicznymi oznaczeniami. Na obszarze Żuław może zachodzić mieszanie się starszych wód ascendujących z morską wodą sedymentacyjną, zawartą w utworach czwartorzędowych (p. Aneks I.1.8).

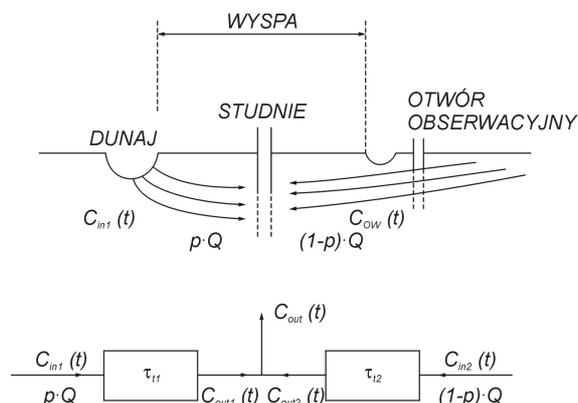
W przypadkach ingresji małe domieszki wody Bałtyku nie są jednak łatwe do zidentyfikowania, gdyż są one mieszaniną lekko odparowanych wód rzecznych z wodą oceaniczną i ich skład izotopowy jest zmienny (Fröhlich i in., 1988), a w dodatku niezbyt znacznie różniący się od wód współczesnych rejonów nadbrzeżnych. Na przykład w rejonie centralnym polskiego wybrzeża  $\delta^{18}\text{O}$  wód Bałtyku wynosi ok.  $-6,3\text{‰}$ , a  $\delta^2\text{H}$  ok.  $-47\text{‰}$ , czyli są to wielkości bardziej zbliżone do wód infiltracyjnych tych rejonów (odpowiednio  $\delta^{18}\text{O}$  ok.  $-10\text{‰}$  i  $\delta^2\text{H}$  ok.  $-70\text{‰}$ ) niż do średniej wody oceanicznej (SMOW), czyli  $\delta^{18}\text{O}$  ok.  $0\text{‰}$  i  $\delta^2\text{H}$  ok.  $0\text{‰}$ .

Źródła, strumienie i rzeki w okresach przepływów podstawowych reprezentują dobrze uśrednione składy izotopów trwałych wód podziemnych, dostarczając informacji o drenowanych wodach w skali zlewni. Często zachodzi jednak trwała lub okresowa zmiana kierunku przepływu, tzn. woda powierzchniowa zasila dodatkowo system podziemny, mieszając się z wodą podziemną. Podobnego typu zjawiska występują także w przypadkach rozprzestrzeniania się intruzji wód morskich, wywołanych nadmierną eksploatacją wód przybrzeżnych oraz w przypadkach ujęć wód podziemnych, znajdujących się w pobliżu cieków lub zbiorników powierzchniowych. Istotnym problemem jest wtedy stwierdzenie czy zachodzi dopływ wody powierzchniowej do ujęcia, a jeżeli tak to określenie jej udziału i ewentualnie czasu dopływu i współczynnika dyspersji.

Najprostszy przypadek to stan ustalony podczas dopływu wody ze zbiornika powierzchniowego o składzie izotopowym wyraźnie zmienionym wskutek parowania w stosunku do płytkich wód podziemnych danego rejonu. Wtedy stosuje się zależności (2.22)–(2.24), przy czym  $p$  jest ułamkowym udziałem wody powierzchniowej, a  $\delta_d$  jest średnią wartością składu izotopowego wody powierzchniowej (zazwyczaj jest to  $\delta^{18}\text{O}$ ). Wszystkie trzy składy izotopowe wymagają reprezentatywnego określenia, tzn. odpowiedniej liczby analiz izotopowych próbek wody pobranych w odpowiednim czasie.

Przy silnej zmienności sezonowej składu izotopowego wody powierzchniowej (jeziornej lub rzecznej) można znaleźć prosty model komorowy określający tzw. funkcję odpowiedzi (p. Aneks II), czyli średnią wartość ( $\tau_i$ ) i rozkład czasu przepływu opisany parametrem dyspersyjnym ( $P_D$ ) lub parametrem  $\eta$ . Zmiany składu izotopowego wody w ujęciu ( $\delta_m$ ) i wody powierzchniowej ( $\delta_d$ ) odnoszone są do wartości składu wody infiltracyjnej ( $\delta_i$ ), obserwowanej w otworach będących poza zasięgiem wpływu wody powierzchniowej. Wtedy zamiast wzoru (II.1) stosuje się następujący wzór:

$$\delta_m(t) = p \int_0^{\infty} \delta_d(t-\tau)g(\tau)d\tau + (1-p)\delta_i. \quad (2.25)$$



Rys. 2.30. Model koncepcyjny stanowiący podstawę zastosowania wzoru (2.25) do określenia udziału wody rzecznej i czasu dopływu; ujęcie na wyspie rzecznej na Dunaju w Pasawie (Stichler i in., 1986; Małozzewski i Zuber, 1996)

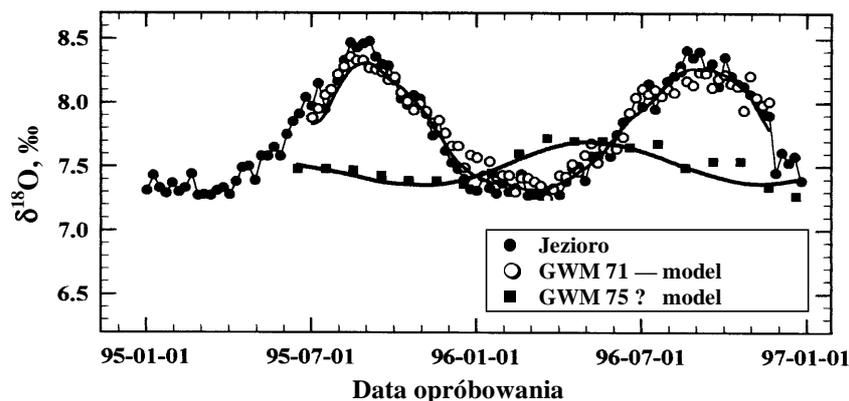
Na rysunku 2.30 pokazano schemat zastosowania takiego podejścia do badania ujęcia na wyspie rzeki Dunaj w Pasawie (Pasau), gdzie  $C_{in1}$  oznacza wodę powierzchniową,  $C_{in2}$  wodę infiltracyjną, a  $C_{out}$  wodę w ujęciu (Stichler i in., 1986). W cytowanej pracy do obliczeń użyto średnie miesięczne wartości  $\delta^{18}\text{O}$ . W programie FLOWPC istnieje opcja do modelowania zmian czasowych izotopu trwałego, a instrukcja zastosowania obejmuje przykład przygotowania danych wejściowych (Małozzewski i Zuber, 1996). Po znalezieniu parametrów modelu, stosując te same wzory, można prognozować przebieg zanieczyszczenia ujęć dla dowolnego przebiegu i wielkości zanieczyszczenia rzeki.

Przykłady zastosowania parametrów modeli otrzymanych z interpretacji znaczników do prognozowania wpływu zanieczyszczenia wody rzecznej na jakość wody w badanych ujęciach zawarte są także w pracach Hötzla i in. (1989) oraz Małozzewskiego i in. (1990).

Inne przykłady zastosowania różnych metod znacznikowych do identyfikacji udziału wody rzecznej w wodach podziemnych można znaleźć w pracach Plummera i in. (1998a, 1998b), a udziału wody irygacyjnej w pracy Plummera i in. (1999).

Bardzo pouczający przykład zasilania wód podziemnych przez jezioro przedstawili Stichler i in. (1999). Pomiar zmian sezonowych  $\delta^{18}\text{O}$  w małym jeziorze były obserwowane również w studniach eksploatacyjnych (rys. 2.31). Pozwoliło to na wyznaczenie udziału wody jeziornej i czasu jej dopływu do otworów eksploatacyjnych.

Wykazano, że modelowanie hydrodynamiczne badanego systemu wód podziemnych jest wieloznaczne, gdyż bez kalibracji modelu danymi znacznikowymi było możliwe uzyskanie rozwiązania dopływu bez udziału wody jeziornej, co okazało się niezgodne z rzeczywistością. Omawiana praca jest znakomitym przykładem demonstrującym celowość stosowania metod znacznikowych do kalibracji lub walidacji modeli przepływu wód podziemnych (p. rozdz. 2.10 i Aneks II.5). Inny przykład identyfikacji zasilania wód podziemnych przez wody jeziorne opisali Delalande i in. (2005).



Rys. 2.31. Skład izotopowy tlenu w jeziorze i w dwu sąsiadujących otworach (Stichler i in., 1999). Otwór 71 eksploatuje wodę jeziorną o bardzo krótkim czasie dopływu, a otwór 75 ma częściowy dopływ wody jeziornej o średnim czasie dopływu ok. 7,5 miesiąca

Jeziora bez dopływów i odpływów powierzchniowych stanowią szczególny przypadek, gdyż zazwyczaj nie ma wątpliwości, że na kierunku splywu zasilają one wody podziemne w sposób łatwy do udokumentowania ilościowego analizami izotopowymi. Jednym z najwcześniejszych i ciekawszych przypadków metodycznych było jezioro Chala na granicy między Kenią i Tanzanią. Istniał międzynarodowy projekt wykorzystania wód tego jeziora do celów irygacyjnych, a dla rozwiązania problemów technicznych i politycznych było konieczne określenie czasu wymiany wody w tym jeziorze (tzn. także wielkości odpływu podziemnego) i czy jezioro zasila niektóre ważne źródła położone poniżej. Badania składu izotopowego wód źródłanych i jeziornych wykazały, że ewentualne zasilanie źródeł przez wody jeziorne nie przekracza kilku procent (Payne, 1970). Do badania czasu wymiany i wielkości odpływu podziemnego zainiekowano do jeziora sztuczny tryt i mierzono przez 4 lata zmiany jego stężenia, otrzymując objętość  $372 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  i odpływ  $8,23 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{rok}$ .

W omawianym przykładzie, dotyczącym jeziora Chala, do wyznaczenia odpływu podziemnego Zuber (1983) wykorzystał równania bilansu wodnego i bilansu izotopowego (wzory (2.26) i (2.27)). Stosując przybliżenie stanu ustalonego i przyjmując inne upraszczające założenia, obliczono wielkość odpływu podziemnego z jeziora na

ok.  $3,9 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup>/rok, czyli o ponad połowę mniej niż według eksperymentu ze sztucznym trytem. Dodatkowe opróbowanie trytu, wykonane w 1977 r. (Payne, 1983), pozwoliło skorygować wielkość odpływu na  $4,1 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup>/rok, zgodną z wartością uzyskaną przez Zuberą (1983) z bilansu izotopowego. Warto zauważyć, że koszt metody izotopowej był znikomy w porównaniu z eksperymentem trytowym.

Dla naturalnych i sztucznych zbiorników powierzchniowych można, oprócz równania bilansu wody (wzór 2.26), zapisać również równanie bilansu znacznika (wzór 2.27):

$$\frac{dV}{dt} = I_S + I_G + P - O_S - O_G - E, \quad (2.26)$$

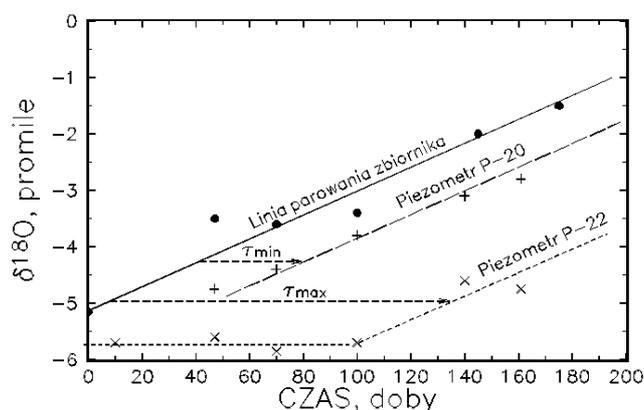
$$\frac{d(V\delta_L)}{dt} = I_S\delta_S + I_G\delta_G + P\delta_P - O_S\delta_S - O_G\delta_G - E\delta_E, \quad (2.27)$$

gdzie  $V$  jest objętością wody w zbiorniku,  $I_S$  i  $I_G$  są odpowiednio sumami dopływów powierzchniowych i podziemnych,  $O_S$  i  $O_G$  są odpowiednio sumami odpływów powierzchniowych i podziemnych,  $P$  jest sumą opadów,  $E$  wielkością parowania, a  $\delta$  reprezentują składy izotopowe ( $\delta^{18}\text{O}$  lub  $\delta^2\text{H}$ ) poszczególnych składowych bilansu wody (w przypadku dobrego wymieszania  $\delta_S = \delta_G = \delta_L$ ). Wszystkie wielkości występujące w równaniach (2.26) i (2.27) mogą być reprezentowane przez wartości średnie dla wybranej jednostki czasu (rok lub miesiąc). Dla nieustalonych przepływów i/lub składów izotopowych podane równania muszą być rozwiązywane numerycznie. W wielu przypadkach można jednak założyć stany ustalone (np. Zuber, 1983), a trudnym problemem jest określenie wartości  $\delta_E$  zależnej od temperatury powierzchni wody, względnej wilgotności i składu izotopowego pary wodnej nad zbiornikiem (Gonfiantini, 1986, Yehdegho i in., 1997).

Oprócz bilansu jeziora Chala, Zuber (1983) przeprowadził obliczenia dla kilku innych jezior oraz dla sztucznego zbiornika Bagry w Krakowie, o objętości ok.  $1,2 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup>, gdzie czas wymiany wody według wcześniejszych oszacowań wynosił ok. 10 lat, a dane izotopowe pokazane na rysunku I.9 (p. Aneks I.1.2) doprowadziły do wartości ok. 5 lat.

Na rysunku 2.32 pokazano przykład wykorzystania zmian składu izotopowego wody wskutek parowania ze sztucznego zbiornika Samuel w Porto Velho, Brazylia, w celu określenia czasu przepływu przez jego ziemną zaporę (Roldão i in., 1989). W czasie budowy sztucznego zbiornika niespodziewane obfite opady wypełniły jego część, a poniżej zapory pojawiły się niepokojące wycieki. Zaistniał problem czy konieczne jest założenie dodatkowego uszczelnienia w postaci tzw. ścianek larsenowskich, kosztem 12 mln dolarów. Dla rozwiązania problemu szybkości filtracji przez podłoże zapory zainiekowano barwniki fluorescencyjne (uraninę i eozyne), które jednak nie pojawiły się w licznie założonych piezometrach. Równocześnie zainiekowany sztuczny tryt pojawił się tylko w niektórych piezometrach, nie dając jednoznacznej

odpowiedzi co do ewentualnego istnienia szybkiego przepływu przez paleokanał strumienia znalezione w podłożu zapory. Z tego powodu postanowiono wykorzystać izotopy trwałe. Wskutek nastania suchego okresu, woda w zbiorniku ulegała coraz to większemu odparowaniu, zmieniając swój skład izotopowy w kierunku coraz to cięższych wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  (odmiennie niż na rys. 2.31, gdzie zmiany miały charakter okresowy). Obserwacja tych zmian w piezometrach pozwoliła określić mniej więcej równomierny przepływ poprzez cały badany odcinek zapory z bezpiecznymi prędkościami, jak się okazało zgodnymi z przewidywaniami opartymi na wcześniejszych konwencjonalnych badaniach podłoża.



Rys. 2.32. Przykład opóźnień zmian składów izotopowych w dwóch piezometrach poniżej ziemnej zapory zbiornika Samuel w Porto Velho (Brazylia) w okresie parowania wody (wg Roldão i in., 1989, ze zmianami).

Pokazano krańcowo obserwowany czas przepływu ( $\tau_{\min}$  i  $\tau_{\max}$ , odpowiednio 40 do 120 dni). Początkowo woda wypływająca z piezometrów ma skład wody podziemnej, co dobrze widać dla piezometru P-22

Udział wód podziemnych w spływie powierzchniowym badany jest przez rozróżnianie składników spływu powierzchniowego (ang. *hydrograph separation*) za pomocą izotopów trwałych, składników chemicznych lub nawet przez pomiar przewodności elektrycznej. Pierwszy opisany w literaturze przykład dotyczył zlewni Modry Dul ( $2,65 \text{ km}^2$ ) w czeskich Sudetach (Dincer i in., 1970). Wydatek składowej podziemnej ( $Q_g$ ) był określony ze wzoru:

$$Q_g = \frac{\delta_t - \delta_{me}}{\delta_g - \delta_{me}} Q_t, \quad (2.28)$$

gdzie  $Q_t$  jest całkowitym odpływem ze zlewni,  $\delta_t$ ,  $\delta_{me}$ , i  $\delta_g$  są odpowiednio składem izotopowym ( $\delta^{18}\text{O}$ , lub  $\delta^2\text{H}$ ) całkowitego odpływu wody powierzchniowej pochodzącej z topniejącego śniegu (ang. *meltwater*) i wody podziemnej. Udział wody pod-

ziemnej okazał się skorelowany z całkowitym odpływem, wykazując 100% przy  $Q_t = 20 \text{ dm}^3/\text{s}$  i ok. 60% przy  $Q_t = 1000 \text{ l/s}$ .

Wiele dalszych przykładów zastosowań znaczników do czasów wymiany wody oraz rozróżniania składników spływu powierzchniowego ze zlewni o różnej wielkości zostało opisane w literaturze (np. Mook i in. 1974; Sklash i in., 1976; Sklash i Farvol-den, 1979; Behrens i in., 1979) i w opracowaniach monograficznych (Gat i Gonfiantini, 1981; Kendall i McDonell, 1998; Vitvar, 1998; Różański i in., 2001). Zazwyczaj udział wody podziemnej w całkowitym spływie powierzchniowym wynikającym z ulewnych opadów wynosi do ok. 50%. Trudności w tego typu badaniach wynikają z konieczności częstego pobierania próbek, zazwyczaj za pomocą automatycznych próbników, a w przypadku dużych zlewni także pobierania próbek w wielu miejscach zlewni.

W przypadkach braku zróżnicowania składów izotopowych wody ( $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ ) związki wód powierzchniowych i podziemnych mogą być badane metodami hydrogeochemicznymi z wykorzystaniem hydrogeochemii izotopowej (rozdz. 2.7).

## 2.6. Określanie stref ochronnych dla wód podziemnych

Obowiązujące w Polsce prawo wodne z 2001 r. (Dz. U. nr 115, poz. 1229, z późniejszymi zmianami) tworzy dla *ujęć wód podziemnych* strefę ochronną, którą dzieli się na tereny ochrony bezpośredniej i pośredniej. O ile teren ochrony bezpośredniej obejmuje najbliższe sąsiedztwo ujęcia, to teren ochrony pośredniej obejmuje obszar jego zasilania, nie większy jednak niż wyznaczony 25-letnim czasem przepływu wody. Metody znacznikowe – z racji swych możliwości – wykorzystane mogą być właśnie w tym drugim przypadku, określania terenu ochrony pośredniej.

Podczas wyznaczania stref ochronnych ujęć wód podziemnych bierze się pod uwagę sześć podstawowych kryteriów (Macioszczyk T. i in., 1994):

- (a) długość drogi przepływu wód,
- (b) depresję w ujęciu,
- (c) czas migracji zanieczyszczeń,
- (d) warunki brzegowe systemu wodonośnego,
- (e) zdolności ochronne i oczyszczające nadkładu,
- (f) warunki zasilania i/lub formowania zasobów.

Opisane w poprzednich częściach rozdz. 2 metody znacznikowe mogą być pomocne w określaniu parametrów podanych kryteriów, z wyjątkiem punktu (b), wspomagając klasyczne metody.

Prawo geologiczne i górnicze z 1994 r. (Dz. U. Nr 27, poz. 96, z późniejszymi zmianami) przewiduje również ustanawianie obszarów ochronnych dla *zbiorników wód podziemnych*, dla których wymogi ich tworzenia uszczegóławia rozporządzenie Ministra Środowiska z 2005 r. w sprawie szczegółowych wymagań, jakim powinny

odpowiadać dokumentacje hydrogeologiczne i geologiczno-inżynierskie (Dz. U. Nr 201, poz. 1673). Dokładniej wymogi te przedstawione zostały w rozdz. 6 i zawartej tam tabeli 6.1.

W Polsce nie ma opisanych przykładów wykorzystania metod znacznikowych do ustanowienia stref ochronnych ujęć zwykłych wód podziemnych, oprócz przykładu opisanego w pracy Porwisa i in. (1999). Wyznaczono natomiast obszary ochronne dla ujęć wód leczniczych w wielu miejscowościach Karpat, lecz wszystkie one mieszczą się w granicach istniejących obszarów górniczych (dla ujęć wód leczniczych nie ustanawia się stref ochronnych).

Badania znacznikowe okazały się natomiast bardzo użyteczne w rozpoznaniu wielu zbiorników wód podziemnych, pozwalając lepiej zrozumieć systemy krążenia wód i czas przepływu, czyli dostarczając podstawowych informacji do oceny właściwej ochrony wód, co można wywnioskować z innych rozdziałów (zwłaszcza 2.1, 2.3, 2.8, 2.9.3 i 2.10).

## 2.7. Hydrogeochemia izotopowa

Na migrację znaczników środowiskowych w wodach podziemnych mają wpływ następujące procesy:

- (a) rozpad znaczników promieniotwórczych, wykorzystywany do określania wieku wód (p. rozdz. 2.1),
- (b) dyfuzja i dyspersja hydrodynamiczna, w tym makrodispersja,
- (c) procesy mieszania się różnych typów wód,
- (d) oddziaływania woda–skała, w tym także w strefie aeracji.

Procesy mieszania (dwu-, trój- lub wieloskładnikowego) mogą być rozważane ze względu na mieszanie się różnych mas wody, np. mieszanie wód powierzchniowych z wodami podziemnymi, mieszanie wód zasilanych współcześnie z wodami paleo-infiltracyjnymi lub też mogą być rozważane w aspekcie składników rozpuszczonych w wodzie, np. mieszanie się wód słodkich i zasolonych, mieszanie wód czystych i zanieczyszczonych. Znaczniki izotopowe ułatwiają badanie procesów mieszania się wód w różnej skali przestrzennej i czasowej, rozważanych najczęściej w kontekście hydrogeochemii wody. Podstawy metodyczne dotyczące wykorzystania znaczników w badaniach procesów mieszania się różnych wiekowo i/lub różnych genetycznie wód podziemnych oraz wód podziemnych z powierzchniowymi omówiono w rozdz. 1.2.3, 2.4 i 2.5, oraz w Aneksie I.1.8.

Znaczniki izotopowe dostarczają również dodatkowych informacji dotyczących procesów oddziaływania między wodą podziemną i rozpuszczonymi w niej składnikami, a matrycą skalną. Procesy te odgrywają ważną rolę w tworzeniu tła hydrochemicznego wody. Są również istotne w kontekście migracji zanieczyszczeń w środowisku wód podziemnych.

Mierzone stosunki izotopów trwałych w wodach podziemnych odnoszą się do wody ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) lub do rozpuszczonych składników (np.  $\delta^{15}\text{N}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  rozpuszczonych azotanów,  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  rozpuszczonych siarczanów) i wyrażane są najczęściej na diagramach typu  $\delta$ - $\delta$ . Dostarczają one istotnych informacji o pochodzeniu rozpuszczonych wskaźników lub mieszających się mas wody i udziału poszczególnych składników w mieszaninie. Informują również o intensywności oddziaływań woda–skała czy transformacji chemicznych, którym podlegają rozpuszczone składniki w środowisku wód podziemnych. W interpretacji danych izotopowych w połączeniu z danymi chemicznymi często wykorzystywane są diagramy typu  $\delta(X)$  bądź  $\delta(1/X)$ , gdzie  $\delta$  określa mierzony stosunek izotopowy, natomiast  $X$  jest miarą stężenia rozważanego składnika rozpuszczonego. Diagram typu  $\delta(X)$  jest wykorzystywany w badaniu procesów mieszania dwuskładnikowego, natomiast diagramy typu  $\delta(1/X)$  są pomocne w identyfikacji pochodzenia składników rozpuszczonych.

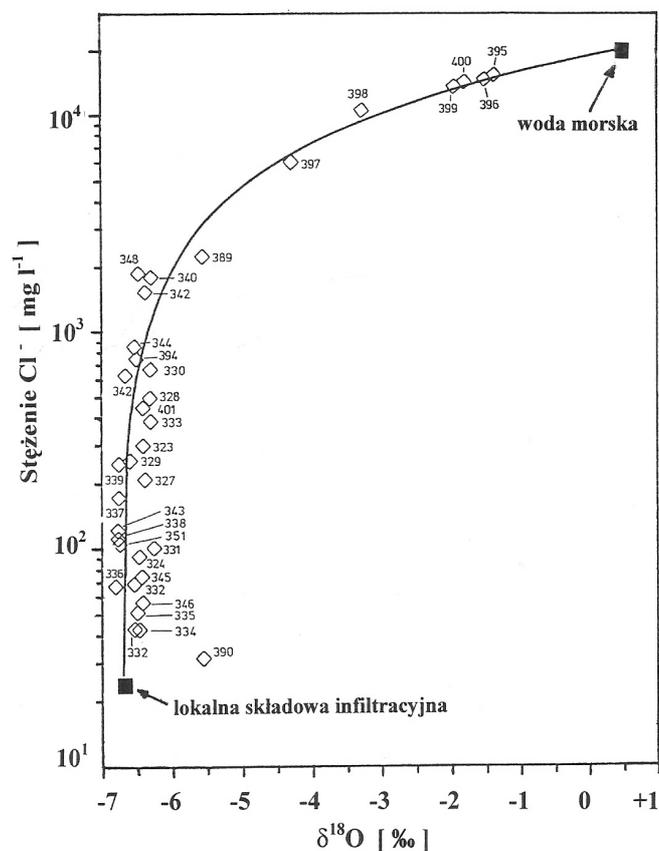
W niniejszym rozdziale przedstawiono wybrane przykłady ilustrujące równoczesne wykorzystanie informacji o składzie chemicznym i izotopowym wody w problemach związanych z procesami mieszania w środowisku wód podziemnych, genezy rozpuszczonych składników oraz procesów wymiany w układzie woda–skała. Zasygnalizowano niektóre najczęściej wykorzystywane sposoby interpretacji danych chemicznych i izotopowych. Czytelnik zainteresowany tym zagadnieniem powinien sięgnąć do cytowanej literatury.

### 2.7.1. Mieszanie dwu- lub trójskładnikowe – diagramy typu $\delta(X)$ i $X(\delta)$

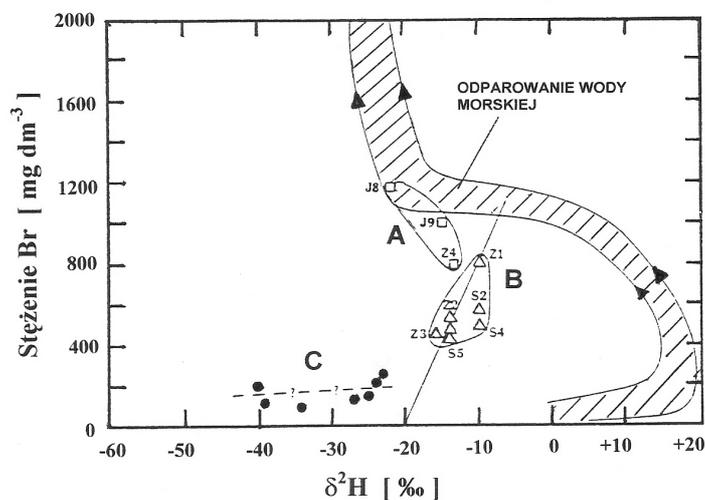
Na rysunku 2.33 przedstawiono przypadek typowy dla wielu systemów wód podziemnych położonych w morskich strefach nadbrzeżnych, gdzie skutek intensywnej eksploatacji wód często mamy do czynienia z intruzjami wody morskiej do eksploatowanego systemu zawierającego wodę słodką. Jak widać na rysunku, punkty pomiarowe odnoszące się do zasolenia i składu izotopowego wody ( $\delta^{18}\text{O}$ ), reprezentujące badany system, leżą w pobliżu teoretycznej linii mieszania dwóch typów wód: lokalnej wody infiltracyjnej oraz wody morskiej. Wykres taki, jak pokazany na rysunku 2.33, pozwala również określić proporcje mieszania obu składników. Rozmieszczenie punktów pomiarowych na diagramie  $\delta$ - $\text{Cl}^-$  pozwala również w niektórych przypadkach wyciągać wnioski dotyczące pochodzenia zasolenia (p. Aneks I.1.8).

Na rysunku 2.34 zilustrowano wykorzystanie diagramu typu  $X(\delta)$  do identyfikacji pochodzenia solanek i badania procesów mieszania w dużym basenie sedymentacyjnym (Palo Duro Basin) w Teksasie (Knauth, 1988). Wykorzystano w tym przypadku zawartość  $\text{Br}^-$  oraz skład izotopowy wodoru w cząsteczkach wody badanych solanek. Obszar zakreślony pokazuje teoretyczny zakres zmian stężenia  $\text{Br}^-$  w funkcji  $\delta^2\text{H}$  dla procesu stopniowego odparowywania wody morskiej. Próbkę

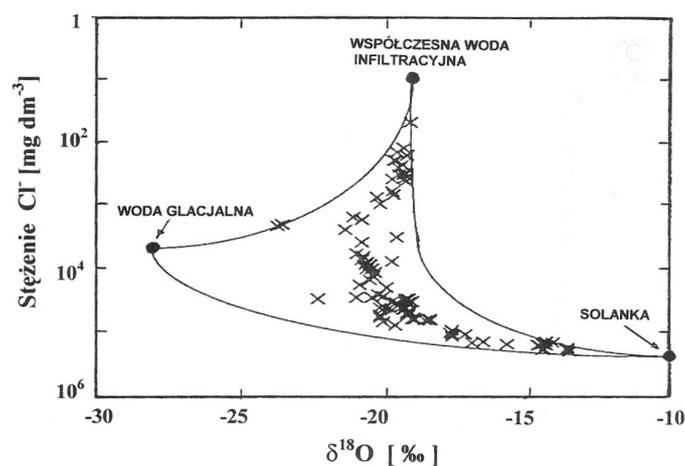
solanek, pochodzące ze złoża ewaporatów (grupa A na rysunku) częściowo leżą w obrębie tego obszaru, wskazując na ich morskie pochodzenie. Próbki solanek pochodzące ze wschodniej części systemu (grupa B na rysunku), pobrane poniżej złoża ewaporatów, układają się wzdłuż linii mieszania odparowanej wody morskiej z wodą paleoinfiltracyjną o wartości  $\delta^2\text{H} \cong -20\text{‰}$ . Próbki pochodzące z obszaru zachodniego (grupa C na rysunku) nie wykazują znaczącej domieszki odparowanej wody morskiej, sugerują natomiast mieszanie składowej paleoinfiltracyjnej ze współczesną wodą meteoryczną ( $\delta^2\text{H} \cong -60\text{‰}$ ).



Rys. 2.33. Zmiany stężenia Cl w funkcji  $\delta^{18}\text{O}$  wody w Hermosito w Meksyku dla przypadku mieszania się intruzyjnej wody morskiej z lokalną wodą infiltracyjną (Payne i in., 1980). Linia ciągła reprezentuje teoretyczną linię mieszania, która nie jest linią prostą ze względu na wyrażenie stężeń Cl w skali logarytmicznej



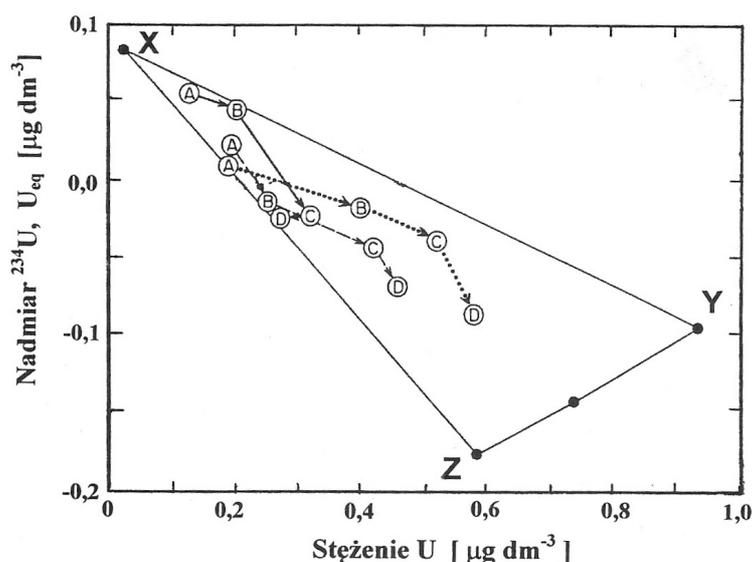
Rys. 2.34. Zmiany stężenia Br<sup>-</sup> w zależności od δ<sup>2</sup>H dla solanek w Palo Duro Basin, Teksas (Knauth, 1988)



Rys. 2.35. Przykład mieszania trójskładnikowego w systemie wód podziemnych w Kanadzie (Douglas i in., 2000)

Na rysunkach 2.35 i 2.36 podano przykłady równoczesnego wykorzystania danych izotopowych i chemicznych do identyfikacji procesów mieszania trójskładnikowego w środowisku wód podziemnych. Rysunek 2.35 dotyczy systemu wód podziemnych w Kanadzie (Douglas i in., 2000) i ilustruje przypadek mieszania współczesnej wody infiltracyjnej o małym zasoleniu i wartości δ<sup>18</sup>O ok. -20‰ z paleoinfiltracyjną wodą

wieku glacialnego o średnim poziomie zasolenia, zubożoną w  $^{18}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O} \cong -28\text{‰}$ ) oraz solanką o składzie chemicznym i izotopowym typowym dla solanek platformy kanadyjskiej. Punkty pomiarowe leżą wewnątrz obszaru ograniczonego teoretycznymi liniami mieszania pomiędzy poszczególnymi składowymi. Każdy punkt wewnątrz obszaru ograniczonego liniami mieszania odpowiada określonym proporcjom pomiędzy trzema składowymi w mieszaninie.



Rys. 2.36. Wykorzystanie składu izotopowego i stężenia uranu w wodzie do identyfikacji mieszania trójskładnikowego, w przypadku gdy jedną ze składowych (X) jest woda powierzchniowa (Osmond i Cowart, 2000).

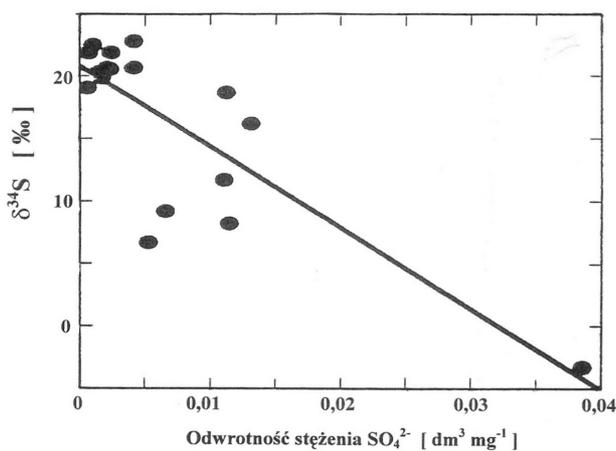
Sekwencje punktów (A, B, C, D) ilustrują zmiany sezonowe

Na rysunku 2.36 zilustrowano równoczesne wykorzystanie składu izotopowego i stężenia uranu w wodzie do identyfikacji mieszania trójskładnikowego, gdy jedną ze składowych jest woda reprezentująca spływ powierzchniowy do rzeki Santa Fe na Florydzie, natomiast dwie pozostałe składowe reprezentują wody podziemne o różnych stężeniach uranu i różnych stosunkach aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (Osmond i Cowart, 2000). Sekwencje punktów (A, B, C, D) odpowiadają próbom pobranym w rzece i ilustrują zmiany sezonowe udziału wód podziemnych w ogólnym przepływie rzeki.

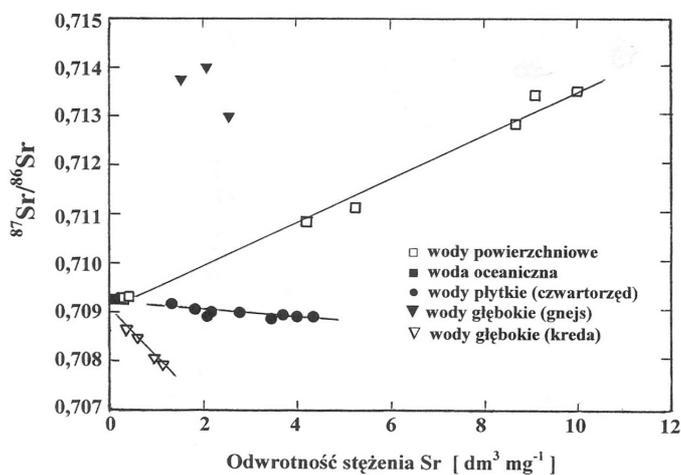
Udział wody podziemnej w fali powodziowej nie zawsze może być zidentyfikowany składem izotopowym wody w sposób przedstawiony w rozdz. 2.5. Pomocne wtedy są metody hydrochemiczne i hydrogeochemii izotopowej (Négre i Petelet-Giraud, 2005).

### 2.7.2. Identyfikacja pochodzenia rozpuszczonych składników – diagram typu $\delta(1/X)$

W przypadku mieszania dwuskładnikowego, jeżeli mieszające się składniki nie są dobrze rozpoznane, można za pomocą diagramu typu  $\delta(1/X)$  wyznaczyć skład izotopowy jednego ze składników, a przez to wnioskować o jego pochodzeniu.



Rys. 2.37. Zależność  $\delta^{34}\text{S}$  rozpuszczonych siarczanów od odwrotności stężenia  $\text{SO}_4^{2-}$  w systemie wód podziemnych w Albercie w centralnej Kanadzie (Mayer i in., 1995)



Rys. 2.38. Stosunek izotopowy  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  w funkcji odwrotności stężenia Sr w systemie wód podziemnych (basen Keta) w Ghanie (Joergensen i Banoeng-Yakubo, 2001)

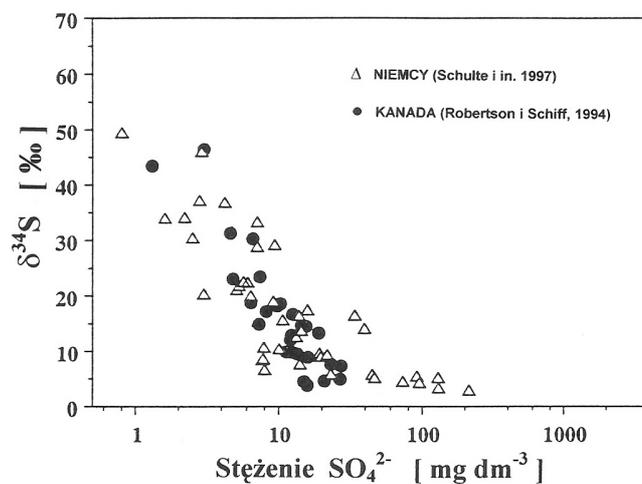
Na rysunkach 2.37 i 2.38 przedstawiono przykłady wykorzystania diagramu typu  $\delta(1/X)$ . Rysunek 2.37 pokazuje zależność  $\delta^{34}\text{S}$  rozpuszczonych siarczanów w systemie wód podziemnych położonym w Albercie w centralnej Kanadzie, w pobliżu zakładów przemysłowych oczyszczających gaz ziemny bogaty w  $\text{H}_2\text{S}$ , od odwrotności stężenia siarczanów. W procesie oczyszczania uzyskuje się siarkę elementarną oraz  $\text{SO}_2$ , które jest emitowane do atmosfery (Mayer i in., 1995). Oba uzyskiwane składniki mają skład izotopowy siarki zmieniający się w granicach od +15 do +25‰. Wartości  $\delta^{34}\text{S}$  rozpuszczonych siarczanów w badanym systemie wód podziemnych, ekstrapolowane do wartości  $1/X = 0$ , dają  $\delta^{34}\text{S} \cong +20\text{‰}$ , co jednoznacznie wskazuje na pochodzenie siarczanów z emisji atmosferycznych pobliskich zakładów przemysłowych.

Na rysunku 2.38 przedstawiono diagram  $\delta(1/X)$  do identyfikacji pochodzenia jednego ze składników mieszających się wód podziemnych w basenie Keta w Ghanie (Joergensen i Banoeng-Yakubo, 2001). Wartość stosunku  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , ekstrapolowana do wartości  $1/X = 0$ , wskazuje na morskie pochodzenie tej składowej (woda oceaniczna z Zatoki Gwinejskiej). Podobne przykłady identyfikacji pochodzenia strontu i mieszania się wód opisali Frost i Toner (2004) oraz Singleton i in. (2006).

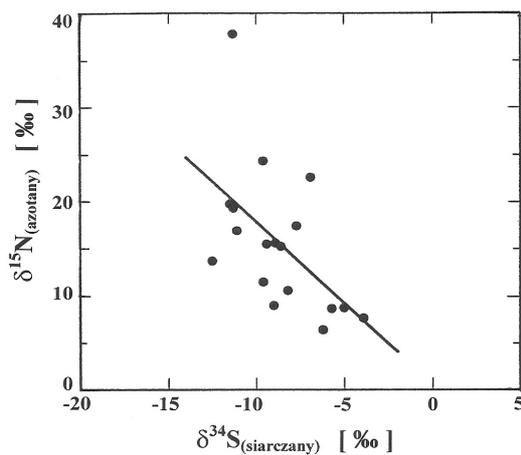
### **2.7.3. Identyfikacja procesów transformacji chemicznych składników rozpuszczonych i procesów wymiany woda–skała**

Procesy, którym podlegają składniki rozpuszczone w trakcie przepływu przez systemy wód podziemnych, często są stowarzyszone ze zmianą ich składu izotopowego na skutek transformacji chemicznych lub oddziaływania ze skałą. Na rysunku 2.39 przedstawiono ewolucję składu izotopowego siarki w rozpuszczonych siarczanach w funkcji stężenia siarczanów, dla dwóch systemów wód podziemnych, w Niemczech i Kanadzie (Schulte i in., 1997; Robertson i Schiff, 1994). Zwiększające się wartości  $\delta^{34}\text{S}$ , przy malejących stężeniach siarczanów, wskazują na proces redukcji bakteryjnej siarczanów w tych zbiornikach.

Interesujący przykład wzajemnej relacji między składem izotopowym azotu, rozpuszczonych azotanów ( $\delta^{15}\text{N}$ ) oraz składem izotopowym siarki rozpuszczonych siarczanów ( $\delta^{34}\text{S}$ ), obserwowaną w systemie wód podziemnych w Albercie, centralna Kanada, pokazano na rysunku 2.40 (Krouse i Mayer, 2000). Zmniejszające się wartości  $\delta^{15}\text{N}$ , przy rosnących wartościach  $\delta^{34}\text{S}$ , wskazują na obecność procesu denitryfikacji związanego z procesem utleniania siarczków.

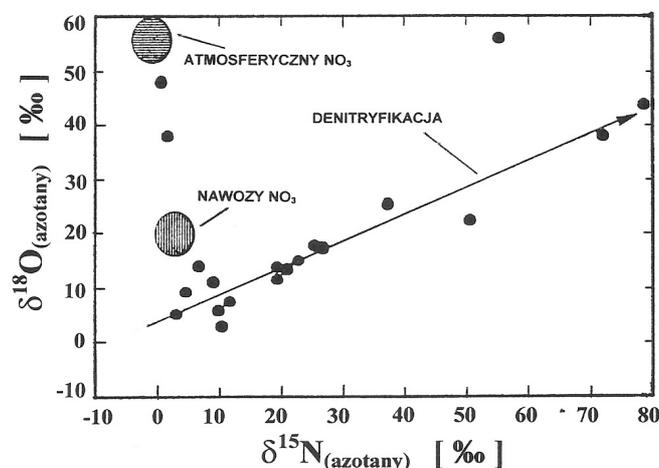


Rys. 2.39. Ewolucja składu izotopowego siarki w rozpuszczonych siarczanach w funkcji stężenia siarczanów, dla dwóch systemów wód podziemnych w Niemczech i Kanadzie



Rys. 2.40. Relacja pomiędzy  $\delta^{15}\text{N}$  rozpuszczonych azotanów i  $\delta^{34}\text{S}$  rozpuszczonych siarczanów obserwowana w systemie wód podziemnych w Albercie, centralna Kanada (Krouse i Mayer, 2000)

Na rysunku 2.41 zilustrowano jednoczesne wykorzystanie składu izotopowego azotu i tlenu w rozpuszczonych azotanach do identyfikacji procesu denitryfikacji, zachodzącego w systemie wód podziemnych. Większość punktów pomiarowych pokazanych na rysunku układa się wzdłuż prostej teoretycznej pokazującej ewolucję składu izotopowego rozpuszczonych azotanów, będącą wynikiem procesu denitryfikacji (Böttcher i in., 1990).



Rys. 2.41. Zależność  $\delta^{18}\text{O}$  od  $\delta^{15}\text{N}$  rozpuszczonych azotanów w systemie wód podziemnych w Niemczech (Böttcher i in., 1990)

## 2.8. Strefowość hydrochemiczna w zależności od wieku i pochodzenia wód

Właściwości chemiczne i fizyczne wód podziemnych zależą przede wszystkim od pochodzenia wody, oddziaływania woda-skała i w przypadku wód opadowych także od wnoszonych składników atmosferycznych. Czas przebywania wody w systemie podziemnym, czyli wiek wody, jest też istotnym parametrem ze względu na przemiany fizykochemiczne składników wejściowych, takich jak pojawianie się nowych składników w miarę ustalania się równowagi woda-skała lub zmian zachodzących wskutek przepływu przez formacje o zróżnicowanej litologii. Dlatego, dla lepszego rozpoznania systemu wód podziemnych, korzystne jest poznanie rozkładu przestrzennego wieku oraz związków między strefami hydrochemicznymi i wiekiem wody, czy też związków między hydrogeochemią danego zbiornika i szeroko pojętym pochodzeniem wody. Chodzi tutaj nie tylko o pochodzenie głównej masy wody, ale także jej składowych (np. dopływ ascensyjny starszej, silnie zmineralizowanej wody), jak i poszczególnych składników chemicznych (np. wymiana kationowa wewnątrz systemu lub wymiana dyfuzyjna z sąsiadującymi słabo- lub nieprzepuszczalnymi formacjami). Istnieje kilka podręczników dotyczących hydrochemii wód podziemnych (np. Appelo i Postma, 1999; Macioszczyk A. 1987; Macioszczyk A. i Dobrzyński D., 2002) oraz programów komputerowych umożliwiających modelowanie warunków hydrogeochemicznych. Także większość podręczników hydrogeologii zawiera mniej lub bardziej obszerne rozdziały dotyczące hydrochemii. Jednak nie wszystkie pod-

ręczniki zwracają należytą uwagę na związki strefowości hydrochemicznej ze skalami czasu (ang. *timescales*), czyli z wiekiem wody.

W niniejszym rozdziale omówiono przykłady z obszaru Polski, demonstrujące przydatność metod określania wieku wód i ich pochodzenia dla lepszego rozpoznania strefowości hydrochemicznej i ewentualnego prognozowania zmian chemizmu wód. Dobre rozpoznanie rozkładów przestrzennych wieku wód i związanej z nimi strefowości hydrochemicznej jest niezbędne w świetle dyrektyw Unii Europejskiej, mających na celu właściwą gospodarkę wodami podziemnymi, z uwzględnieniem ochrony ich zasobów i jakości dla przyszłych pokoleń (Witczak, 2005).

Pierwsze pięć omówionych systemów (trias północnego GZW, wapienie malmu rejonu Krakowa, piaski oligocenu niecki mazowieckiej i piaski kredy gdańskiej) nie było dotychczas szczegółowo analizowanych w aspekcie powiązania strefowości hydrochemicznej z wiekiem wody. Pozostałe dwa omawiane systemy były badane w ramach projektu Baseline, realizowanego w ramach 5 Programu Ramowego UE. Projekt miał na celu określenie typowych wartości tła hydrochemicznego i jego związków z litologią utworów oraz wiekiem wód w badanych zbiornikach wód podziemnych (trzeciorzędowe piaski bogucickie i piaski sarmatu subniecki kędzierzyńsko-głubczyckiej). Identyfikacja pochodzenia wód we wszystkich wymienionych systemach dyskutowana jest bliżej w rozdz. 2.9.3, a dla dwóch ostatnich także w rozdz. 2.10.

Najwcześniej badanym izotopowo dużym systemem wód podziemnych w Polsce były utwory węglanowego triasu północnego GZW (Zbiornik Lubliniec-Myszków, GZWP-327). Badania te, rozpoczęte w latach 1973–1974, zostały do tej pory opublikowane jedynie fragmentarycznie (Rózkowski, 1993; Kowalczyk, 2003; Zuber i in., 2005b), przy czym problem strefowości hydrochemicznej w aspekcie wieku wód nie był bliżej rozpatrywany, głównie z powodu obserwowanej stosunkowo małej zmienności właściwości fizykochemicznych wody. Niemniej jednak warto zwrócić uwagę, że w strefie młodych wód holocenijskich dominują typy  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$  o mineralizacji 180–280  $\text{mg/dm}^3$ , a w strefach ze starszymi wodami holocenijskimi i wieku glacialnego dominują typy  $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$  o mineralizacji 290–400  $\text{mg/dm}^3$ . Inne typy wód jak  $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-Ca-Mg}$ ,  $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca-Mg}$  i  $\text{SO}_4\text{-Ca-Mg}$  występują jedynie lokalnie w bardzo młodych wodach w odkrytym obszarze, jako rezultat wpływów antropogenicznych.

Wody współczesne oraz późnoholocenijskie w rolniczym obszarze zasilania wapieni malmu rejonu Krakowa charakteryzują się typem  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  i mineralizacją poniżej 600  $\text{mg/dm}^3$ , nie wykazując wyraźnych objawów zanieczyszczeń antropogenicznych, oprócz zwiększonej zawartości azotanów (Zuber i in., 2004). Wody współczesne, występujące w obszarach zrębów tektonicznych na obszarze miasta, charakteryzują się zazwyczaj zwiększonym stężeniem chlorków, do ok. 100  $\text{mg/dm}^3$  i siarczanów pochodzenia antropogenicznego. Wody mieszane z okresu przejściowego glacial–holocen reprezentują typy  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  i  $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$  o mineralizacjach 500–800  $\text{mg/dm}^3$ . Wody wieku glacialnego, dominujące w całym obszarze zakrytym, są różnych typów (zwykle  $\text{SO}_4\text{-Cl-HCO}_3\text{-Na-Mg}$ ,  $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Cl-Na}$  i  $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na-Mg-Ca}$ ) o mineralizacjach przekra-

czających nawet  $1000 \text{ mg/dm}^3$ , tzn. mają zwiększone stężenie takich składników geogenicznych, jak np. chlorki i siarczany oraz Na i Mg, pochodzące przypuszczalnie z wymiany dyfuzyjnej z wodami porowymi ilów mioceńskich. W niektórych rejonach istnieją wody typu Cl-SO<sub>4</sub>-Na i Cl-SO<sub>4</sub>-Na-Mg. Wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  tych wód są wyraźnie większe (dety mniej ujemne) od wartości charakterystycznych dla wód holocenu, co świadczy o udziale ascensyjnej domieszki mającej przedplejstoceniowy wiek.

Badania izotopowe wód piasków oligoceniowych, a miejscami także mioceńskich, niecki mazowieckiej są w niniejszym poradniku omawiane w kilku miejscach (p. rozdz. 1.2.5 i 2.1.4 oraz Aneksy I.1.4 i II.2.1.2). Badania te objęły głównie lewobrzeżną część niecki w odniesieniu do Wisły. Niezależnie od kontrowersji dotyczących wieku tych wód nie ulega wątpliwości, że dominujący jest typ HCO<sub>3</sub>-Na w centralnej i zachodniej części niecki, z obecnością także innych wód, w tym HCO<sub>3</sub>-Ca-Na i HCO<sub>3</sub>-Ca-Mg-Na. We wschodniej części dominują wody HCO<sub>3</sub>-Ca (Macioszczyk A. i Płochniewski Z., 1997; Przytuła E. i in., 1999). Dane te zgodne są z wiekiem znacznikowym, rzędu od kilku do kilkunastu tysięcy lat. Zarówno metody hydrochemiczne, jak i izotopowe wskazują na geogeniczne pochodzenie zwiększonych stężeń Cl<sup>-</sup> w niektórych rejonach, związanych z ascensyjną domieszką innych wód.

Podobna sytuacja występuje w piaskach kredowych rejonu Gdańska, w tym również na Helu, zasilanych i drenowanych pośrednio, podobnie jak piaski oligocenu niecki mazowieckiej. Dominują tam stare wody holoceniowe i wieku glacialnego typu HCO<sub>3</sub>-Na, a wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  wskazują na ascensyjną domieszkę zasolonych wód starszych jako źródło zwiększonego stężenia Cl<sup>-</sup> (Sadurski A., 1989; Zuber A. i in., 1990, 2000c). Skład izotopowy siarki w siarczanach tych wód różni się znacząco od składu siarczanów wód Bałtyku (Sołtyk W. i Walendziak J., 1996).

Piaski bogucickie badenu (GZWP-451) były badane w ramach projektu Baseline (Baseline 2004; Witczak S. i in., 2001; Duliński M. i in., 2002a; Kania J. i in., 2003, 2005; Zuber A. i in., 2005a). W latach 2000–2002 granica między strefą utleniającą i redukcyjną pokrywała się w przybliżeniu ze stężeniami trytu na poziomie ok. 5 T.U. i stężeniami SF<sub>6</sub> ok. 0,1 fmo<sub>l</sub>/dm<sup>3</sup>. Strefa utleniania sięga poza odkryty obszar zasilania i zawiera wody współczesne typu HCO<sub>3</sub>-Ca i HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Ca. Siarczany w tej strefie są pochodzenia antropogenicznego, a ich największe stężenia są przesunięte w głąb systemu wodonośnego, jako rezultat migracji maksimum związanego z kwaśnymi opadami w latach 1960–1980. W tej strefie występuje także zwiększone stężenie chlorków i azotanów pochodzenia antropogenicznego. Starsze wody holoceniowe występują w obszarze zakrytym związanym ze strefą redukcji i zawierają wody dobrej jakości z okresu przedprzemysłowego o mineralizacji 400–500 mg/dm<sup>3</sup>. Wymagają one pewnego uzdatniania wskutek podwyższonych stężeń żelaza i manganu. Wody tej strefy stopniowo przechodzą od typu HCO<sub>3</sub>-Ca do HCO<sub>3</sub>-Na. Trzecia strefa związana jest z wodami wieku glacialnego zawierającymi wody typu HCO<sub>3</sub>-Ca-Na o mineralizacji przekraczającej w niektórych miejscach 1000 mg/dm<sup>3</sup> (patrz także rys. 2.47 w rozdz. 2.10).

Piaski wodonośne sarmatu w subniecce kędzierzyńsko-głubczyckiej, razem z piaskami czwartorzędowej doliny kopalnej, tworzą GZWP-332, który był również badany w ramach wspomnianego projektu Baseline (Witczak S. i in., 2001, 2006; Duliński M. i in., 2002b; Duda R. i in., 2004). Występujące w tym systemie wody są zazwyczaj typu  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  o mineralizacji 250–300  $\text{mg/dm}^3$ , przechodząc w centralnej części w typ  $\text{SO}_4\text{-Ca}$  wskutek oddziaływań geogenicznych. Obserwowany wiek i modelowanie hydrodynamiczne wykluczają udział wód młodych (p. rozdz. 2.10). W czwartorzędowej dolinie kopalnej występuje jednak typ  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ , gdyż dolina ta jest dobrze odseparowana od przesączania od dołu. Wody współczesne, zidentyfikowane poprzez duże stężenia trytu i  $\text{SF}_6$ , występują w obszarze zasilania na wschodzie i na granicy północno-wschodniej, gdzie wskutek dopływu poziomego z utworów triasowych mają zwiększone stężenie siarczanów. Największe stężenie  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Cl}^-$ , dochodzące odpowiednio do 1600  $\text{mg/dm}^3$  i 300  $\text{mg/dm}^3$ , mają wody współczesne, lęgające składowisko popiołu i infiltrujące przez małe okno erozyjne na północnym zachodzie.

Podane przykłady pokazują przydatność metod znacznikowych do lepszej identyfikacji stref hydrochemicznych i ich związków ze skalą czasu przepływu oraz do łatwiejszej i bardziej wiarygodnej identyfikacji pochodzenia niektórych składników chemicznych.

Pojęcie strefy stagnacyjnej i aktywnej wymiany może być różnie rozumiane. Na przykład woda wieku glacialnego w małym systemie i o małej mineralizacji może być zaliczona do strefy quasi-stagnacyjnej, ale woda takiego samego wieku w dużym systemie, mimo podwyższonej mineralizacji, może być uważana za wodę strefy stosunkowo aktywnej wymiany. Przykładem takiej strefy może być artezyjska woda wieku glacialnego w utworach triasu koło Kędzierzyna-Koźła (dolina Odry), będąca typu  $\text{Cl-SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$  o mineralizacji 2,7  $\text{g/dm}^3$  (Witczak S. i in., 2006). Także wypływ wody z utworów kredy na głębokości 1750 m z otworu Przybyłów-1 (dolina Warty), mającej wiek ok. 10 tys. lat i stężenie  $\text{Cl}^-$  ok. 5,1  $\text{g/dm}^3$ , świadczy o istnieniu stosunkowo aktywnej wymiany (Zuber A. i Grabczak J., 1991). Przykładem strefy utrudnionej wymiany może być przejaw słonej wody wieku glacialnego typu  $\text{Cl-SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$  stwierdzonej w ogólnie nieprzepuszczalnych utworach permu północno-wschodniego obrzeżenia GZW (Grabczak J. i in., 1991), gdzie w nadległych dobrze przepuszczalnych utworach triasu występowały wody współczesne.

## **2.9. Geneza wód a modele koncepcyjne podziemnych systemów wodonośnych**

### **2.9.1. Typy genetyczne wód podziemnych obszaru Polski**

Zarówno typy genetyczne, jak i geneza wód są w literaturze hydrogeologicznej różnie definiowane i opisywane. Zaproponowany w niniejszym opracowaniu podział

i terminologia, mimo oparcia się na światowej literaturze dotyczącej hydrogeologii izotopowej, są dostosowane do warunków obszaru Polski, mając przy tym charakter umowny. Uwzględniono, omówione w Aneksie I, możliwości metody izotopów trwałych stosowanej kompleksowo z innymi metodami, co pozwala przez genezę wody rozumieć zarówno jej pochodzenie, wiek, położenie obszaru zasilania, jak i genezę głównych, a niekiedy i ubocznych składników chemicznych, chociaż nie zawsze jest możliwe rozpoznanie wszystkich wymienionych czynników.

Na podstawie podanych stwierdzeń określenie wysokości położenia obszaru zasilania jest jednym z elementów genezy dla wód meteorycznych. Dla wód niemeteorycznych natomiast elementem genezy są miejsca ich powstawania i/lub zmagazynowania oraz ewentualne drogi dopływu do stref aktywnych wód meteorycznych. Oparcie klasyfikacji głównie na metodach znacznikowych nie oznacza pomijania konwencjonalnych metod hydrogeologicznych i hydrochemicznych, których wyniki są często niezbędnym uzupełnieniem. W niektórych przypadkach poprawna ocena genezy wody może być wykonana z pominięciem metod znacznikowych, jednak znacznie częściej pomijanie tych metod prowadzi do błędnych wniosków, jak to pokazano dalej na wybranych przykładach z obszaru Polski.

Definicje wieku w odniesieniu do wód podziemnych mogą być zróżnicowane. Dla wód stagnacyjnych (pogrzebanych) przez wiek wody rozumie się czas jej przebywania w systemie liczącym od momentu jej odseparowania od systemu aktywnej wymiany i jest on najczęściej taki sam dla całego systemu lub wydzielonej jego części. Dla systemów dynamicznych przez wiek wody w danym miejscu systemu rozumie się czas, jaki upłynął od momentu pojawienia się wody na wejściu do systemu do momentu jej pojawienia się w miejscu pomiaru. Wiek w danym miejscu systemu lub na jego wyjściu różni się od średniego wieku w całym systemie. Oznacza to, że średniego wieku wody w danym miejscu systemu nie należy mylić ze średnim wiekiem wody w całym systemie. Na przykład w przypadku modelu tłokowego (Aneks II.1.2), jeżeli wiek wody opuszczającej system wynosi 10 tys. lat, to średni wiek wody zawartej w całym systemie wynosi 5 tys. lat. Podobnie nie należy mylić systemu (lub modelu) o eksponencyjnym rozkładzie czasu przepływu z modelem dobrego mieszania w systemie, gdyż mieszanie zachodzi jedynie na wypływie lub w otworze pompowym (Aneks II.1.3).

Rzadko istnieją warunki techniczne do punktowego poboru próbki wody z danej głębokości. Najczęściej woda podlegająca pomiarowi stanowi mieszaninę wód o różnym czasie dopływu do miejsca poboru. W takich przypadkach, oprócz wyznaczenia średniej wieku, może być wskazane określenie rozkładu wieków wód. W systemach aktywnej wymiany wód o ustalonych kierunkach przepływu, im dalej od obszaru zasilania i im głębszy punkt badania wody, tym starszy jest wiek, tzn. systemy dynamiczne charakteryzują się pewnym uporządkowaniem przestrzennym wieku. Jednak intensywna eksploatacja powoduje w wielu systemach zmiany rozkładu czasu przebywania, czyli także średnich wieków, a nawet zmiany kierunków przepływu.

Podczas identyfikacji wieku wód należy również pamiętać, że w skałach szczelinowatych wiek wody (czas przepływu od miejsca zasilania do miejsca próbkowania) wyznaczony metodami znacznikowymi może znacznie różnić się od wieku wody określonego z rozważań hydrodynamicznych, wskutek wymiany dyfuzyjnej znacznika (w tym molekuł wody) między wodą mobilną w szczelinach i wodą stagnacyjną w mikroporach. Dlatego dobrze jest odróżniać wiek znacznikowy (wiek znacznika) od wieku wody (wieku wody mobilnej). Zagadnienia te omówiono w rozdz. 1.2.6, a przykłady zastosowania w niektórych rejonach Polski zawarte są w dalszych częściach niniejszego rozdziału.

W określeniu genezy wód często określa się także genezę głównych i śladowych składników chemicznych. Zazwyczaj rozpoznanie wieku wód pozwala już na stwierdzenie czy niektóre składniki są pochodzenia antropogenicznego, czy geogenicznego. Bardziej szczegółowe metody polegają na badaniu składu izotopowego niektórych składników. Metody te są jednak w Polsce rozwijane w ograniczonym zakresie, jedynie w odniesieniu do izotopów węgla, siarki i azotu.

Zastosowany podział na typy genetyczne jest dostosowany do warunków geologicznych, klimatycznych i paleoklimatycznych na obszarze Polski, z uwzględnieniem dostępnych metod izotopowych, hydrochemicznych oraz modelowania numerycznego przepływu i migracji.

Posługując się metodami znaczników środowiskowych, można wody podziemne Polski podzielić na cztery główne kategorie:

- (1) wody meteoryczne,
- (2) wody sedymentacyjne,
- (3) wody dehydratacyjne,
- (4) wody mieszane.

(1) Wody **meteoryczne** (opadowe) można według sposobu zasilania podzielić na:

(a) **wody infiltracji bezpośredniej**, tzn. pochodzące z opadów atmosferycznych po odjęciu parowania, transpiracji i spływu powierzchniowego;

(b) **wody infiltracji pośredniej**, tzn. pochodzące z infiltracji wód powierzchniowych; przez mieszanie się z wodami infiltracji bezpośredniej tworzą one charakterystyczne typy wód mieszanych, związanych z infiltracją brzegową rzek i jezior oraz intruzjami wód morskich.

Pełne określenie genezy wód meteorycznych, zarówno infiltracji bezpośredniej, jak i pośredniej, obejmuje identyfikację ich wieku, pozwalającą ocenić odporność tych wód na rzeczywiste lub potencjalne zanieczyszczenia antropogeniczne. Identyfikacja wieku pozwala także niezależnie, lub w połączeniu z metodami hydrochemicznymi, określić strefy aktywnej lub utrudnionej wymiany oraz zidentyfikować strefy stagnacyjne lub quasi-stagnacyjne. Wiek wód może być określony ilościowo, tzn. poprzez podanie liczby lat, której powinna towarzyszyć oszacowana niepewność, lub jakościowo, tzn. przez mniej lub bardziej dokładne określenie okresu, w którym zaistniało zasilanie. W tym ostatnim przypadku wody meteoryczne można podzielić na podane typy.

(a) **Wody współczesne**, zawierają jakiś składnik antropogeniczny w stężeniach wskazujących na ich całkowite lub dominujące zasilanie w erze przemysłowej (najczęściej znacznikiem takim jest tryt pochodzący z testów bomb jądrowych).

(b) **Wody holocenijskie ery przedbombowej** (przedprzemysłowej) są wodami bez składników antropogenicznych i/lub trytu (skrótowo nazywane są czasem **wodami holocenijskimi**). Mogą to być wody **wczesno-**, **średnio-** lub **późnoholocenijskie**. Wody typów (a) i (b) są najczęściej słodkie, natomiast starsze wody mają zazwyczaj zwiększoną mineralizację.

(c) **Wody plejstocenijskie** pochodzą najczęściej z końcowych etapów ostatniego zlodowacenia. W takim przypadku nazywane są one **wodami wieku glacialnego** (w skrócie wodami glacialnymi; ang. *glacial waters*). Wody z topniejących lodowców (ang. *glacial melt-waters*) także są wodami wieku glacialnego. Podobnie **wody interglacialne** (ang. *interglacial waters*) też należą do wód plejstocenijskich. Wszystkie wody infiltracyjne starsze niż wody holocenijskie są często nazywane **wodami paleoinfiltracyjnymi**, chociaż istnieją także inne definicje tego terminu (np. niektórzy definiują wody paleoinfiltracyjne jako zasilane w klimacie odmiennym od klimatu współczesnego lub wody zasilane w poprzednich cyklach infiltracyjnych, tzn. przed ostatnią transgresją morską na danym obszarze, powodującą izolację starszych wód, lub nawet zasilane w holocenie, ale w innym klimacie).

(d) **Wody infiltracji przedplejstocenijskiej** (przedczwartorzędowej) są zazwyczaj znacznie izotopowo cięższe niż wody infiltracji holocenijskiej i plejstocenijskiej. Ich przynależność do jakiegoś okresu geologicznego może być czasem bliżej określona ze stężeń  $^{40}\text{Ar}$  i/lub  $^{21}\text{Ne}$  oraz analizy paleohydrogeologicznej. Wody przedplejstocenijskie można podzielić na **wody pogrzebane**, tzn. nie mające kontaktu hydraulicznego z wodami aktywnej wymiany oraz **wody niepogrzebane**. Zazwyczaj wody pogrzebane są dużo starsze od wód niepogrzebanych.

(2) **Wody sedimentacyjne** można dzielić na morskie i lądowe oraz na syngenetyczne (synsedimentacyjne) i epigenetyczne. Stosowanie bardziej szczegółowych podziałów jest oczywiście możliwe, ale słabo uzasadnione ze względu na trudności identyfikacyjne.

(3) **Wody dehydratacyjne** mogą być podzielone na:

(a) **wody metamorficzne**, tzn. uwalniane głównie w procesach metamorfizmu regionalnego z uwodnionych minerałów ilastych; inne rodzaje metamorfizmu nie mają tutaj istotnego znaczenia ilościowego;

(b) **wody diagenetyczne**, tzn. uwalniane w procesach diagenetyki kompakcyjnej skał zawierających uwodnione minerały ilaste; występowanie tych wód jest przede wszystkim związane z przechodzeniem smektytów w illity na głębokościach kilku kilometrów;

(c) **wody dehydratacyjne gipsów**, tzn. wody uwalniane z gipsów w procesie ich przechodzenia w anhydryty.

Według dotychczasowych badań inne znane typy genetyczne (np. wody organiczne, magmowe, czy egzotyczne, patrz Aneks I.1.1) nie mają istotnego znaczenia na obszarze Polski.

(4) Przez **wody mieszane** rozumie się wody stanowiące rezultat mieszania się między wymienionymi wyżej typami lub wody będące rezultatem mieszania się wód infiltracyjnych o zasadniczo różnych wiekach zasilania (szczególnie w przypadku pochodzenia z różnych okresów klimatycznych) lub wód pochodzących z infiltracji pośredniej i bezpośredniej, współczesnej lub w przeszłości. Najczęściej mieszanie jest dwuskładnikowe, a czasem trójskładnikowe. Mieszanie się większej liczby typów wód jest mało prawdopodobne.

Proces fizycznego mieszania się wód następuje przede wszystkim w ujęciach lub w miejscach drenażu. Wody młodsze zazwyczaj wypierają wody starsze, a ich mieszanie zachodzi w strefach przejściowych o szerokości i miąższości zależnej od dyspersji hydrodynamicznej, której wielkość zależy w dużym stopniu od niejednorodności warstw wodonośnych. Na przykład pogrzebane wody sedymentacyjne uzyskują kontakt ze strefą aktywnej wymiany wód wskutek erozyjnego odkrycia i wtedy wody infiltracyjne zaczynają wypierać wody stagnacyjne, a w strefie przejściowej powstają wody zmieszane.

W niektórych rejonach wody dehydratacyjne wędrują ku powierzchni pod wpływem dużego ciśnienia i spotykają się tam z wodami lokalnej infiltracji, tworząc mieszane wody dehydratacyjno-infiltracyjne, obserwowane najczęściej w źródłach i płytkich ujęciach.

Intensywna eksploatacja często zmienia naturalne kierunki przepływu, uruchamiając dopływ starszych wód z większych głębokości lub podłoża oraz wzmożone przesiąkanie z wyższych horyzontów. W takich przypadkach mieszanie hydrodynamiczne lub dyfuzyjne może obejmować wody odmiennej genezy lub innego wieku. Należy jednak pamiętać, że jeżeli eksploatacja spowoduje zmianę kierunku przesiąkania, to pojawienie się innego typu wody w eksploatowanym horyzoncie może być bardzo opóźnione w stosunku do czasu zaistnienia zmiany kierunku przesiąkania, ze względu na bardzo małą prędkość przepływu wody biorącej udział w tym procesie.

Mieszanie dyfuzyjne może także zachodzić między wodą aktywnej wymiany, znajdującą się w utworach dobrze przepuszczalnych, a stagnacyjną wodą porową odmiennego wieku i składu chemicznego, zawartą w sąsiednich sedymentach lub w słabo przepuszczalnych soczewkach i przewarstwieniach, oraz w mikroporach skał o podwójnej i potrójnej porowatości, czyli w skałach szczelinowych i krasowych. Zarówno przesiąkanie, jak i mieszanie dyfuzyjne są zazwyczaj procesami bardzo powolnymi i chociaż mogą zasadniczo wpływać na typ hydrochemiczny wody i jej jakość, ich identyfikacja nawet na podstawie danych izotopowych może być trudna, gdyż w przypadku małych stężeń składników chemicznych, wnoszonych przez silnie zmineralizowane domieszki, zmiany składu izotopowego wody są zazwyczaj małe. W konsekwencji zależności  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$  i  $\text{Cl}^-$ – $\delta^{18}\text{O}$  lub  $\text{Cl}^-$ – $\delta^2\text{H}$  nie pozwalają jedno-

znacznie określić pochodzenia zasolenia, co zostało bardziej szczegółowo wyjaśnione w Aneksie I.1.8.

## 2.9.2. Sposoby identyfikacji typów genetycznych

W dalszej części podano sposoby identyfikacji przedstawionych wcześniej różnych typów genetycznych wód występujących na terenie Polski, z wykorzystaniem danych izotopowych.

1. Przez *współczesne* wody meteoryczne (infiltracyjne) rozumie się zazwyczaj wody, zawierające wyraźne stężenia trytu (tzn. kilka lub więcej T.U.) i o składzie izotopów trwałych zgodnym ze średnim składem izotopowym opadów w danym rejonie. Wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  powinny znajdować się w pobliżu światowej linii opadów ( $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$ ). Określenie średniego składu izotopowego opadów w danym rejonie wymaga jednak długotrwałych obserwacji ze względu na dużą zmienność sezonową i fluktuacje długookresowe. Dlatego punktem odniesienia dla danego rejonu są najczęściej wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  wód podziemnych w płytkich ujęciach i/lub źródłach w okresach przepływu podstawowego. Zazwyczaj dobrze oddają one średni skład izotopowy wód współczesnych. Mapy  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  takich wód na obszarze Polski podano w Aneksie I.1.3.

Wody współczesne mogą być też definiowane przez obecność innych znaczników pochodzenia antropogenicznego lub obecność zanieczyszczeń antropogenicznych. Należy jednak pamiętać, że metody datowania polegające na pomiarze stężeń takich gazów śladowych, jak  $^3\text{He}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , freony i  $\text{SF}_6$ , nie nadają się do stosowania w wodach bogatych w inne gazy naturalne ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). W takich wodach zazwyczaj następuje częściowe lub całkowite odgazowanie badanej wody w czasie poboru lub nawet podczas dopływu do miejsca poboru (np. w odwiercie wskutek zmniejszania się ciśnienia na skutek przepływu do powierzchni), przy czym również stężenia gazów śladowych ulegają silnej redukcji. Odgazowanie może też zachodzić w warstwie wodonośnej, jeżeli nie jest ona szczelnie przykryta nadległymi warstwami.

W przypadku określania wieku wód współczesnych metodą trytową trzeba pamiętać, że wiek wody jest czasem liczoną od początku infiltracji do strefy nienasyconej, dla metod gazów wykorzystujących gazy antropogeniczne (freony,  $\text{SF}_6$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^3\text{He}/^3\text{H}$ , lub  $^3\text{He}+^3\text{H}$ ) wiek jest liczony od pojawienia gazu na kontakcie ze zwierciadłem wody.

Współczesne wody powierzchniowe zazwyczaj różnią się izotopowo od współczesnych wód infiltracyjnych danego rejonu. W przypadku wód ze zbiorników powierzchniowych wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  są odsunięte od składu izotopowego wód infiltracyjnych danego rejonu w kierunku mniej ujemnych wartości, na wykresie  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$  wzdłuż linii parowania o współczynniku nachylenia ok. 5. Wody rzeczne rejonów górskich mogą mieć skład izotopowy przesunięty wzdłuż linii opadów w kierunku bardziej ujemnych wartości, wskutek zasilania na większych wysokościach i w niższej temperaturze. Skład

izotopowy wód powierzchniowych musi być rozpoznany, jeżeli konieczne jest określenie proporcji ich mieszania się z wodami podziemnymi i czas dopływu do badanych ujęć. W niektórych systemach mogą być zachowane starsze wody powierzchniowe pochodzące z infiltracji w przeszłości (np. na początku holocenu na obszarze Polski północnej istniało znacznie więcej jezior niż obecnie, a wody będące ich pozostałościami mogą być gdzieś zachowane).

2. Wody o składach izotopowych zgodnych ze średnim składem izotopowym wód współczesnych w danym rejonie (wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ ), ale pozbawione całkowicie trytu są zazwyczaj *wodami holocenijskimi* ery przedbombowej. Potwierdzenie wieku holocenijskiego można uzyskać, jeżeli pomiar  $^{14}\text{C}$  wykazuje znaczne stężenia, odpowiadające wiekowi poniżej 10 tys. lat i/lub stężenia  $^4\text{He}$  są stosunkowo małe [zależnie od materiału wodonośca poniżej ok.  $(20-100) \cdot 10^{-8} \text{cm}^3 \text{STP/g}$ ]. Pomocny jest także stosunek  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ , który powinien być bliski wartości atmosferycznej (295,5).

W obszarach górskich do pełnego określenia genezy wód infiltracyjnych typu (1) i (2) zaliczamy określenie średniej wysokości położenia obszaru zasilania, jeżeli w danym rejonie rozpoznane są z zadowalającą dokładnością zależności  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  od wysokości, wyznaczone dla wód danego rejonu o znanych obszarach zasilania znalezionych innymi metodami.

3. Przy założeniu istnienia w interglacjalach podobnego klimatu i cyrkulacji atmosferycznej jak w holocenie, *woda interglacjalna* powinna charakteryzować się składem izotopowym i wartościami NGT podobnymi jak wody holocenijskie, ale powinna być całkowicie pozbawiona trytu i  $^{14}\text{C}$  (tzn. powinna być „wodą martwą” w pojęciu tych dwóch znaczników, ale niekoniecznie stagnacyjną). Woda taka powinna również charakteryzować się dużym stężeniem  $^4\text{He}$  i zwiększonym stosunkiem  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ . Woda interstadialna może mieć zbliżone charakterystyki znacznikowe, chociaż należy pamiętać, że interstadiały miały temperaturę pośrednią między temperaturą okresu glacialnego i interglacjalnego.

4. Wody o wyraźnie lżejszych składach izotopowych (bardziej ujemne wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ ) od wartości wód współczesnych w danym rejonie są zazwyczaj wodami infiltracyjnymi zimnego klimatu przedholocenijskiego, nazywane *wodami wieku glacialnego* (często skrótowo nazywanymi wodami glacialnymi). Jednak podobnie lżejsze izotopowo składy izotopowe mogą mieć infiltrujące wody rzeczne w przypadku rzek płynących z obszarów górskich (takich przypadków dotychczas nie stwierdzono w Polsce).

Inne znaczniki, takie jak  $^{14}\text{C}$ , i/lub NGT i/lub  $^4\text{He}$ , dostarczają dodatkowych informacji o wieku wody lub o temperaturze zasilania. Zazwyczaj, mimo małej zawartości  $^{14}\text{C}$ , znacznik ten jest jeszcze mierzalny i wtedy nie ma wątpliwości, że jest to woda z końcowych etapów ostatniego zlodowacenia. W przypadku natomiast braku mierzalnych stężeń  $^{14}\text{C}$  jest to z dużym prawdopodobieństwem niezidentyfikowana woda wieku glacialnego. W skałach węglanowych małe stężenia  $^{14}\text{C}$  często wynikają z innych dodatkowych przyczyn niepowiązanych ściśle z wiekiem wody. W takich

przypadkach niezidentyfikowana woda wieku glacialnego może być wodą z końcowych etapów ostatniego zlodowacenia.

Jedyny wyjątek stwierdzonego występowania na obszarze Polski wody wieku glacialnego, pochodzącej być może z innego okresu glacialnego, został opisany przez Ciężkowskiego i in. (1989). W tym przypadku przypuszczalnie zaobserwowano następującą sekwencję wieków wód, postępując od wychodni: wody współczesne, wcześniejsze wody holocenijskie, wody glacialne, wody interglacialne, starsze wody glacialne i wody przedplejstocenijskie (pkt 6 poniżej).

Niektórzy polscy autorzy wyrażają pogląd o braku zasilania wód podziemnych na obszarze Polski w okresie plejstocenu wskutek istnienia wiecznej zmarzliny, nawet w okresach interglacialnych, twierdząc przy tym, że interglacialne były krótkimi epizodami w porównaniu z holocenem. Takie stwierdzenia zaprzeczają możliwości istnienia wód zasilanych w okresach glacialnych i interglacialnych. Problem wód interglacialnych jest bliżej rozpatrzony w dalszej części niniejszego rozdziału przy dyskusji wód w utworach jury na obszarze LZW i płytkich wód mineralnych Buska. Takie wody zostały także znalezione w niektórych rejonach monokliny opolskiej (Ciężkowski i in., 1989). Natomiast wody zasilane w okresie ostatniego zlodowacenia są omawiane w wielu miejscach niniejszego poradnika.

5. Wody o  $\delta^{18}\text{O} \cong 0\text{‰}$  i  $\delta^2\text{H} \cong 0\text{‰}$  są niezmiennymi izotopowo sedymentacyjnymi *wodami morskimi* (oceanicznymi). Stężenia  $\text{Cl}^-$  tych wód powinny być bliskie stężeniom wody morskiej. Sądząc z literatury światowej, tego typu wody są raczej rzadkością, gdyż zachowane wody morskie najczęściej mają zmienione (przetworzone) składy izotopowe wskutek kilku możliwych procesów:

- (a) wymiany izotopowej tlenu i wodoru z uwodnionymi minerałami ilastymi,
- (b) mieszania się z wodą dehydratacyjną uwalnianą z minerałów ilastych w czasie kompaktacji i diagenetyzacji osadów morskich,
- (c) wymiany tlenu z węglanami fazy stałej w podwyższonej temperaturze,
- (d) częściowego lub krańcowego odparowania przed odseparowaniem wody od aktywnego obiegu w czasie tworzenia się ewaporatów,
- (e) istnienia domieszek młodszych wód meteorycznych.

Bałtyk jest morzem śródładowym i jego wody są mieszaniną wód oceanu Atlantyckiego i wód opadowych (głównych dopływów rzecznych). Wskutek tego składy izotopowe wód Bałtyku układają się na typowej linii mieszania się wód oceanicznych z wodami opadowymi o składach izotopowych charakterystycznych dla zlewni rzek wpływających do Bałtyku. Przykładowo Bałtyk w rejonie Zatoki Botnickiej wykazuje skład izotopowy znacznie bardziej ujemny niż typowe składy izotopowe wód podziemnych obszaru Polski ( $\delta^{18}\text{O}$  ok.  $-10\text{‰}$  i  $\delta^2\text{H}$  ok.  $-70\text{‰}$ ). Zasolenie tych wód jest skorelowane ze składem izotopowym. W centralnym rejonie polskiego wybrzeża wody Bałtyku mają wartości  $\delta^{18}\text{O}$  ok.  $-6,3\text{‰}$ ,  $\delta^2\text{H}$  ok.  $-48\text{‰}$  i stężenie  $\text{Cl}^-$  ok.  $4,3 \text{ g/dm}^3$ . Ewentualnie zachowane wody Bałtyku w czwartorzędowych osadach morskich tego rejonu powinny być bardziej zbliżone do tych ostatnich wartości niż do typowych wartości oceanicznych.

Duże zasolenie niektórych wód podziemnych tłumaczone jest nieraz infiltracją wód morskich do starszych utworów morskich lub lądowych w czasie transgresji morskich. Ten termin geologiczny nie

powinien być interpretowany jako zalewanie terenów lądowych przez wkraczające wody oceaniczne. W rzeczywistości oceany są zawsze najniższym poziomem drenażu, czyli transgresje morskie należy rozumieć jako powolne zapadanie się lądów z zachowanymi przepływami wód powierzchniowych i podziemnych w kierunku oceanów. Wątpliwość może budzić bardzo szybkie podniesienie się poziomu oceanu światowego o ok. 120 m, które zaistniało z końcem epoki lodowej. Jednak w tym czasie obfite opady w wielu rejonach powodowały przypuszczalnie równie szybkie podnoszenie się poziomów wód podziemnych. Zachowana obecność stosunkowo młodych wód meteorycznych pod dnem otwartych mórz sugeruje, że to podnoszenie się poziomu oceanu światowego nie było na tyle szybkie, aby wody morskie zapełniły hipotetyczne wolne pory w zalewanych utworach.

6. Wody o pośrednich składach izotopowych, między składem wody morskiej a składem wód współczesnych, leżące na wykresie  $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$  w pobliżu globalnej linii wód opadowych, są najczęściej wodami infiltracyjnymi ciepłych klimatów przedplejstocenijskich, tzn. mogą one być nazwane *wodami infiltracji przedplejstocenijskiej* (przedczwartorzędowej). Wody te mogą mieć skład izotopowy nieco odsunięty od światowej linii opadów ( $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$ ), w kierunku cięższych wartości  $\delta^{18}\text{O}$ , wskutek wymiany izotopowej tlenu z minerałami węglanowymi, a być może także wskutek niewielkiego odparowania wody z powierzchni gruntu przed infiltracją. Bardzo istotnymi czynnikami identyfikacji tego typu wód i ich odróżniania od wód wymienionych w p. 7 są stężenia chlorków i wartości innych wskaźników hydrochemicznych (np. stężenia chlorków znacznie przekraczające stężenia wód morskich oraz wartości  $r\text{Na}/r\text{Cl}$  i  $\text{Cl}/\text{Br}$  powyżej wartości wód morskich). Wysokie wskaźniki wykluczają pochodzenie morskie, a znaczne zmiany stężenia  $\text{Cl}^-$  w danym rejonie, bez równoczesnych istotnych zmian wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ , wskazują na pochodzenie zasolenia z ługowania struktur solnych.

Poglądy dotyczące istnienia paleoinfiltracyjnych wód meteorycznych w wielu wielkich basenach sedymentacyjnych zostały zapoczątkowane pracą Claytona i in. (1966) – patrz Aneks I.1.6. Niektórzy polscy autorzy ignorują istnienie takich wód, tłumacząc na przykład skład izotopowy solanek w utworach mezozoiku Polski centralnej i północnej tzw. hipotezą poligenetyczną, tzn. wiążą ich pochodzenie z mieszaniem się różnego wieku wód morskich i paleoinfiltracyjnych oraz ługów pokrytalizacyjnych. Słabym punktem takiej hipotezy jest brak możliwości jej weryfikacji.

7. Nieprzetworzone izotopowo sedymentacyjne wody morskie, zmieszane z wodami infiltracyjnymi, powinny mieć skład izotopowy i stężenie  $\text{Cl}^-$  o wartościach pośrednich między  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  bliskim 0‰ i  $\text{Cl}^-$  ok. 19,6 g/dm<sup>3</sup> a wartościami wód infiltracyjnych, biorących udział w procesie mieszania. Przy interpretacji genetycznej takich wód mieszanych niezbędna jest wielka ostrożność, gdyż taki sam skład izotopowy mogą mieć wody infiltracyjne cieplejszych klimatów przedplejstocenijskich (punkt 6).

Inne znane istotne zmiany składów izotopowych sedymentacyjnych wód morskich to zmiany w kierunku najbardziej typowych składów izotopowych wód diagenetycznych o wartościach  $\delta^{18}\text{O}$  od ok. +5 do +7‰ i  $\delta^2\text{H}$  od ok. -20 do -25‰ (punkt 8). Te zmiany można przypisać zarówno wymianie izotopowej między wodą porową a minerałami ilastymi, jak i mieszanemu się wody morskiej z wodą diagenetyczną. W pierwszym przypadku stężenie  $\text{Cl}^-$  powinno być zachowane, a woda będzie przetworzoną izotopowo wodą morską wskutek wymiany izotopowej z minerałami ilastymi, a w drugim przypad-

ku stężenie  $\text{Cl}^-$  powinno zmaleć, jeżeli pominąć możliwy wtórny efekt zateżenia składników chemicznych wskutek ultrafiltracji.

8. *Wody dehydratacyjne* powstają przede wszystkim w wyniku uwalniania wody z uwodnionych minerałów ilastych w procesach diagenety i metamorfizmu (tak powstałe wody można i należy rozróżniać odpowiednio jako wody diagenetyczne i wody metamorficzne). W przypadku terminu „wody metamorficzne” konieczna jest ostrożność, gdyż niektórzy autorzy nazywają tak wody o wtórnie zmienionych (przetworzonych) składach chemicznych lub wody infiltracyjne biorące udział w procesach metamorfizmu. Skład izotopowy wód metamorficznych może teoretycznie obejmować szeroki zakres wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ . Jednak najczęściej występują wody diagenetyczne, powstające w temperaturze niższej od temperatury charakterystycznej dla wód metamorficznych. W konsekwencji ich skład izotopowy zmienia się w znacznie węższym zakresie:  $\delta^{18}\text{O}$  od ok. +5 do +7‰ i  $\delta^2\text{H}$  od ok. -25 do -30‰.

Zasolenie wód diagenetycznych zawartych w utworach fliszowych jest przede wszystkim pozostałością sedimentacyjnych wód morskich, jednak zazwyczaj molekuly takiej wody nie są zachowane, co jest wynikiem kompaktacji i wysokiego ciśnienia wytworzonego w procesie zagłębiania się sedimentów morskich. Woda sedimentacyjna jest wtedy usuwana wskutek zmniejszania się porowatości i zachodzi proces ultrafiltracji przez membrany ilaste, prowadzący do zwiększenia mineralizacji wody. Równocześnie zachodzi diagenetyzacja kompaktacyjna, prowadząca do uwalniania się wody dehydratacyjnej z uwodnionych minerałów ilastych podczas przechodzenia smektytów w illity. Uwalniana woda diagenetyczna miesza się z pozostałością wody sedimentacyjnej, ulegając dalszej ultrafiltracji. Ten proces może być kompletny, wtedy woda pozostająca w porach skały jest całkowicie wodą diagenetyczną, lub częściowy, i wtedy występuje mieszanina wody sedimentacyjnej i diagenetycznej. Składniki chemiczne wody sedimentacyjnej w znacznym stopniu pozostają w przestrzeniach porowych zatrzymane przez membrany ilaste, ulegając wzbogaceniu w procesie ultrafiltracji. Jeżeli jednak ilość uwalnianej diagenetycznej wody jest duża, to po początkowym wzbogaceniu ultrafiltracyjnym następuje wysładzanie przez wody diagenetyczne. Dlatego wody diagenetyczne różnych miejscowości charakteryzują się bardzo zróżnicowanymi stężeniami chlorków, mimo identyczności lub dużego podobieństwa składów izotopowych. W rezultacie wody diagenetyczne mogą mieć stężenia chlorków albo przekraczające stężenie wód sedimentacyjnych, albo wyraźnie mniejsze, w zależności od wzajemnego zaawansowania procesów dehydratacji i ultrafiltracji. Przykłady takich wód dyskutowane są w rozdz. 2.9.3.2.

Wody dehydratacyjne gipsów będących w równowadze z wodą oceaniczną powinny mieć wartości  $\delta^{18}\text{O}$  od ok. +3 do +4‰ i  $\delta^2\text{H}$  ok. -15‰. Jednak gips pochodzenia morskiego ma zazwyczaj zmieniony skład izotopowy wody związanej wskutek wymiany izotopowej z wodami infiltracyjnymi. Wskutek tego wody dehydratacyjne uwolnione z gipsów, będących w równowadze z wodami infiltracyjnymi, mają skład izotopowy przesunięty o podane wartości w stosunku do wody infiltracyjnej, która wcześniej brała udział w wymianie. Tego typu wód dotychczas nie zaobserwowano w Polsce.

9. *Wody mieszane* mogą powstawać w wyniku mieszania się każdego z wymienionych typów wody z innym typem, zwłaszcza w miejscach poboru lub drenażu, tworząc najczęściej dwuskładnikową mieszaninę, gdzie jednym ze składników jest często lokalna woda infiltracyjna. Procesy naturalnego mieszania się wód zachodzą w wyniku:

- (a) spotkania się podziemnych przepływów,
- (b) zmiany charakteru napływającej wody (np. wskutek zmiany klimatu),
- (c) przesiąkania,
- (d) wymiany dyfuzyjnej z wodą zawartą w porach sąsiadujących słabo przepuszczalnych warstw lub przewarstwień.

W przypadku podziemnego łączenia się dwóch przepływów może nastąpić ich równomierne wymieszanie się wskutek dyspersji hydrodynamicznej poniżej punktu (obszaru) spotkania. Należy jednak pamiętać, że nie istnieje inny fizyczny proces prowadzący do równomiernego wymieszania się różnych typów wód w skali regionalnej. W przypadku (b) napływająca woda wypiera starszą, a rozciągłość strefy mieszania zależy od wielkości dyspersji hydrodynamicznej.

W każdym przypadku postulowania procesu mieszania się wód, należy ten proces udokumentować metodami znacznikowymi i w miarę możliwości uwiarygodnić przez wykazanie istnienia (lub wykazanie prawdopodobieństwa istnienia) składników wyjściowych. Szczególnie przydatne do identyfikacji mieszanego charakteru wód jest kombinowane rozpatrywanie udziału zachowawczych składników, najczęściej są to wykresy w układach  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$  i  $\text{Cl}^-$ – $\delta^2\text{H}$  (lub  $\text{Cl}^-$ – $\delta^{18}\text{O}$ ). Zarówno przesiąkanie, jak i mieszanie dyfuzyjne są zazwyczaj procesami bardzo powolnymi i chociaż mogą zasadniczo wpływać na typ hydrochemiczny wody i jej jakość, ich identyfikacja nawet na podstawie danych izotopowych może być trudna, gdyż w przypadku małych stężeń składników chemicznych wnoszonych przez silnie zmineralizowane domieszki, zmiany składu izotopowego wody są małe i w konsekwencji zależności  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$ ,  $\text{Cl}^-$ – $\delta^{18}\text{O}$  i  $\text{Cl}^-$ – $\delta^2\text{H}$  nie pozwalają jednoznacznie określić pochodzenia zasolenia. Wymieniona w pkt. 1 woda jest zazwyczaj mieszaniną wód opadowych z okresu bombowego (tzn. zasilanych po 1952 r.) i przedbombowego (tzn. zasilanych przed 1952 r.). Takich wód zazwyczaj nie nazywamy wodami mieszanymi. Jeżeli jednak, mimo obecności mierzalnych stężeń trytu, inna metoda znacznikowa (np.,  $^{14}\text{C}$  lub  $^4\text{He}$ ) wskazuje na średni wiek wody znacznie przekraczający wiek ery bombowej lub przemysłowej, z zachowaniem wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  zbliżonych do składu izotopowego wody współczesnej, to mamy do czynienia z wodą współczesną zmieszaną z wcześniejszą wodą holoceniową, czyli z wodą holoceniową ery przedbombowej. W przypadku zmiany składu izotopowego w kierunku bardziej ujemnych wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  będzie to jednak woda współczesna zmieszana z wodą wieku glacialnego, a w przypadku przesunięcia składu izotopowego w kierunku mniej ujemnych wartości identyfikacja drugiej komponenty jest znacznie trudniejsza (może to być jedna z wód wymienionych w punktach 5–7).

### 2.9.3. Przykłady typów genetycznych wód podziemnych Polski oraz wykorzystanie danych izotopowych do konstrukcji lub korekty modeli koncepcyjnych

W niniejszym rozdziale podano przykłady dotyczące zastosowania znaczników środowiskowych do określania pochodzenia i wieku wody oraz formułowania modeli koncepcyjnych badanych systemów wód podziemnych bądź kalibracji, bądź walidacji modeli numerycznych przepływu i migracji. Należy pamiętać, że przy identyfikacji wieku wód w skałach szczelinowych i krasowych należy odróżniać wiek wyznaczony metodą znacznikową od wieku wynikającego z rozważań hydrodynamicznych (rozd. 1.2.5 i 1.2.6 oraz niektóre przykłady przedstawione poniżej). Podane przykłady prezentują szeroki przegląd typowych wód podziemnych obszaru Polski i dotyczą systemów wód słodkich, czasem o zwiększonej mineralizacji wskutek czynników geogenicznych lub antropogenicznych, wód termalnych i mineralnych oraz wybranych wód kopalnianych.

#### 2.9.3.1. Wody zwykłe

*Piaski bogucickie (GZWP-451)* zostały stosunkowo dokładnie zbadane metodami znacznikowymi (Kania i in., 2003, 2005; Zuber i in., 2005a; rozdz. 2.8). W obszarach zasilania i w ich pobliżu występują wody współczesne, zawierające tryt i SF<sub>6</sub>. Modele numeryczne przepływu i migracji zostały dla tych obszarów wykalibrowane za pomocą SF<sub>6</sub> i następnie częściowo uwiarygodnione danymi trytowymi, które wykazały także konieczność poprawienia modelu koncepcyjnego (rozd. 2.10). Zmiany modelu koncepcyjnego polegały głównie na zmianach wielkości i położenia obszaru zasilania (wprowadzonym dzięki danym z nowych odkrywek powstałych przy budowie autostrady) i zmianom udziału przesiąkania z wód powierzchniowych.

Głębiej i dalej od wychodni znajdują się wody holocenijskie całkowicie zasilane przed 1952 r., gdyż nie zawierają trytu i SF<sub>6</sub>. Ich wieku nie udało się określić w sposób wystarczająco precyzyjny dla celów kalibracji, gdyż metoda <sup>14</sup>C dała wyraźnie zawyżony wiek (rozd. 2.1.3 i Aneks I.3), prawdopodobnie wskutek znacznej obecności minerałów węglanowych (3–30%).

Najdalej od wychodni znajdują się wody z okresu glacialnego, czyli o wieku ponad 10 tys. lat, zidentyfikowane na podstawie wyraźnie bardziej ujemnych wartości δ<sup>18</sup>O i δ<sup>2</sup>H (odpowiednio ok. –12‰ i ok. –78‰ w stosunku do wód współczesnych odpowiednio o wartościach ok. –10‰ i ok. –70‰), niskiej temperaturze zasilania (2–4 °C w stosunku do 8–10 °C dla wód holocenu) określonej ze stężeń Ne i Ar oraz bardzo małej zawartości <sup>14</sup>C (ok. 1 pmc), co spowodowało konieczność zmiany parametrów modeli numerycznych, gdyż początkowe wartości symulowanych wieków nie przekraczały 2 tys. lat (p. rozdz. 2.10).

*Piaski sarmatu subniecki kędzierzyńsko-głubczyckiej (GZWP-332)* są zasilane głównie wskutek przesiąkania przez nadległe półprzepuszczalne utwory (Duliński

i in., 2002b; Duda i in., 2004; Witczak i in., 2006; rozdz. 2.8). Według badań znacznikowych ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ , tryt,  $\text{SF}_6$ ,  $^{14}\text{C}$  i  $\delta^{13}\text{C}$ ) w rejonie wychodni na wschodzie oraz okien hydrogeologicznych w północnej części systemu znajdują się wody współczesne, a w centrum wody holocenijskie o wieku  $^{14}\text{C}$  wynoszącym kilka tysięcy lat, co okazało się jakościowo zgodne z modelowaniem hydrodynamicznym (p. rozdz. 2.10). Brak domieszki wód współczesnych w centrum systemu oznacza, że znacznie zwiększone stężenie siarczanów w tej strefie jest wywołane domieszką przesączających się wód z piasków badenu, które są silniej zmineralizowane, o wieku wynoszącym według modelowania hydrodynamicznego również kilka tysięcy lat. Zmineralizowane głębsze wody triasu, oddzielonego od wód badenu utworami karpata (warstwy kłodnickie) są wieku glacialnego.

*Piaski oligocenu centralnej części niecki mazowieckiej (GZWP-215A)* stanowią jeden z największych systemów wód podziemnych w Polsce, zasilane i drenowane przede wszystkim pośrednio przez przesiąkanie przez ropy pliocenu. System ten mimo licznych badań izotopowych ciągle jest niezbyt dobrze poznany i wzbudza kontrowersje odnośnie do wieku wód (p. rozdz. 2.1.5 i Aneks I.1.4). Jak już wspomniano, niektórzy autorzy (Zuber i in., 2000b) uważają, że dostępne dane znacznikowe (tzn.  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $^4\text{He}$ , Ne, Ar, Kr, Xe,  $^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  i Cl) sugerują dominację wód o wieku związanym z końcem ostatniego zlodowacenia. Inni wyrażają poglądy o dominacji wód interglacialnych (Dowgiałło i in. 1988a; 1990; Nowicki, 1991; Dowgiałło i Nowicki, 1997). Poglądy dotyczące wieku interglacialnego wody w piaskach oligocenu są mało uzasadnione w świetle nowych danych znacznikowych, tj. małych stężeń  $^4\text{He}$ , niskiej temperatury zasilania określonych ze stężeń gazów szlachetnych i niskiej wartości  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  (Zuber i in., 2000b).

Modelowania numeryczne sugerują czas wymiany wody dochodzący do 1 tys. lat w okresie eksploatacyjnym i o ok. 30% większy w okresie przedeksploatacyjnym (Macioszczyk i Kazimierski, 1988). Biorąc jednak pod uwagę wiek wód przekraczający 10 tys. lat, można mieć wątpliwości odnośnie do przyjętych warunków brzegowych dla pełnego okresu przedeksploatacyjnego. Próbę wyjaśnienia tego problemu przedstawiono w rozdz. 1.2.5. Nie można jednak wykluczyć konieczności zmian modelu koncepcyjnego i/lub numerycznego. Należy przy tym pamiętać, że czas wymiany wody w systemach o zmiennym przepływie nie jest parametrem, lecz wyrażeniem funkcyjnym, co wynika ze wzoru (2.7) w rozdz. 2.1.1, gdy wydatek i/lub objętość ulegają znacznej zmianie.

Argumentem za ewentualną koniecznością zmiany modelu koncepcyjnego dla tego systemu mogą być wyniki analizy izotopowej i chemicznej wody z otworu Mszczonów-1, usytuowanego ok. 45 km na SW od Warszawy (p. tab. 2.1 w rozdz. 2.1.5). Wskazały one na obecność artezyjskiej słodkiej wody na głębokości 1650 m, pochodzącej z okresu przejściowego między ostatnim zlodowaceniem a holocenem. Możliwość tak głębokiej penetracji stosunkowo młodych wód w skałach osadowych na Nizinie Polskiej jest zdumiewająca, oznaczając równoczesną konieczność istnienia

szybkiego drenażu w innym rejonie niecki i konieczność zmiany modelu koncepcyjnego i/lub numerycznego.

*Piaski i margle kredowe rejonu Gdańska (GZWP-111)* stanowią bardzo rozległy system zasilany pośrednio na wysoczyznach i drenowany pośrednio wskutek przesączania do góry w dolinach rzecznych oraz bezpośrednio do Bałtyku (Piekarek-Jankowska, 2003). Dotychczasowe badania izotopowe (tryt,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  i gazy szlachetne), mimo pewnych sprzeczności, pozwoliły na lepsze poznanie struktury wieku wód w poszczególnych częściach systemu, charakteru przepływu i pochodzenia zasolenia (Sadurski, 1989; Zuber i in., 1990, 2000c). Cały system można podzielić na prawie niezależne podsystemy, zachowujące jednak ciągłość połączeń hydraulicznych. Na przykład w niektórych miejscach daleko na południu, znajdują się wody wczesnoholoceńskie, a w innych rejonach blisko Bałtyku znajdują się wody młodsze. Generalnie, zasilanie odbywa się na wysoczyznach przez sedymenty czwartorzędowe oraz margle i gezy kredowe, które przypuszczalnie powodują znaczną redukcję  $^{14}\text{C}$ , powodując zawyżenie wieku  $^{14}\text{C}$ . W niektórych rejonach delty Wisły i na Półwyspie Helskim obserwuje się w wodach wieku glacialnego o zwiększonych stężeniach chlorków, przypuszczalnie związanych z małymi domieszkami ascensyjnych wód starszych. Niektóre zlikwidowane ujęcia w Jastarni i Juracie eksploatowały wody o wartościach  $\delta^{18}\text{O}$  ok.  $-14\text{‰}$  i  $\delta^2\text{H}$  ok.  $-100\text{‰}$ , przekraczających dolną granicę typowych wartości dla zasilania glacialnego na obszarze Polski, czyli mogą one pochodzić z topnienia lodowca (Dowgiałło i Frączek, 1990). Wymienieni autorzy uznali je za nieodnawialne wody reliktowe, chociaż nie obserwowano istotnych obniżenń zwierciadła mimo dużych ilości wyeksploatowanej wody (Frączek, 1991). Wprawdzie wody znajdujące się w tym rejonie pochodzą z zasilania w zupełnie odmiennych warunkach od obecnych, nie oznacza to separacji od współczesnego zasilania od obszaru łądu pod Zatokę Gdańską i nawet dalej.

W kredzie gdańskiej poszczególne metody znacznikowe nie wszędzie dały zadowalające wyniki, pokazując jednak, że mimo ciągłości utworów kredowych, system ten zachowuje się tak, jakby stanowił odrębne podsystemy mające swoje strefy zasilania i drenażu (Zuber i in. 2000c). Wskutek tego, nawet daleko na południu, można natrafić na wody bardzo stare, o małych stężeniach  $^{14}\text{C}$ , a blisko brzegu Bałtyku (np. w Rumii) na wody młodsze, zawierające znaczne stężenia  $^{14}\text{C}$ .

Obszar Żuław jest jednym z rejonów drenażu wód z piasków kredowych (Burzyński i Sadurski 1990a, 1990b), które w tym rejonie zawierają wody wieku glacialnego, miejscami zasolone wskutek małych domieszek ascendujących głębszych wód (Sadurski, 1989, Zuber i in., 1990). W płytkich ujęciach w utworach czwartorzędowych zasolenie może dodatkowo pochodzić z domieszki tzw. wód młodoreliktowych, zachowanych w osadach morza litorynowego lub z pośredniej ingresji wód Bałtyku z Martwej Wisły (Kozerski i Kwaterkiewicz 1984, 1988). W rejonie delty Wisły zasolenie wód zasilanych w okresie glacialnym przenosi się do sedymentów holocenu wskutek przesączania pionowego do góry z piasków kredy, co wynika z wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  zgodnych z wartościami mierzonymi w piaskach kredowych tego rejonu. Jednak

zdecydowanie dominujący udział mają tu wody okresu glacialnego, chociaż duże stężenia  $^{14}\text{C}$  występujące w tych wodach są sprzeczne z tą hipotezą, wynikają one jednak z rozkładu holocenijskiej materii organicznej (p. rozdz. 2.1.3).

*Dolnoplejstoceńskie piaski rejonu Łeby (GZWP-107)* wykazywały postępujące od morza zasolenie, uważane za wynikające z intruzji wód Bałtyku, co wydawało się być potwierdzone modelowymi badaniami hydrochemicznymi (Kleczkowski i Nguyen-Manh-Ha, 1977a, 1977b). Jednak badania izotopowe (tryt,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  i  $^{14}\text{C}$ ) nie wykazały obecności domieszek wód Bałtyku (Kwaterkiewicz i in., 1999, 2000). Zasolone wody miały skład izotopowy wynoszący ok.  $-11,2\%$  dla  $\delta^{18}\text{O}$  i ok.  $-82\%$  dla  $\delta^2\text{H}$ , tzn. wyraźnie bardziej ujemne niż współczesne wody infiltracyjne tego rejonu ( $\delta^{18}\text{O}$  ok.  $-9,5\%$  i  $\delta^2\text{H}$  ok.  $-65\%$ ) oraz znacznie mniejsze niż woda Bałtyku w tym rejonie ( $\delta^{18}\text{O}$  ok.  $-6,5\%$  i  $\delta^2\text{H} = -48\%$  oraz  $\text{Cl}^-$   $4\text{--}5 \text{ g/dm}^3$ ), przy czym najbardziej ujemne wartości składu izotopowego odpowiadały największemu zasoleniu ( $\text{Cl}^-$  ok.  $3,5 \text{ g/dm}^3$ ). Z danych izotopowych i wieku  $^{14}\text{C}$  wynika, że wzrastające i postępujące z kierunku Bałtyku zasolenie, spowodowane nadmierną eksploatacją, było wynikiem wzmożonego napływu ascensyjnej wody glacialnej, ługującej bezpośrednio jakąś strukturę solną, lub zawierającej małą domieszkę bardzo silnie zasolonej wody starszej. Ten przykład pokazuje, jak nawet poprawnie interpretowane badania terenowe i hydrochemiczne mogą prowadzić do sformułowania całkowicie błędnego modelu koncepcyjnego, który nie znajduje potwierdzenia w świetle danych izotopowych.

*Karbońskie skały węglanowe w Czatkowicach k. Krzeszowic* są systemem krasowo-szczelinowo-porowym (według klasyfikacji Motyki, 1998), a jego wody są eksploatowane głównie z trzech źródeł krasowych, wypływających na linii przecięcia się dwóch uskoków. Wody te mają jeden z najdłuższych okresów obserwacji trytu oraz sporadyczne obserwacje  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  i  $^{85}\text{Kr}$ . Badania izotopowe tych wód zostały podjęte w celu stwierdzenia czy dalsza eksploatacja położonego w bezpośredniej bliskości kamieniołomu stanowi zagrożenie dla najważniejszych źródeł, a następnie kontynuowano je w celach metodycznych (Grabczak i in., 1984; Leśniak i in., 1995). Okazało się, że duży wiek wody w źródłach (ok. 200 lat według danych trytowych interpretowanych adekwatnym modelem) i ich znaczne wydatki wskazują na obszar zasilania poza lokalnym wyniesieniem eksploatowanym przez kamieniołom. Przez długi czas rezultaty otrzymane z badań znacznikowych nie były zrozumiałe, gdyż objętość systemu ( $V_{\text{skaly}} = Q \cdot t_r / n_f$ ) oszacowana z wydatku źródeł ( $Q$ ), średniego wieku wody ( $t_r$ ) i współczynnika szczelinowatości ( $n_f$ ), przekraczała wielokrotnie objętość oszacowaną z rozpoznania geologicznego i obszaru zlewni. Dopiero niezależne prace wyjaśniły istotny wpływ wody stagnacyjnej zawartej w mikroporach na czas przepływu znacznika (Małoszewski i Zuber, 1985), pozwalając bliżej rozpoznać cały ten krasowo-szczelinowo-porowy system i określić jego parametry hydrauliczne w skali regionalnej (Zuber i Motyka, 1994, 1998). Współczynnik opóźnienia dyfuzyjnego (rozd. 1.2.6) oszacowano na  $R_p = (n_p + n_f) / n_f = (0,021 + 0,0015) / 0,0015 = 15$ .

Według klasycznych metod hydrogeologicznych w końcowych partiach krasowo-szczelinowo-porowych *wapieni malmu rejonu Krakowa* znajdują się wody o wieku od ok. 10 do kilkudziesięciu lat. Natomiast badania znacznikowe (tryt,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  i  $^{14}\text{C}$ , gazy szlachetne i Cl) wykazały, że w obszarze zakrytym dominują wody glacialne, czyli o wieku przekraczającym 10 tys. lat. Nawet w obszarze odkrytym, mimo obecności trytu, występują wody o średnim wieku, wynoszącym do kilku tysięcy lat (Zuber i in., 2004). Te pozorne niezgodności wyjaśnia współczynnik opóźnienia wynikający z wymiany dyfuzyjnej ( $R_p$ ). Dla mikroporowatości wynoszącej 0,063 i szczelinowatości w granicach 0,0007–0,0014, współczynnik ten wynosi 26–90. Zwiększone zasolenie w wodach niektórych ujęć może pochodzić z wymiany dyfuzyjnej z wodami porowymi nadległych ilów mioceńskich. Dane izotopowe pokazały w niektórych przypadkach ascensyjny dopływ starszych wód. Wskutek istnienia wielu zrębów i uskoków tektonicznych oraz małej liczby zbadanych ujęć, kierunki przepływu wody w tym skomplikowanym systemie są ciągle słabo rozpoznane. Niemniej jednak dzięki stwierdzeniu dużych wartości znacznikowego wieku wód, można uznać ten system za bardzo dobrze odporny na potencjalne zanieczyszczenia antropogeniczne.

W obszarze zakrytym *triasu węglanowego rejonu Lubliniec-Myszków (GZWP-327)* występują wody wieku glacialnego stwierdzonego na podstawie składu izotopów trwałych, tzn. bardziej ujemnych wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  niż składy wód współczesnych oraz na podstawie małych zawartości  $^{14}\text{C}$  (Rózkowski, 1993). Niektóre wody wykazywały nawet całkowity brak radiowęglu ( $0,0 \pm 1,0$  pmc), sugerując wiek znacznie przekraczający końcowy etap plejstocenu. Duży wiek wód w badanym systemie był przez długi czas niezrozumiały. Jednak, podobnie jak w przypadku węglanów Czatkowic, przepływ znaczników jest opóźniony w stosunku do przepływu masy wody wskutek wymiany dyfuzyjnej między wodą mobilną w szczelinach i wodą stagnacyjną w mikroporach. W przypadku  $^{14}\text{C}$  uznano, że dodatkowym czynnikiem redukującym stężenie znacznika jest wymiana izotopowa między węglanami rozpuszczonymi w wodzie a węglanami fazy stałej, zachodząca bardzo efektywnie w mikroporach, co zasadniczo czyni metodę  $^{14}\text{C}$  zawodną do dokładnego określania wieku w skałach węglanowych (Aneks I.3). Dla lepszego rozpoznania wieku wód w GZWP-327 oraz potwierdzenia ich klimatycznej przeszłości postanowiono zastosować metody gazów szlachetnych, które potwierdziły glacialny wiek wód, ale raczej w zakresie ostatniego etapu plejstocenu (Zuber i in., 2005b), co okazało się pomocne dla skonstruowania modelu koncepcyjnego tego systemu, zwłaszcza uwzględnienia roli przesiąkania w zasilaniu rejonów położonych daleko od wychodni (Kowalczyk i in., 2002; Kowalczyk, 2003).

*Margle zlewni Bystrzycy Lubelskiej (GZWP-406)* zawierają bardzo małe stężenia trytu, wskazujące na średnie wieki od kilkudziesięciu do ok. 400 lat (Zuber i Michalczyk, 2001; Zuber i in., 2001a). Tak duże wieki w systemie wodonośnym o swobodnym zwierciadle wody wynikają z wymiany dyfuzyjnej między małą objętością wody mobilnej w szczelinach ( $n_f \cong 0,006$ ) i dużą objętością wody stagnacyjnej w mikroporach margli ( $n_p \cong 0,40$ ), które tłumaczą dobrą jakość wody w większości otworów

wskutek opóźnienia migracji zanieczyszczeń w stosunku do przepływu wody mobilnej w szczelinach, gdyż współczynnik  $R_p$  wyniósł  $(0,40+0,006)/0,006 = 67$ . z drugiej jednak strony, gdy zanieczyszczenia dopłyną do otworów eksploatacyjnych, ich usuwanie będzie trwało setki lat, również wskutek dużej wartości  $R_p$ .

### 2.9.3.2. Wody termalne i mineralne

Wszystkie dotychczas zbadane izotopowo wody termalne Tatr i Podhala, występujące w skałach eocenu węglanowego i seriach tatrzańskich, są prawdopodobnie wyłącznie wodami holoceniowymi, infiltrującymi na wysokościach  $\geq 1000$  m n.p.m. (Małecka i Nowicki, 2002). Według danych trytowych średni czas dopływu wody do otworu Zakopane IG-1, na głębokość ponad 1500 m w warunkach jego eksploatacji, wynosi ok. 20 lat. W otworach usytuowanych dalej od wychodni praktycznie nie obserwuje się trytu, a metoda  $^{14}\text{C}$  jest zawodna, podobnie jak w innych systemach szczelinowych skał węglanowych. Dla tego systemu brak jest bliższego rozpoznania opóźnienia migracji znaczników wskutek dyfuzyjnej wymiany między wodą mobilną w kanałach krasowych i szczelinach a wodą stagnacyjną w mikroporach. Lepsze poznanie wieku wód termalnych Tatr i Podhala powinno być może możliwe przez zastosowanie metody helowej.

Wody termalne Łąka Zdroju występujące w metamorfiku śnieżnickim są wodami pochodzenia meteorycznego, co wynika przede wszystkim z ich bardzo małej mineralizacji. Ocenę ich wieku, położenia obszaru zasilania i wielkości zasobów dokonano metodami izotopowymi. Ze znanej dla Sudetów zależności składu izotopowego opadów od wysokości (Ciężkowski i Kryza, 1989; Ciężkowski, 1990, p. rozdz. 2.3) określono średnie położenie obszaru zasilania tych wód na wysokości ok. 825 m n.p.m., co zostało potwierdzone stężeniami Ne, Ar, Kr i Xe (Zuber i in., 1995). Holoceniowski wiek  $^{14}\text{C}$  tych wód, wynoszący ok. 5 tys. lat, został potwierdzony umiarkowanymi stężeniami  $^4\text{He}$  oraz wartością  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  bliską wartości atmosferycznej. Hydrodynamiczny wiek tych wód jest najprawdopodobniej znacznie mniejszy, gdyż  $n_p \cong 0,007$  jest znacznie większa niż  $n_f$  ( $\ll 0,001$ ). Oszacowana wartość współczynnika opóźnienia  $R_p$  dla tego systemu wynosi między 40 a 150. Dlatego zasoby zostały uznane za bardzo małe, gdyż objętość wody mobilnej jest mała ( $V_m = V_s/R_p = Q\tau/R_p = 0,51 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \cdot 4800 \text{ lat} / (40 \div 150) = 13 \cdot 10^8 \text{ m}^3 / (40 \div 150) = (9 \div 30) \cdot 10^6 \text{ m}^3$ ).

Wiek, położenie miejsca zasilania, zasoby i temperatura w głębi Ziemi dla wód termalnych Cieplic Zdroju, wypływających w granitach Karkonoszy, budzi wiele kontrowersji i sporów. Główne ujęcia zawierają wodę bez trytu o zawartości  $^{14}\text{C}$  od ok. 1 do ok. 9 pmc i wartościach  $\delta^{13}\text{C}$  od  $-8$  do  $-10\%$  (Dowgiałło i in., 1974; Ciężkowski i in., 1992). Zależności składu izotopów trwałych od wysokości położenia obszaru zasilania, wyznaczone dla warunków współczesnych, okazały się niezgodne z wartościami stężeń Ne, Ar, Kr i Xe, co uznane zostało jako argument za glacialnym pochodzeniem wody ze stosunkowo nisko położonego obszaru zasilania, przypuszczalnie u podnóża Rudaw Janowickich (Ciężkowski i in., 1992; Zuber i in., 1995). Wiek wody wynosi albo nieco

ponad 10 tys. lat (Ciężkowski i in., 1992), albo ok. 30 tys. lat (Zuber i Ciężkowski, 1997). Dla współczynnika mikroporowatości, wynoszącego ok. 0,02 i współczynnika szczelino-watości w granicach 0,0001–0,001, dominujący wpływ na wiek (czas przepływu) znaczni-ka ma woda stagnacyjna zawarta w mikroporach. Wody termalne są w rejonie Cieplic Zdroju częściowo drenowane do wód młodych zawartych w utworach czwartorzędowych, co oznacza pewne możliwości zwiększenia eksploatacji, ale ich zasoby należy uznać za ograniczone, biorąc pod uwagę znaczny wiek i niskie wartości współczynnika szczelino-watości, czyli w przybliżeniu współczynnika porowatości aktywnej.

Dane znacznikowe systemów termalnych Cieplic Zdroju i Łącka Zdroju oraz szczaw Szczawiny wykazały podobne regionalne współczynniki wodoprzepuszczal-ności (od ok.  $0,6 \cdot 10^{-8}$  m/s dla gnejsów Szczawiny do ok.  $2,3 \cdot 10^{-8}$  m/s dla granitów Cieplic), mimo znacznych różnic wydatków dopływu (ok. 20 razy) i olbrzymich róż-nic objętości tych systemów (ok. 2,5 tys. razy) (Zuber i Ciężkowski, 1997).

*Woda termalna Dusznik* (otwór GT-1) jest według badań izotopowych wodą młoda, zasilaną w szczytowych partiach Gór Orlickich (Dowgiałło i Fistek, 2003).

Badania znacznikowe (tryt,  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ ) *szczaw sudeckich* i *zwykłych szczaw karpackich* (niechlorkowych) potwierdziły jednoznacznie ich infiltracyjne pochodzenie, najczęściej wieku holocenijskiego, zarówno ery bombowej, jak i przedbombowej. Wszystkie ważniej-sze ujęcia szczaw sudeckich i karpackich miały kilkuletni okres obserwacji trytu, który w takich przypadkach doprowadził do oceny ilościowej wieku wód (np. Ciężkowski i Zu-ber, 1996; Zuber i Ciężkowski, 1999). Pomiar  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  pozwoliły natomiast określić położenie obszarów zasilania niektórych ujęć (Ciężkowski, 1990).

Skład izotopowy węgla w  $\text{CO}_2$  szczaw sudeckich (Dowgiałło i in., 1973; Ciężkow-ski i in., 2002) oraz trzy oznaczenia  $^3\text{H}/^4\text{He}$  wskazały na magmatyczne pochodzenie tych gazów (Ciężkowski i in., 1992, 2002). Skład izotopowy węgla w  $\text{CO}_2$  szczaw polskich Karpat fliszowych wskazuje na dominujące pochodzenie tego gazu z meta-morfizmu skał węglanowych (Leśniak, 1985). Wśród wielu geologów i hydrogeolo-gów wciąż utrzymuje się słabo uzasadniony pogląd o wulkanicznej genezie tego gazu.

Szczawy zwykłe Karpat fliszowych mają bardzo zróżnicowane wieki. W źródłach naj-częściej występują wody współczesne o średnim wieku od ok. 15 lat do ponad 100 lat (np. Zuber i in., 1999). W głębszych odwiertach występują często wody holocenijskie ery przed-bombowej, a nawet wody z okresu glacialnego (Ciężkowski i Zuber, 1997), obserwowane w niektórych otworach usytuowanych wzdłuż doliny Popradu i Muszynki w Krynicy Zdroju, Muszynie, Złockiem, Żegiestowie Zdroju, Miliku i Piwnicznej Zdroju.

Dla obszaru Krynicy Zdroju sformułowano koncepcyjny model z wykorzystaniem danych izotopowych oraz oparty na nim numeryczny model hydrodynamiczny, które-go rezultaty porównano z wiekiem trytowym, uzyskując dobre zgodności (Witczak i in., 2002). Jednakże, dla wód typu zuber nie uzyskano zgodności z interglacialnym wiekiem składowej infiltracyjnej, oszacowanym z danych izotopowych. Ogólnie można stwierdzić, że skomplikowane warunki geologiczne występowania szczaw karpackich stwarzają znaczne trudności w konstrukcji modeli koncepcyjnych i nume-

rycznych modeli przepływu. Z tego względu metody izotopowe są wręcz niezbędne do bliższego rozpoznania poszczególnych systemów. Na przykład Porwisz i in. (1999) wykorzystali tryt do rozpoznania warunków hydrogeologicznych wód zwykłych i mineralnych Tylicza.

Badania izotopowe (tryt,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  w  $\text{CO}_2$ ) wykazały, że *szczawy chlorkowe Karpat fliszowych* są mieszaninami wód dehydratacyjnych najprawdopodobniej uwolnionych w procesach diagenety minerałów ilastych z lokalnymi wodami infiltracyjnymi, zazwyczaj współczesnymi (Oszczypko i Zuber, 2002).

Wcześniejsze hipotezy dotyczące ich pochodzenia zakładały mieszanie się reliktowych wód morskich i opadowych lub wód morskich zmieszanych regionalnie z wodami metamorficznymi, a potem lokalnie z infiltracyjnymi (Leśniak, 1979, 1980, Dowgiałło, 1980). Postulowana przez wymienionych autorów składowa metamorficzna o wartości  $\delta^{18}\text{O} = +25\%$  musiałaby pochodzić z wysokotemperaturowego metamorfizmu, co jest w Karpatach fliszowych nieprawdopodobne. Pazdro (1983), cytując Leśnika (1979), nazwał te wody metamorficznymi, uznając wiele przesłanek za ich wędrowką z dużych głębokości do powierzchni.

Wody dehydratacyjne, o wartości  $\delta^{18}\text{O}$  ok.  $+6\%$  i  $\delta^2\text{H}$  ok.  $-30\%$ , powstają w procesie regionalnej diagenety minerałów ilastych, związanej z umiarkowaną podwyższoną temperaturą i dużym ciśnieniem nadległych osadów, a ich bardzo zróżnicowane zasolenie w znacznym stopniu może być pozostałością wody morskiej, zmodyfikowanej oddziaływaniem woda–skała w czasie diagenety i ultrafiltracją w czasie kompaktacji (Oszczypko i Zuber, 2002; Rajchel i in. 2004). Zgodnie z dyskusją zawartą w rozdz. 2.9.2, procesy ultrafiltracji przy wyciskaniu wody w czasie diagenety kompaktacyjnej można podzielić na trzy etapy:

(1) kompaktacja wskutek obciążenia nadległymi osadami z możliwym nawet znacznym wzbogacaniem w składniki chemiczne,

(2) dalsza kompaktacja połączona z diagenetą, przy czym zachodzi mieszanie się wody dehydratacyjnej z sedymentacyjną i częściowe wysładzanie wzbogaconej wcześniej wody,

(3) dalsza diageneta po całkowitym usunięciu molekuł wody morskiej, przy czym uwalniana woda dehydratacyjna powoduje dalsze stopniowe wysładzanie wody porowej.

Chlorkowe wody dehydratacyjne mają zazwyczaj molowy stosunek  $\text{Na}/\text{Cl}$  powyżej jedności, co tłumaczone było przez Oszczypkę i Zuber (2002) jako efekt uwalniania sodu podczas przemiany smektytów w illity. To tłumaczenie nie jest jednak wystarczające, gdyż jako źródło dużej zawartości sodu należy wziąć także pod uwagę proces wymiany kationowej. Ogólnie wiadomo, że w większości systemów wód podziemnych wody młode typu  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ , w miarę wzrostu wieku ulegają zmianom na wody typu  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ , wskutek wymiany kationowej. Proces ten jest przypuszczalnie znacznie wzmocniony w szczawach zwykłych i chlorkowych oraz w dyskutowanych wodach typu zuber. Dominacja tego procesu jest szczególnie dobrze widoczna w szczawie niechlorkowej w Zubrzyku k. Żegiestowa Zdroju (nawierconej w 2005 r.), która według składu izotopowego ( $\delta^{18}\text{O} = -11,9\%$ ,  $\delta^2\text{H} = -81\%$ ) nie zawiera składo-

wej dehydratacyjnej, lecz jest prawdopodobnie wodą o wieku glacialnym, typu  $\text{HCO}_3\text{-Na-Mg}$ , o mineralizacji ponad  $12 \text{ g/dm}^3$  ( $\text{HCO}_3^-$  – 98%,  $\text{Na}^+$  – 67% i  $\text{Mg}^{+2}$  – 27% mval). Można przypuszczać, że wskutek długotrwałego przesylenia dwutlenkiem węgla, woda ta rozpuszczała węglany z postępującą wymianą kationową wapnia na sód w czasie migracji przez skały fliszowe, zawierające sód w minerałach ilastych.

W źródłach i odwiertach wody dehydratacyjne zazwyczaj mieszają się z wodami infiltracyjnymi, układając się na diagramach  $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$  wzdłuż typowej linii mieszania, od punktów o wartościach  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  zbliżonych do lokalnych wód współczesnej infiltracji (odpowiednio ok.  $-10\%$ , i  $-70\%$ ) do punktów reprezentujących „czyste” składowe dehydratacyjne (Zuber i Grabczak, 1985; Oszczytko i Zuber, 2002, Rajchel i in., 2004), lub wody mieszane ze składową metamorficzną (Leśniak, 1979, 1980; Dowgiałło, 1980). Zasoby dynamiczne wód mineralnych tego typu są bardzo małe ze względu na powolny i ograniczony dopływ zarówno wód infiltracyjnych, jak i dehydratacyjnych, chociaż pod względem czasowym są przypuszczalnie prawie nieograniczone. Tam gdzie wody dehydratacyjne dopływają do powierzchni w niektórych miejscach (np. Szczawnica, Szczawa, Wysowa) występują one okresowo w „czystej” postaci, tzn. bez domieszki lokalnej wody infiltracyjnej. W takich miejscowościach wody infiltracyjne na ogół nie penetrują na większe głębokości, a więc poszukiwanie wód mineralnych głębokimi otworami ma znikome szanse na sukces.

Szczawy chlorkowe Iwonicza, Lubatówki i Rymanowa układają się również wzdłuż typowej linii mieszania się wód dehydratacyjnych z wodami infiltracyjnymi z odchyłkami wskazującymi w niektórych przypadkach na mieszanie się z wodami ciepłych klimatów przedplejstocenijskich (Oszczytko i Zuber, 2002). Szczegółowe badania chemiczne i izotopowe wód zmineralizowanych antykliny iwoniczkiej przedstawił Porowski (2001a, 2001b, 2004). Według tego autora dane hydrochemiczne sugerują związek badanych wód z wodami morskimi, ale nie są wystarczające do określenia ich genezy. Dane izotopowe zawarte są w trójkącie między wartościami  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ , charakterystycznymi dla wody oceanicznej, dehydratacyjnej i infiltracji współczesnej, wskazując w wielu przypadkach na mieszanie trójskładnikowe, ale składowa infiltracyjna w poszczególnych wodach może pochodzić z różnych okresów ostatniego cyklu hydrogeologicznego (Porowski, 2004).

*Wody typu zuber*, występujące w Krynicy Zdroju (otwory Z-I do Z-IV) i w Złoczku (dostępne w otworze Z-VI i niedostępne obecnie w otworze Z-IX, Jarocka, 1975) są szczególnym przypadkiem szczaw chlorkowych (Zuber, 1987; Oszczytko i Zuber, 2002). W tym przypadku mieszanie się wód dehydratacyjnych z infiltracyjnymi zachodzi na znacznej głębokości (kilkaset metrów) w warunkach bardzo wolnego przepływu i dużych ciśnień  $\text{CO}_2$ . W przypadku Krynicy Zdroju składowa infiltracyjna jest przypuszczalnie interglacialna, gdyż jej wartość  $\delta^2\text{H}$  jest zgodna z wartością wód współczesnych, ale można sugerować jej interglacialny wiek, gdyż występuje na większych głębokościach niż wody glacialne. Wody tego typu nie układają się na

diagramach  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$  wzdłuż charakterystycznej linii mieszania, gdyż skład izotopowy tlenu jest zazwyczaj silnie przesunięty w kierunku bardziej ujemnych wartości wskutek wymiany izotopowej z  $\text{CO}_2$  (Zuber, 1987; Duliński, 2001). W takich przypadkach podobieństwo tych wód do innych szcaw chlorkowych jest identyfikowane liniowymi zależnościami na diagramach  $\text{Cl}^-$ – $\delta^2\text{H}$ . Oczywiście taka geneza oznacza praktyczną odnawialność tych wód, w odróżnieniu do dawniejszej hipotezy reliktowego ich pochodzenia.

*Solanki Karpat fliszowych* mogą mieć zróżnicowane pochodzenie. Podobnie jak szcawy chlorkowe, wody Rabki Zdroju, Sidziny i Soli są głównie dehydratacyjnymi wodami diagenetycznymi, mieszającymi się z wodami lokalnej infiltracji (Leśniak, 1980; Dowgiałło, 1980; Rajchel i in., 2004). Wody tego rejonu związane ze złożami ropy naftowej mogą być mieszaniną wód diagenetycznych z wodami różnych klimatów, również przedplejstoceniowych (Oszczypko i Zuber, 2002), z możliwym udziałem sedimentacyjnej wody morskiej (Porowski, 2001b, 2004). Geneza wielu solanek tego rejonu pozostaje bliżej nierozpoznana, jak np. w przypadku wód z otworu McAllen w Krośnie, mającej według wyników analizy izotopowej (Dowgiałło, 1980) pośredni skład izotopowy między pierwotną wodą oceaniczną i uwalnianą wodą diagenetyczną. Oznacza to, że może ona być efektem drugiego etapu z wymienionych trzech etapów przekształceń składu chemicznego i izotopowego, związanych z kompaktacją i diagenetą utworów fliszowych.

*Wody siarczkowe Swoszowic, Krzeszowic, Latoszyna i Horyńca* zostały stosunkowo dobrze zbadane metodami izotopowymi. Według danych trytowych, wody ujęć Napoleon i Główne w Swoszowicach są wodami współczesnymi o średnim wieku ok. 50 lat. Woda w Zdroju Głównym Krzeszowic, mimo bardzo płytkiego występowania, jest wodą wczesnoholoceniową o wieku  $^{14}\text{C}$ , wynoszącym ok. 8 tys. lat (Motyka i in., 2003). Woda w Latoszynie jest wodą o zasilaniu lokalnym, a w przypadku wód siarczkowych Horyńca dominuje zasilanie dalekiego zasięgu (Ciężkowski i in., 2003).

*Wody mineralne w Krakowie-Matecznym* były dawniej uważane za rezultat mieszania się młodych wód opadowych z reliktową wodą morską. Dane znacznikowe (tryt,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , gazy szlachetne i  $^{14}\text{C}$ ) wskazują jednak, że są to wody zasilane z końcem ostatniego glacjału (Zuber i in., 2004). Tylko w jednym ujęciu (otwór 2a) występuje domieszka ok. 10% wody współczesnej, o średnim wieku ok. 40 lat. W tej sytuacji chlorki i niektóre inne składniki są przypuszczalnie wynikiem ługowania sąsiadujących utworów miocenu. Ta hipoteza zgodna jest z niektórymi wskaźnikami hydrochemicznymi (np.  $r\text{Na}/r\text{Cl}$  bliskie jedności).

*Wody mineralne Buska Zdroju i Solca Zdroju* były uważane za „reliktove wody sedimentacyjne zmieszane z siarczanowo-siarczkowymi wodami krążącymi w szczelinach i pustkach krasowych gipsów” (Pazdro i Kozerski, 1990), co wydawało się być potwierdzone zmianami poziomu zwierciadła wód siarczkowych w Busku Zdroju zgodnymi z wielkością opadów oraz z analizą izotopową wody z otworu B-15 oraz ujęć Solca Zdroju (Dowgiałło, 1973). Jednak szersze badania znacznikowe wszyst-

kich ujęć (tryt,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , gazy szlachetne,  $^{14}\text{C}$  i  $\text{Cl}^-$ ) wykazały, że w płytkie wody siarczkowe Buska Zdroju mają skład izotopowy lokalnych wód współczesnych, ale nie zawierają ani trytu, ani  $^{14}\text{C}$ , czyli są przypuszczalnie wodami infiltracji interglacjalnej o dalekim obszarze zasilania. Zostało to potwierdzone dużymi stężeniami  $^4\text{He}$  i  $^{40}\text{Ar}$  (Zuber i in., 1997a). Zasolenie tych wód może pochodzić z rozpuszczenia przewarstwień inkluzji solnych, które istniały w gipsach i łąkach mioceńskich, a  $\text{H}_2\text{S}$  niewątpliwie pochodzi z rozpuszczania gipsów i redukcji rozpuszczonych siarczanów.

Niezwykły przypadek mieszania się wody interglacjalnej z wodą współczesną zaobserwowano w otworze 8a w Busku Zdroju, gdzie w przypadkach zbyt intensywnej eksploatacji, przewyższającej ascensyjny dopływ zasolonej wody interglacjalnej, następuje obniżenie się zwierciadła wody mineralnej, a słodka i zanieczyszczona woda współczesna, „pływająca” na zmineralizowanej wodzie interglacjalnej, zaczyna także dopływać do filtra, co powoduje, że pompowana woda staje się wodą mieszaną.

Wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  oraz stężenia gazów szlachetnych sugerują, że głębsze solanki Buska Zdroju oraz wody Solca Zdroju są także wodami meteorycznymi, zasilanymi jednak w cieplejszych klimatach przedplejstocieńskich. Ich zasolenie przypuszczalnie także jest związane z utworami miocenu. W niektórych miejscowościach koło Buska oba typy wód dopływały jeszcze w połowie ubiegłego wieku do powierzchni. Obecnie, wskutek intensywnej eksploatacji, jedynie w Gadawie wody te występują blisko powierzchni.

*Wody mineralne mezozoiku centralnej i północno-zachodniej Polski* mają skład izotopów trwałych zawarty między wartościami typowymi dla wód oceanicznych ( $\delta^{18}\text{O} \cong 0\text{‰}$  i  $\delta^2\text{H} \cong 0\text{‰}$ ) i współczesnymi wodami opadowymi ( $\delta^{18}\text{O}$  ok.  $-10\text{‰}$  i  $\delta^2\text{H}$  ok.  $-70\text{‰}$ ), czyli mogą uchodzić za rezultat mieszania się tych dwóch typów (Dowgiałło, 1971; Dowgiałło i Tongiorgi, 1972). Trudno jednak jest wytłumaczyć mineralizację często przekraczającą znacznie zasolenie wód morskich i duże wartości niektórych wskaźników hydrochemicznych (np.  $r\text{Na}/r\text{Cl} > 1$  i  $\text{Cl}/\text{Br} > 300$ ), a w niektórych rejonach (np. Ciechocinek) niezależność stężenia  $\text{Cl}^-$  od składu izotopowego (Zuber i Grabczak, 1991; Krawiec, 1999). Dlatego wody te można uznać za meteoryczne, pochodzące z infiltracji w różnych ciepłych lub bardzo ciepłych klimatach przedplejstocieńskich, z zasoleniem związanym głównie z ługowaniem cechsztyńskich struktur solnych, chociaż w niektórych przypadkach nie można wykluczyć małego współudziału reliktowych wód morskich. Ten udział jest przypuszczalnie głównie rezultatem wymiany dyfuzyjnej molekuł wody i jej składników między strefą aktywnego przepływu a wodą porową w nieprzepuszczalnych sedymentach. W przypadku takiego mieszania, wskutek zróżnicowanych współczynników dyfuzji, składy izotopowe mieszających się wód ulegają szybszej zmianie niż np. stężenia chlorków. W geologicznej przeszłości zachodziły zmiany kierunków przepływu (np. w całym czwartorzędzie w wyniku postępujących i cofających się zlodowaceń), wskutek czego największe zasolenia występują w najgłębszych partiach centralnej części zalegania utworów mezozoicznych, a także niektórych starszych formacji. Obecnie wody te

drenowane są głównie wzdłuż linii brzegowej Bałtyku północno-zachodniej Polski (Krawiec i in., 2000). Większość tych wód ma stwierdzone kontakty z wodami aktywnego obiegu. Dane izotopowe niektórych wód mineralnych omawianych rejonów opisane są przez Krawca i in. (2005) oraz Krawca (2005).

W niektórych rejonach utworów badenu zapadliska przedkarpackiego (Dębowiec, Zabłocie, Łapczyca k/Gdowa) zachowane są *synsedymencyjne solanki miocenu* ( $\delta^{18}\text{O} \cong 0\text{‰}$  i  $\delta^2\text{H} \cong 0\text{‰}$ , Dowgiałło, 1973; Rózkowski i Przewłocki, 1974; Pluta i Zuber, 1995), ze znacznie zmienionym składem chemicznym, głównie wskutek redukcji siarczanów i zwiększonym zasoleniem wskutek wtórnego rozpuszczania soli lub ultrafiltracji spowodowanej kompaktacją. Na większości obszaru wody te zostały wysłodzone przez późniejsze wody opadowe. Jednak w niektórych rejonach inwersja głębokościowa zasolenia wód badenu oraz zależności  $\text{Cl}^- - \delta^{18}\text{O}$  i  $\text{Cl}^- - \delta^2\text{H}$  wskazują na ich wysłodzenie przez ascendujące mniej zasolone dwa typy starszych wód infiltracyjnych, których obecność stwierdzono w warstwach dębowieckich i w górnych partiach karbonu. Te starsze wody charakteryzują się odpowiednio wartościami  $\delta^{18}\text{O} \cong -4\text{‰}$ ,  $\delta^2\text{H} \cong -30\text{‰}$  i  $\text{Cl}^-$  od ok. 10 do ok. 30  $\text{g/dm}^3$  oraz  $\delta^{18}\text{O} \cong -7\text{‰}$ ,  $\delta^2\text{H} \cong -50\text{‰}$  i  $\text{Cl}^-$  od ok. 10 do ok. 40  $\text{g/dm}^3$  (Pluta, 2005b).

### 2.9.3.3. Wody wybranych rejonów kopalnianych

Najstarsze i najgłębiej zalegające *solanki karbonu GZW*, a także starszych utworów (dewon, kambry), są pogrzebanymi wodami meteorycznymi z okresu bardzo gorącego klimatu (Pałys, 1966). W warunkach bardzo gorącego i suchego klimatu produkty wietrzenia były wnoszone do wód podziemnych przez sporadyczne obfite opady. Zasolenie wód podziemnych pochodzi z ługowania skał, o czym świadczy stężenie  $\text{Cl}^-$  praktycznie niezależne od składu izotopowego. Jednak dane izotopowe ( $\delta^{18}\text{O}$  ok.  $-1,5\text{‰}$ ,  $\delta^2\text{H}$  ok.  $-15\text{‰}$  dla  $\text{Cl}^-$  od ok. 25 do ok. 140  $\text{g/dm}^3$ ; Pluta i Zuber, 1995) zaprzeczyły hipotezie Pałysa (1966) o wzbogaceniu tych wód w składniki chemiczne wskutek parowania. Przypuszczalnie bardzo duże zasolenie wynika z procesów ultrafiltracji.

Solanki lecznicze eksploatowane ze skał karbonu w Goczałkowicach Zdroju i dewonu w Ustroniu Śląskim są też wymienionymi wodami. W płytszych partiach karbonu, pod nieprzepuszczalną pokrywą sedimentów miocenu, znajdują się solanki późniejszych cykli hydrogeologicznych o bardziej ujemnych składach izotopowych, w tym także wody z okresu trzeciorzędu, ale infiltrujące po ostatniej transgresji morskiej w badenie, z zasoleniem pochodzącym z ługowania ewaporatów miocenu. Te ostatnie występują w kopalniach położonych w obszarze zakrytym, ale blisko jego granic i okien hydrogeologicznych, co oznacza, że wody te w obszarze odkrytym zostały już usunięte przez wody infiltracji czwartorzędowej. Wskutek działalności górniczej powstają kontakty hydrauliczne i mieszanie się pogrzebanych solanek z wodami młodszymi.

Do identyfikacji poszczególnych typów wód, oprócz wartości  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$  i  $\text{Cl}^-$ , przydatne są też inne wskaźniki, jak np. stężenie i skład izotopowy siarczanów, stężenia I, Ra i U oraz wartości  $r\text{Na}/r\text{Cl}$  i  $\text{Cl}/\text{Br}$  (np. Pluta i Zuber, 1989, 1995; Zuber i Pluta, 1989; Pluta, 2005a; 2005b).

W przypadku tak starych wód jak solanki karbonu GZW zagadką jest utrzymywanie się w nich zarówno wysokiego zasolenia, jak i składów izotopowych znacznie odbiegających od składów wód infiltracyjnych ostatniego cyklu hydrogeologicznego. Proste szacunki szybkości wymiany dyfuzyjnej zaprzeczają możliwość braku wpływu wymiany dyfuzyjnej. Przypuszczalnie efekt membranowy, decydujący w procesach wzbogacenia ultrafiltracyjnego, jest również istotnym czynnikiem utrudniającym wymianę dyfuzyjną. Wilson i in. (2003) tłumaczą utrzymywanie się dużego zasolenia w wielu basenach sedymentacyjnych efektami anomalnych ciśnień w poszczególnych warstwach utrudniających dyfuzję przez pakiety łupków ilastych. Pomijając opinie dotyczące genezy wód basenów sedymentacyjnych, zawarte w cytowanej pracy, należy zauważyć, że takie tłumaczenie zupełnie nie stosuje się np. do wód sedymentacyjnych zachowanych przez okres ok. 10 milionów lat w niektórych partiach słabo skonsolidowanych sedymentów ilastych badanu GZW na głębokościach 400–600 m (Dębowiec, Zabłocie i Łapczyca), a także starszych solanek zawartych w utworach karbonu. Problem ten wymaga wyjaśnienia, ale nie ma to wpływu na interpretację genezy solanek GZW.

Badania izotopowe (tryt,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ) wód wglębnych Lubelskiego Zagłębia Węglowego (LZW), obecnych w piaskach albu, klastycznych i węglanowych osadach jury oraz w utworach karbonu przykrytych kompleksem nieprzepuszczalnych margli kredowych opisali Rózkowski i Przewłocki (1974) oraz Rózkowski i Rudzińska (1978). Grabczak i Zuber (1985) przedstawili nieco bardziej szczegółowy opis, korzystając zarówno z danych opublikowanych, jak i danych archiwalnych A. Rózkowskiego (wartości  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  i  $^{14}\text{C}$  z niektórych otworów poszukiwawczych) oraz z rezultatów analiz  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  wód kopalnianych. Według tych rozszerzonych danych, blisko wychodni albu i jury, przy wschodniej granicy Polski, znajdują się wody glacialne, przechodzące w centralnej części LZW w wody interglacialne. Stropowe warstwy karbonu i jego przepuszczalne kompleksy zawierają podobne wody, ale wody porowe nieprzepuszczalnych kompleksów karbonu mają znacznie cięższe wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  oraz większą mineralizację, co wskazuje na pochodzenie przedczwartorzędowe i/lub domieszkę wód sedymentacyjnych. Podobne wody wieku przedczwartorzędowego występują w całej jurze południowego LZW. W jurze północnego rejonu LZW dominujący udział prawdopodobnie mają wody glacialne.

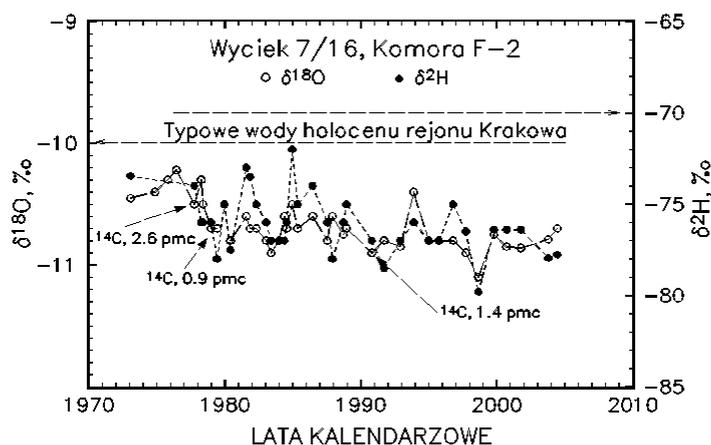
Margle kredowe w centralnej części LZW, mające miąższość ok. 400–500 m, są przy powierzchni spękane do głębokości ok. 100–200 m (Rudzińska, 1980), zawierając na ogół młode wody z trytem (Rózkowski i Przewłocki, 1974; Grabczak i Zuber, 1985).

Należy jednak stwierdzić, że dane znacznikowe i hydrochemiczne wód wglębnych LZW są niezgodne z ogólnie przyjętym modelem koncepcyjnym opartym na interpretacji hydroizohips. Według kształtu hydroizohips regionalny przepływ wody w utworach

albu i jury zachodzi od SE na NW i NWW (Rózkowski i Wilk, 1989, rys. 7 i 16). Jednak według danych izotopowych (Rózkowski i Przewłocki, 1974; Rózkowski i Rudzińska, 1978; Grabczak i Zuber, 1985, Rózkowski i Wilk, 1989, rys. 19) i hydrochemicznych (Rózkowski i Wilk, 1989, rys. 9) przepływ powinien być zgodny z kierunkiem upadu warstwy, tzn. z NE na SW. W holocenie nie mogło nastąpić tak wielkie wypiętrzenie na południu, aby kierunek przepływu był od SE, gdzie występują silnie zmineralizowane wody przedplejstocenske, na NE, gdzie występują słabo zmineralizowane wody z końca ostatniego glacjału (Grabczak i Zuber, 1985). Raczej należy sądzić, że wskutek istnienia uskoków w utworach mezozoiku (Rózkowski i Wilk, 1989) przypuszczalnie nie ma ciągłości przepływu z SE na NW. W takim przypadku odwzorowanie ciśnień wody ze stosunkowo małej liczby otworów może nie wykazać obecności tych przeszkód utrudniających przepływ z SE na NW.

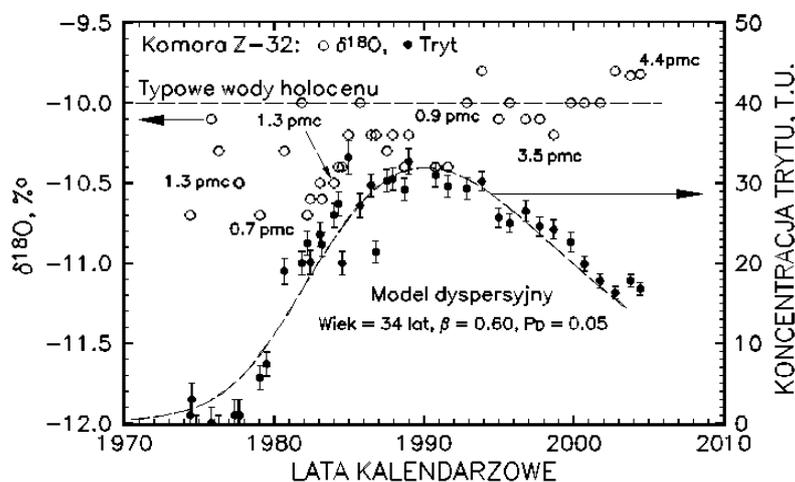
Niektóre wody dopływające do Kopalni Soli Wieliczka mają najdłuższą i najpełniejszą historię obserwacji izotopowych w Polsce, stanowiąc przy tym bardzo dobry przykład mieszania się wód różnego wieku, w tym wód zasilanych w okresie glacialnym. Zbiorcze dane z całego okresu obserwacji nie zostały dotychczas opublikowane nawet częściowo. Dlatego dane izotopowe kilku najważniejszych dopływów do kopalni Wieliczka są omówione na podstawie opracowania Zuber i Dulińskiego (2005).

Jednym z najwcześniej obserwowanych wycieków, i to od samego jego zaistnienia, jest dopływ do komory F-2 na poziomie VII. Od początku jego skład izotopowy był wyraźnie lżejszy niż skład wód współczesnych rejonu Krakowa i woda wykazywała brak trytu oraz jedynie ślady  $^{14}\text{C}$ . Na rysunku 2.42 wyraźnie widać zmiany  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  w kierunku bardziej ujemnych wartości, co można uważać za wskaźnik dopływu wody z coraz to chłodniejszego okresu przedholocenijskiego. Przypuszczalnie jest to woda coraz to starsza w stosunku do okresu przejściowego między ostatnim zlodowaczeniem i holoceniem.



Rys. 2.42. Przebieg w czasie zmian  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  dopływu do komory F-2 w Kopalni Soli Wieliczka. Wszystkie analizy wykazały brak trytu; pokazane są również trzy rezultaty oznaczeń  $^{14}\text{C}$  w DIC

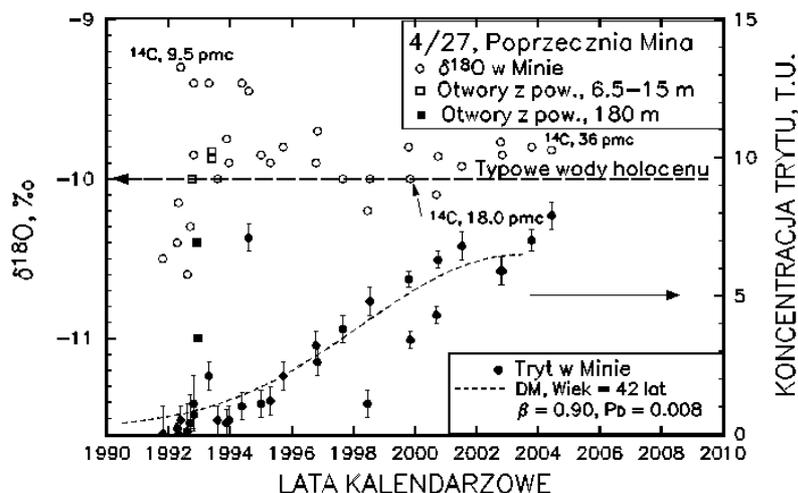
Na rysunku 2.43 pokazano zmiany  $\delta^{18}\text{O}$  oraz stężenie trytu w komorze Z-32 na poziomie VI. W tym przypadku widać zmianę  $\delta^{18}\text{O}$  w kierunku mniej ujemnych wartości, co można uważać za wskaźnik dopływu coraz to młodszej wody. Początkowo nie obserwowano obecności trytu. Jednak w drugiej połowie lat siedemdziesiątych pojawił się tryt ze stężeniem narastającym do ponad 30 T.U. na przełomie lat 1989–1991. Obecność trytu wykazała, że w wycieku tym pojawiła się także woda współczesna, będąca głównym czynnikiem zmieniającym skład izotopowy w kierunku mniej ujemnych wartości delty. Trudna do zrozumienia pozostaje mała zawartość  $^{14}\text{C}$ , przypuszczalnie będąca wynikiem przepływu wody przez margle, które silnie redukują stężenie  $^{14}\text{C}$  wskutek dużej mikroporowatości (rozd. 1.2.5 i Aneks I.3).



Rys. 2.43. Zmiany w czasie  $\delta^{18}\text{O}$  i stężenia trytu w wycieku 6/32, a także pojedyncze oznaczenia  $^{14}\text{C}$ . Pokazana jest również zmienność stężenia trytu wg dopasowanego modelu dyspersyjnego oraz zawartości  $^{14}\text{C}$  w DIC mierzone sporadycznie

Do niedostępnej poprzeczni Mina dopływała woda wieku glacialnego, której przejaw obserwowano w niżej położonej komorze Badeni. W 1991 r. nastąpił do poprzeczni Mina katastrofalny dopływ wody wieku glacialnego wywołany nieostrożnie prowadzonymi robotami górniczymi, mającymi na celu odpowiednie ujęcie dopływającej wody. W 1992 r. zaczęła dopływać woda młodsza o wieku wczesnoholoceńskim, charakteryzująca się brakiem trytu i stężeniem  $^{14}\text{C}$ , wynoszącym 9,5% węgla współczesnego (rys. 2.44). Skład izotopów trwałych wykluczał istotny udział wody wieku glacialnego, równocześnie sugerując zasilanie w okresie optimum klimatycznego we wczesnym holoceenie. Wiek  $^{14}\text{C}$  obliczony modelem tłokowym (p. rozdz. 2.1.3 i Aneks I.3) wynosi ok. 15 tys. lat, co oczywiście znacznie przekracza początek holocenu. Jednak wynik ten jest zgodny z innymi oznaczeniami  $^{14}\text{C}$  diskutowanymi poprzednio, a charakteryzującymi się zbyt małymi wartościami, jak na wody pochodzącego z końcowych etapów ostatnie-

go zlodowacenia. Wskazuje to na znaczną redukcję stężeń  $^{14}\text{C}$ , zachodzącą w warstwach chodenickich wskutek wymiany izotopowej między węglanami rozpuszczonymi w wodzie i węglanami fazy stałej. Następne dwa oznaczenia  $^{14}\text{C}$  dały wieki wynoszące 10,2 i 3,5 tysiąca lat, które to wartości należy uznać również za zawyżone, pomimo obecności trytu w drugim z tych przypadków. Model dopasowany do stężeń trytu (rys. 2.39) wskazuje na udział ok. 10% wody współczesnej ( $1 - \beta = 0,10$ ), która redukuje zaniżenie wieku  $^{14}\text{C}$  wskutek działania przeciwnego efektu związanego ze zwiększeniem początkowej aktywności  $^{14}\text{C}$  pochodzącej z wybuchów termojądrowych.



Rys. 2.44. Zmiany w czasie  $\delta^{18}\text{O}$  i stężenia trytu oraz rezultaty oznaczeń  $^{14}\text{C}$  w wycieku 4/27 wraz z modelem przepływu dopasowanym do danych trytowych

Należy jeszcze dodać, że wydatki dopływów w wyciekach w komorze F-2 i w poprzeczni Mina mają zdecydowanie malejący charakter, świadczący o silnym zdrenowaniu systemów dostarczających wodę. Podobnie, kiedyś katastrofalny wyciek w poprzeczni Kloski, ma obecnie znikomy dopływ wody wczesnoholocenijskiej. Wszystkie dane izotopowe i charakter wydatków dopływu pokazują, że warstwy chodenickie składają się z wielu słabo hydraulicznie połączonych i słabo zasilanych podsystemów. Nawet zaistnienie groźnego dopływu nie doprowadza do zalania kopalni, gdyż podsystem dostarczający wody do takiego dopływu ulega po pewnym czasie silnemu zdrenowaniu, przy braku odpowiednio szybkiego odnowienia się wód wskutek słabego zasilania współczesnego i/lub utrudnionych połączeń hydraulicznych z innymi podsystemami.

W latach 1991–1992 przeprowadzono także nietypowe badania znaczników środowiskowych w omówionych wyciekach 6/32 (Komora Z-32) i 7/16 (Komora F-II). W ramach współpracy międzynarodowej wykonano oznaczenia składu izotopowego

węgla i zawartości  $^{14}\text{C}$  w rozpuszczonych związkach organicznych (DOC), spodziewając się wyraźnej obecności  $^{14}\text{C}$  w wycieku 6/32 w porównaniu z wyciekami 7/16. Wprawdzie stężenie  $^{14}\text{C}$  w wycieku 6/32 okazało się wyraźnie większe niż w wycieku 7/16, ale nie okazało się zgodne z oczekiwaną obecnością radiowęglu współczesnego. Ten wynik został zinterpretowany jako rezultat wymiany między DOC i „martwą” materią organiczną obecną w utworach trzeciorzędowych badanego rejonu (Geyer i in., 1993). Metoda pomiaru  $^{14}\text{C}$  w DOC okazała się mało skuteczną również w innych badaniach opisanych w literaturze światowej i jest obecnie mniej wykorzystywana, chociaż w owym czasie była uważana za potencjalnie obiecującą.

Inne badania polegały na pomiarze  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}$  i  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  w wyciekach 6/32, 7/16 i potoku Malinówka metodami chromatografii gazowej w celu stwierdzenia ewentualnej obecności zanieczyszczeń w wycieku 6/32 ze składowiska w Baryczy (Zuber i in., 1992, Geyer i in., 1993). W wycieku 7/16 wszystkie te związki były poniżej progów wykrywalności, natomiast w dopływie 6/32 stężenie  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  wyniosło 1,8 pg/ml w porównaniu ze stężeniem 2,4 pg/ml dla wody w równowadze z atmosferą i bardzo dużymi stężeniami w potoku. W konkluzji badania te wykazały raczej brak obecności zanieczyszczonej wody infiltrującej przez odpady składowiska w Baryczy i wynoszonej przez potok, potwierdzając jednak obecność wody współczesnej w wycieku 6/32.

Składy izotopowe wód w mikroinkluzyjach w złożach Wieliczki i Bochni sugerują powstanie tych złóż w wyniku cyklicznego i niepełnego odparowywania wody morskiej, będącej mieszaniną wody oceanicznej z wodami rzeczno-dopływającymi do okresowo odseparowanego basenu powierzchniowego (Duliński i in., 2001b). Proces parowania nie przekraczał stadium wytrącania się  $\text{NaCl}$ . Składy izotopowe tych wód charakteryzują się silnym odsunięciem od linii mieszania się wód oceanicznych z wodami infiltracyjnymi. To odsunięcie jest wynikiem parowania, które doprowadziło do powstania złóż soli kamiennej, a typowe składy izotopowe tych odparowanych morsko-rzecznych wód zachowanych w inkluzjach wynoszą:  $\delta^{18}\text{O}$  ok.  $0,0 \pm 1,5\%$  i  $\delta^2\text{H}$  ok.  $-40,0 \pm 3,5\%$ .

*Solanki i ługi cechsztynu*, powstałe z odparowanych wód oceanicznych, występują w utworach cechsztynu centralnej i zachodniej Polski, w tym w wysadach solnych, gdzie zachowały się ich niewielkie ilości o wartościach  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  zmieniających się od zera do  $\delta^{18}\text{O} = +10\%$  i  $\delta^2\text{H} = +12\%$ . W dalszych etapach parowania, wskutek zateżnienia i zwiększania aktywności roztworu, następowało zakrzywienie linii parowania w postaci typowej „agrafki” (p. rys. I.18), z końcowymi wartościami dochodzącymi do  $\delta^{18}\text{O} = +3,5\%$  i  $\delta^2\text{H} = -12\%$  (Zuber i in., 1979; Bąkowski i in., 1984; Grabczak i Zuber, 1986; Zuber i in., 2000a). Oprócz licznych i zanikających dopływów wód syngenetycznych w kopalniach usytuowanych w wysadach solnych obserwuje się dopływy wód przedplejstoceńskich, a nawet sporadycznie plejstoceńskich z utworów okalających wysady (te wody są dodatkowo zmineralizowane wskutek przepływu przez wysad). W nieistniejących już kopalniach w Wapnie i Inowrocławiu występowały także dopływy wód współczesnych.

Badania izotopowe wód w kopalni soli w Wapnie zostały rozpoczęte w 1973 r., dziesięć lat po powstaniu wycieku nr 5 i wkrótce po powstaniu największego wycieku nr 18. W 1974 r. powstał trzeci znaczny wyciek nr 19 (Zuber A. i in., 1979, 2000a). Wszystkie te wycieki powstały na poziomie III (184 m p.p.t.), będącym najwyższym poziomem eksploatacji soli, gdyż dwa wyższe poziomy odpowiadały wcześniejszej eksploatacji gipsu. Obecność trytu w granicach 10–20 T.U. i znaczne stężenie radiowęglu ( $>70$  pmc) wskazywały na znaczne zagrożenie kopalni, niestety lekceważone przez górników i niektórych hydrogeologów na podstawie składu chemicznego wody wskazujący rzekomo na jej reliktove pochodzenie. Wbrew tym nieuzasadnionym poglądom, kopalnia została katastrofalnie zalana w 1997 r., wskutek nagłego zwiększenia się dopływów wód pochodzenia meteorycznego na poziomie III, co spowodowało także powstanie katastrofalnych zapadlisk na powierzchni.

Obecność znacznych stężeń trytu i  $^{14}\text{C}$ , chociaż wskazywała znaczne zagrożenie kopalni w wyniku ługowania soli przez współczesne wody opadowe, wcale nie jest łatwa do wytłumaczenia, ponieważ objętość wody ponad wysadem była oszacowana na  $2,5 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ , co przy wydatku dopływów ok.  $2 \text{ m}^3/\text{d}$ , mimo średniego wieku znacznikowego, rzędu 140–180 lat (Zuber A. i in., 2000a), daje wyraźne niespójności ze wzorem (2.5). Dla wyjaśnienia tej niespójności została wysunięta hipoteza, że woda współczesna ulegała szybko mineralizacji w czapie gipsowej dochodzącej do powierzchni i wskutek efektów grawitacyjnych zaczynała szybko płynąć w dół w postaci cienkiej warstwy okalającej wysad, ulegając dalszemu zwiększaniu mineralizacji na zwierciadle solnym i na kontakcie z brzegami wysadu. Taki szybki przepływ młodej wody, silnie zmineralizowanej, był przypuszczalnie procesem ciągłym, zachodzącym na obrzeżeniu struktury solnej niezależnie od istnienia kopalni. Niewłaściwa eksploatacja spowodowała powstanie wewnątrz wysadu drobnych szczelin, którymi młoda woda dostała się do wyrobisk kopalnianych, silnie ługując minerały solne i osiągając mineralizację dochodzącą do ponad  $450 \text{ g}/\text{dm}^3$ .

W kopalni soli w Kłodawie istnieją dwa utrzymujące się od wielu lat wycieki, których składy izotopowe wskazują na pochodzenie wody z ciepłych klimatów przedplejstocenijskich, dopływającej z utworów mezozoicznych okalających wysad solny. Do tych wycieków zalicza się wyciek 14/425. Wśród kilku wycieków, mających skład izotopowy wskazujący na pochodzenie czwartorzędowe, szczególnie dwa (93/925 i 106/600) utrzymują się mimo malejących wydatków dopływu. Ich skład izotopowy sugeruje zasilanie w zimnym klimacie, mimo wtórnych zmian tych składów wywołanych parowaniem w atmosferze kopalni. Drogi dopływów wody do tych wycieków pozostają nierozpoznane. Większość powstających wycieków jest jednak izotopowo identyfikowana jako zawierające wody syngenetyczne, mniej więcej zgodnie z rysunkami I.18 i I.21 (Aneksy I.1.6 i I.1.7), co zawsze zostaje potwierdzone ich wcześniejszym lub późniejszym zanikiem. Zdarzają się także inne niegroźne wycieki identyfikowane jako wody technologiczne lub wody o bardzo egzotycznym składzie izotopowym, trudnym do bliższej identyfikacji (Duliński M. i in., 1988a, 1988b) zwłaszcza

wtedy, gdy pierwotny skład izotopowy tych wód mógł ulec pewnej zmianie wskutek hipotetycznej domieszki wód organicznych.

Z innych sporadycznych badań wód kopalnianych można wspomnieć kilka wymienionych poniżej. Ciężkowski i Sztuk (1985) wykazali pochodzenie meteoryczne wody termalnej typu  $\text{HCO}_3\text{-Na+F}$  i mineralizacji ok.  $4 \text{ g/dm}^3$ , dopływającej do *kopalni węgla brunatnego w Turosszowie*. Skład izotopowy tej wody sugerował albo zasilanie w holocenie na znacznej wysokości, albo zasilanie na niewiele wyżej położonym obszarze, ale w klimacie chłodniejszym od współczesnego, a brak trytu i  $^{14}\text{C}$  oznaczał znaczny wiek wody. Ten znaczny wiek może być jednak pozorny, gdyż całkowity brak  $^{14}\text{C}$  mógł wynikać z jego rozcieńczenia przez  $\text{CO}_2$  pochodzenia wglębnego, powodującego również znaczną mineralizację wody w porównaniu z innymi podobnymi wodami pozbawionymi wolnego  $\text{CO}_2$ .

Grabczak i Kotarba (1989) wykazali bardzo szybki dopływ wód infiltracyjnych, tworzących szczawy w *kopalniach węgla kamiennego niecki walbrzyskiej*.

W Aneksie I.3 omówiono krótko badania wody i gazów dopływających do *Kopalni Pomorzany k. Olkusza*, które wykazały pochodzenie metanu z rozkładu zanieczyszczeń zrzuconych do wód podziemnych przez papiernię w Kluczach (Grabczak i in., 1978). W rozdz. 2.9.3.1 omówiono badania, które wykazały, że eksploatacja dolomitów w kamieniołomie w *Czatkowicach* nie stanowi zagrożenia dla źródeł dostarczających wodę dla Krzeszowic (Leśniak i in., 1995).

## 2.10. Kalibracja modeli numerycznych

### 2.10.1. Wprowadzenie

Modelowanie zbiorników wód podziemnych i doskonalenie skonstruowanych modeli stanowi jedno z podstawowych zaleceń Ramowej Dyrektywy Wodnej UE (Witczak, 2005), w celu wyciągania prawidłowych wniosków dotyczących gospodarowania ich wodami, monitoringu i prognozowania. Modelowanie prowadzone jest przez doskonalenie modelu koncepcyjnego (model pojęciowy rozumiany jako model geologiczny lub hydrogeologiczny, warunki brzegowe i reakcje kształtujące stan jakości wód zbiornika) do zaawansowanych wersji numerycznych modeli przepływu i migracji oraz przemian hydrogeochemicznych. Modele te powinny być coraz to lepiej skalibrowane i w miarę możliwości sprawdzone czy zadowalająco dobrze opisują system (p. Aneks II.5). Znaczniki pozwalają lepiej zrozumieć system krążenia wód i ulepszać zarówno model koncepcyjny, jak i modele numeryczne, niezbędne do racjonalnego gospodarowania wodą z uwzględnieniem jej jakości. Jest to szczególnie istotne w ocenie zmian jakości wód podziemnych wywołanych antropopresją.

Niepewność numerycznych modeli migracji substancji wiąże się przede wszystkim z następującymi czynnikami:

- (a) niezbyt dobrze przyjętym modelem koncepcyjnym;
- (b) kalibracją modelu przepływu, niezadawalającą dla modelu migracji;
- (c) strukturą modelu numerycznego (np. rozmiary bloków);
- (d) niepewnością odwzorowania historii eksploatacji systemu;
- (e) słabym rozpoznaniem czasu migracji przez strefę aeracji i jej przestrzennego rozkładu.

Znaczniki o zmiennych stężeniach w atmosferze, np. takie jak tryt i SF<sub>6</sub>, są bardzo użyteczne do kalibracji modeli w zakresie wód współczesnych, pozwalając zredukować wpływ wymienionych czynników, zwłaszcza czynników (a), (b) i (e). Inne znaczniki, mniej lub bardziej rutynowo stosowane, takie jak <sup>14</sup>C, <sup>13</sup>C, <sup>18</sup>O <sup>2</sup>H i gazy szlachetne są szczególnie przydatne do rozpoznania wód pochodzących z infiltracji w erze przedprzemysłowej.

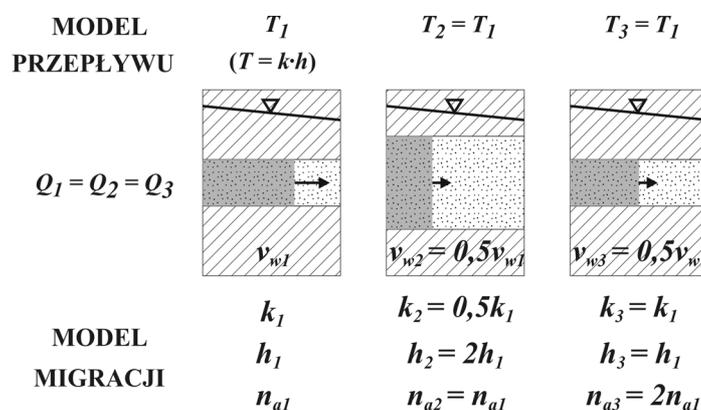
Dane znacznikowe mogą służyć bezpośrednio do kalibracji modelu lub jej poprawienia, lub do potwierdzenia zgodności modelu z danymi doświadczalnymi, co często może być uważane za walidację. W niektórych przypadkach kalibracja modeli migracji wymaga ponownej kalibracji (rekalibracji) modeli przepływu, czy nawet zmiany modelu koncepcyjnego. Mając wykalibrowany model przepływu, można za pomocą modeli migracji (np. kodu typu MT3D) otrzymać rozkład czasu dopływu do dowolnego ujęcia różnymi sposobami, np. przez badanie odpowiedzi systemu na symulacje krótkotrwałych lub długotrwałych iniekcji znacznika zachowawczego. Można też oczywiście otrzymać wiarygodne prognozy rozkładów przestrzennych i czasowych zanieczyszczenia o dowolnym rozkładzie przestrzennym i czasowym na wejściu do systemu podziemnego.

W wielu pracach można znaleźć przykłady owocnego zastosowania metod numerycznych w kombinacji z metodami znacznikowymi (np. Airey i in. 1979; Robertson i Cherry, 1989; Wei i in. 1990; Barmen, 1994; Voss i Wood, 1994; Engesgaard i in., 1996; Zoelmann i in., 2001; Bauer i in. 2001; Mattle i in., 2001; Izbicki i in., 2004). W niniejszym rozdziale omówiono pewne problemy ogólne oraz przedstawiono przykłady zastosowania znaczników środowiskowych do modyfikowania modeli koncepcyjnych oraz kalibracji i walidacji numerycznych modeli dwóch systemów wód podziemnych w Polsce (GZWP-451 i GZWP-332).

Migrację zanieczyszczeń w zbiorniku wód podziemnych symuluje się zazwyczaj, wykorzystując model oparty na wykalibrowanym modelu pola hydrodynamicznego. Modele pola hydrodynamicznego kalibrowane są za pomocą ciśnienia hydraulicznego i bilansu przepływu, wskutek czego dają one wieloznaczne rozwiązania szybkości przepływu wód podziemnych. Rozwiązania takie, poprawnie opisując przepływy mas wody wynikające z przewodności ( $T = k \cdot h$ ), pozwalają na wiele kombinacji odnośnie do prędkości przepływu wody oraz rozpuszczonych substancji. Wynika to z tego, że dowolna liczba par  $k$  i  $h$  odpowiada jednej wartości  $T$  użytej do kalibracji, czyli można uzyskać dobrą zgodność modelu z obserwacjami pola hydrodynamicznego dla wielu kombinacji  $k$  i  $h$ . Mimo dobrego odwzorowania bilansu przepływu wód, pręd-

kości przepływu zanieczyszczeń i znaczników są jednak odwzorowane niejednoznacznie jako funkcje stosunków  $k/n$  lub  $k/n_a$ , które nie stanowią bezpośrednich parametrów wydatków przepływu wody. Operuje się tu porowatością odkrytą ( $n$ ) lub aktywną ( $n_a$ ), zależnie od założenia dyfuzyjnego przenikania substancji do mikroporów zawierających wodę stagnacyjną (nieaktywną w sensie przepływu) lub jego zaniedbania.

Prosty przykład pokazany na rysunku 2.45 pokazuje możliwość znacznego zróżnicowania prędkości migracji w różnych kompleksach warstw o takiej samej wielkości przepływu wody (Witczak i in., 2004; Kania i in., 2004). Dla uniknięcia niejednoznaczności modele migracji powinny być kalibrowane za pomocą znaczników lub w przypadku niektórych wód współczesnych można wykorzystać istniejące rozkłady przestrzenne i/lub czasowe zanieczyszczeń.

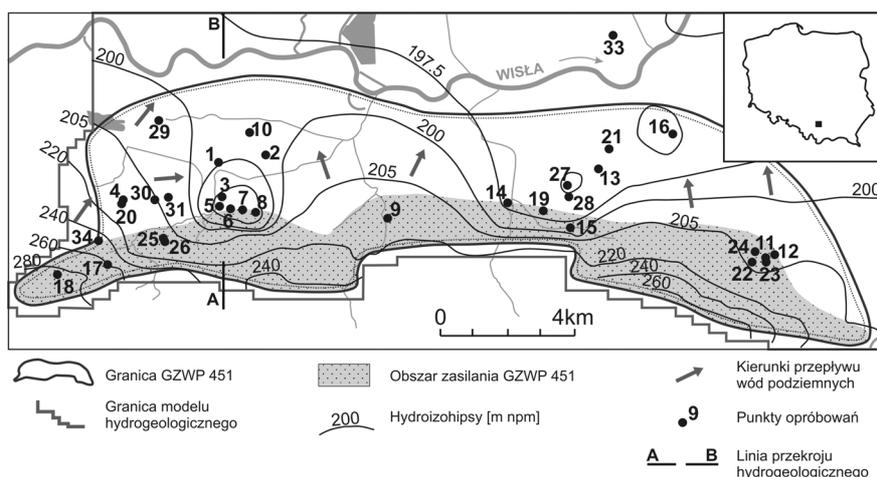


Rys. 2.45. Wpływ przewodności hydraulicznej ( $T$ ) używanej w procesie kalibracji modeli przepływu na modelowanie prędkości migracji substancji zachowawczej równej prędkości przepływu wody ( $v_w$ ), zależnej od współczynnika przewodności hydraulicznej ( $k$ ), miąższości warstwy wodonośnej ( $h$ ) i porowatości aktywnej ( $n_a$ )

### 2.10.2. System GZWP-451

Trzeciorzędowe wodonośne piaski i piaskowce pochodzenia deltowego (GZWP-451) były jednym z referencyjnych zbiorników wód podziemnych badanych w ramach V Programu Ramowego UE w celu określenia naturalnego tła hydrogeochemicznego. Poniżej przedstawiono niektóre istotne doświadczenia zdobyte w trakcie modelowania hydrodynamicznego tego zbiornika i migracji z zastosowaniem kodów numerycznych oraz znaczników środowiskowych. Szczegółowe opisy innych problemów związanych z badaniem tego systemu podali Duliński i in. (2002a), Kania i in. (2003), Witczak i in. (2004), Kania i in. (2004), Kania i in. (2005) oraz Zuber i in. (2005a).

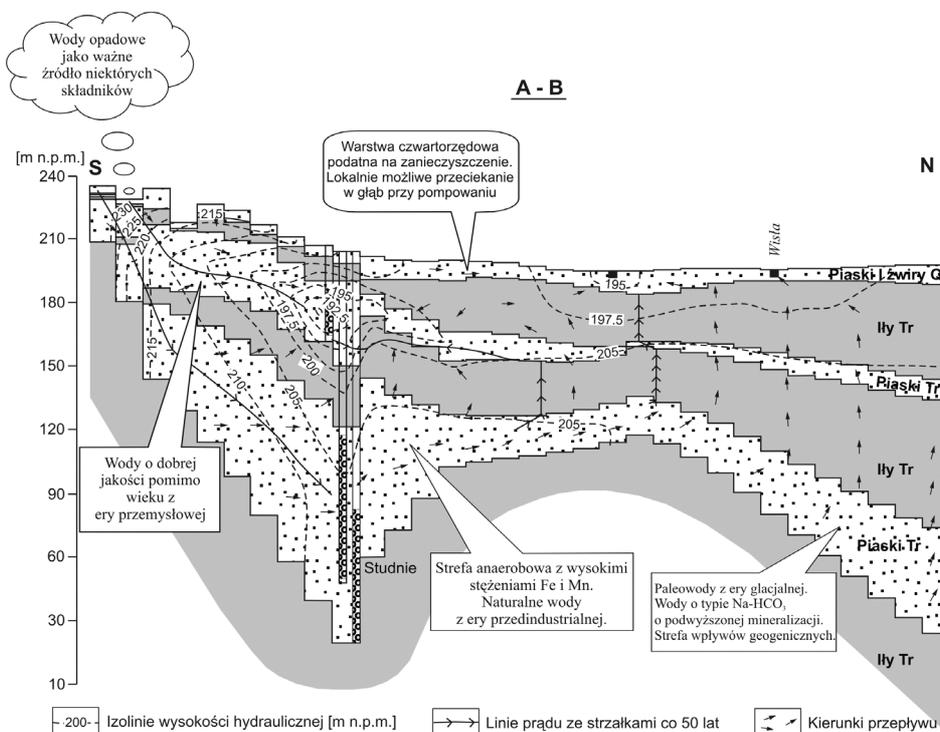
Zasilanie GZWP-451 odbywa się w jego południowej wyniesionej części, w pasie o szerokości około 2 km, na wychodniach trzeciorzędowych piasków oraz przez prześiąkanie pionowe przez półprzepuszczalny nadkład utworów czwartorzędowych (lessy i gliny). Przepływ wód w zbiorniku odbywa się z południa na NE ku dolinie Wisły (rys. 2.46), stanowiącej obszar drenażu wskutek prześiąkania ku górze przez badeńskie utwory ilaste (rys. 2.47). Intensywna eksploatacja w niektórych obszarach powoduje wytworzenie lokalnych lejów depresyjnych i w konsekwencji pionowe prześiąkanie z warstw nadległych. Współczynniki filtracji piaszczystych utworów trzeciorzędowych, ocenione według próbnych pompowań, zmniejszają się w kierunku przepływu od  $8,8 \cdot 10^{-5}$  do  $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$  przy średniej geometrycznej  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ . Współczynniki filtracji warstwy słabo przepuszczalnej raczej nie wykazują ukierunkowanej zmienności i wynoszą od  $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$  do  $3,7 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$ . Dla piasków czwartorzędowych przyjęto porowatość odkrytą wynoszącą około 0,30, dla trzeciorzędowych piasków i piaszczystych oraz mioceńskich iłów 0,25 (przy zmienności od ok. 0,18 do ok. 0,35) ze względną niepewnością do ok. 25%.



Rys. 2.46. Uproszczona mapa hydrogeologiczna GZWP-451 i granica modelowanego obszaru (Kania i in., 2005).

Średnie opady atmosferyczne, ewapotranspiracja oraz infiltracja efektywna wynoszą odpowiednio 760, 500 i 140 mm/rok. Zasoby dyspozycyjne GZWP-451 zostały oszacowane na  $40\,000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ , a typowa wydajność studzien wynosi od 96 do  $4800 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  (Kleczkowski i in., 1990). Obecność trytu oraz takich atmosferycznych gazów śladowych pochodzenia antropogenicznego, jak sześćiofluorek siarki ( $\text{SF}_6$ ) i freony (F-11, F12 i F113) wskazuje na dominację wód młodych (o wieku kilkadziesiąt lat) w obszarach zasilania i w ich pobliżu. Starsze wody holoceniowe, występujące w strefach bardziej oddalonych od obszaru zasilania, można odróżnić po braku  $^3\text{H}$  i  $\text{SF}_6$  oraz

stosunkowo małej zawartości  $^{14}\text{C}$ . Według wartości  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ , Ne i Ar, najdalsze strefy zawierają wody wieku glacialnego.



Rys. 2.47. Przekrój A-B obrazujący strukturę modelu pojęciowego GZWP-451 (Kania i in., 2005)

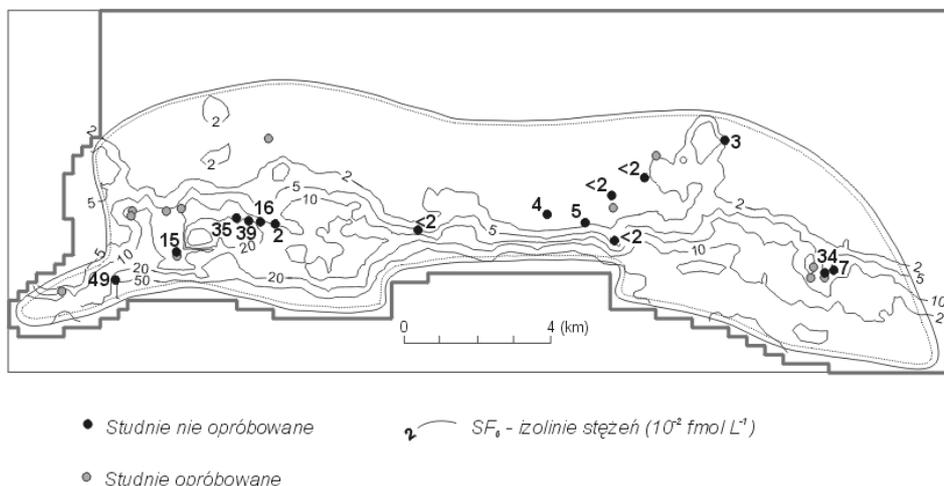
Modelowanie numeryczne zrealizowano dla nieustalonych warunków migracji w ustalonym polu hydrodynamicznym. Struktura modelu jest zrealizowana dla podziału na bloki  $250 \times 250$  m w pięciu warstwach (czwartorzędowe piaski, badeńskie ropy, górna warstwa piasków i piaskowców trzeciorzędowych, ropy i dolna warstwa piasków i piaskowców trzeciorzędowych), podścielonych utworami uznanymi za nieprzepuszczalne. Dla strefy wód młodych przyjęto ustalone warunki przepływu, gdyż wydatki ujęć symulowanych w zbiorniku są od kilkudziesięciu lat praktycznie stałe. Studnie oraz infiltrację z opadów symulowano warunkami II rodzaju. Przestrzenna zmienność zasilania infiltracyjnego wynosiła od 70 do  $230 \text{ mm a}^{-1}$ . Warunki hydrodynamiczne III rodzaju zadano na granicy południowej, północnej i na rzekach. Do obliczeń numerycznych wykorzystano pakiety Visual MODFLOW, MODPATH i MT3D (Guiguer i Franz, 1995-2003).

Model numeryczny stworzony dla zbiornika był początkowo kalibrowany do stanu pola hydrodynamicznego (Kulma i in., 2001), głównie przez dopasowanie przewod-

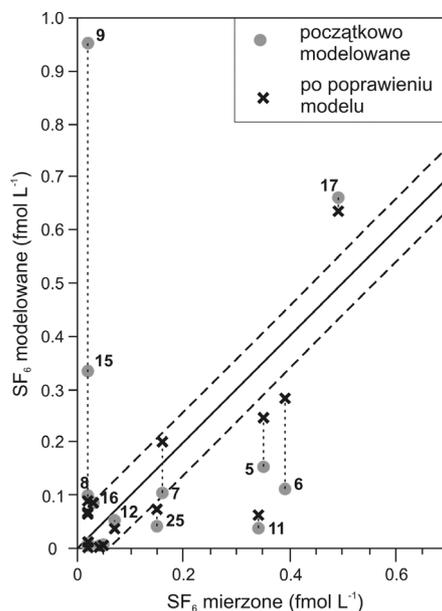
ności warstw wodonośnych. Ponieważ ten sposób nie zapewnia jednoznacznego rozwiązania problemu migracji, zastosowano więc znaczniki do kalibracji modelu migracji i rekalkibracji modelu przepływu oraz korekty modelu koncepcyjnego.

### 2.10.3. Zastosowanie znaczników środowiskowych w GZWP-451

Dla kalibracji i rekalkibracji modelu, opisującego część zbiornika zawierającego wody współczesne, użyto trytu i  $SF_6$ . Rozkład przestrzenny stężeń  $SF_6$  w górnej warstwie wodonośnej obliczonych pakietem MT3D dla wykalibrowanego pola hydrodynamicznego pokazano na rysunku 2.48. Obliczone stężenia okazały się w części przypadków różne od wartości zmierzonych, wskazując na konieczność rekalkibracji modelu. Rekalkibracja modelu doprowadziła do lepszego dopasowania, chociaż dla niektórych studni nie uzyskano zadowalającej zgodności (rys. 2.49). Okazało się, że początkowe duże niezgodności dla studni 9 i 15 wynikały z założenia, że przeciekanie pionowe z sąsiadujących z nimi cieków jest znaczne, podczas gdy badania znacznikowe wskazały na dużo mniejszy udział przeciekania. Dla studni 5 i 6 lepszą zgodność stężeń  $SF_6$  otrzymano przez poprawienie modelu koncepcyjnego, gdy dzięki nowym odsłonięciom powstałym podczas budowy autostrady A4 zwiększono obszar wychodni w stosunku do założeń pierwotnych. Rekalkibracja była przeprowadzona przez zmianę parametrów modelu uwzględniającą wymienione efekty. Znaczące różnice między symulowanym i mierzonym  $SF_6$  nadal pozostały w studni 11, a obecność  $SF_6$  w studni 25 budzi wątpliwości, gdyż brak trytu sugeruje niepewność pomiaru  $SF_6$ , wynikającą z nierozpoznanej przyczyny.



Rys. 2.48. Symulowane izolinie zawartości  $SF_6$  w górnej warstwie wodonośnej GZWP 451 w 2001 r. (Kania i in., 2005).

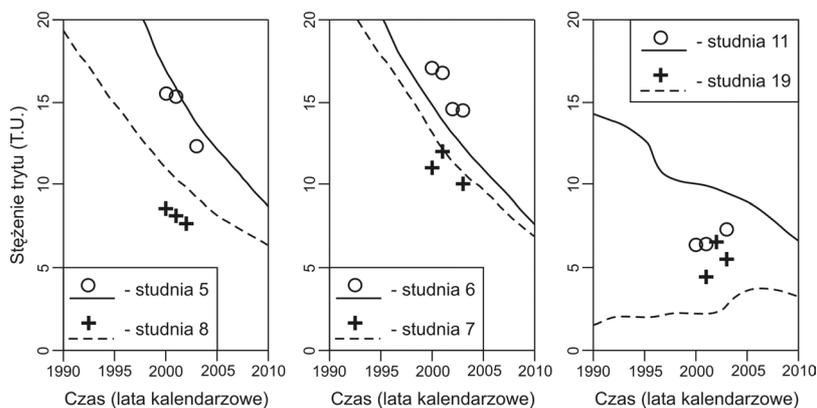


Rys. 2.49. Porównanie modelowanych i mierzonych stężeń  $\text{SF}_6$  w badanych studniach GZWP-451 (Kania i in., 2005)

Model poprawiony za pomocą  $\text{SF}_6$  został następnie użyty do symulacji migracji trytu ( $^3\text{H}$ ). Dla części studni uzyskano bardzo dobrą zgodność (studnie 5–8 na rysunku 2.50). Dla innych, zwłaszcza we wschodniej części obszaru, gdzie warunki geologiczne są słabo rozpoznane, zgodność była niezadowalająca. Na przykład w studni 11, mierzone wartości stężeń  $^3\text{H}$  wzrastają w czasie, podczas gdy krzywa symulowana wskazuje na tendencję malejącą (rys. 2.50). Dla niektórych studni występują duże rozbieżności, które nie mogą być uzasadnione bez zmiany modelu koncepcyjnego. Na przykład w studni 25, położonej w obszarze zasilania, trzykrotnie nie stwierdzono obecności trytu ( $0,0 \pm 0,5$  T.U. w latach 2000–2003), podczas gdy symulacja daje ok. 10 T.U. W tym rejonie przypuszczalnie występuje głęboka struktura erozyjna, zawierająca starsze wody holocenijskie, której rozpoznanie wymaga badań geologiczno-geofizycznych. Wymienione rozbieżności oznaczają brak walidacji modelu w niektórych rejonach i ewentualnie celowość lepszego rozpoznania hydrogeologicznego, zwłaszcza we wschodniej części GZWP-451.

Dla trytu migrującego wraz z wodą uwzględnienie czasu przesączania przez strefę aeracji jest zazwyczaj niezbędne, ale w przypadku GZWP-451 trudne ze względu na dużą zmienność miąższości tej strefy (1–30 m) oraz zróżnicowaną wilgotność jej utworów. Dla  $\text{SF}_6$  czas migracji przez strefę aeracji został zaniedbany, biorąc pod uwagę stosunkowo szybką dyfuzję znacznika gazowego w takiej strefie (Aneks II.2.2.6). Mierzone stężenia  $\text{SF}_6$  zostały poprawione o tzw. nadmiar powietrza ocenio-

ny na podstawie zawartości Ne i Ar (Mochalski, 2005), z zastosowaniem innych drobnych poprawek, tzn. na temperaturę, wysokość położenia obszaru zasilania i lokalne zanieczyszczenia atmosfery (Zuber i in., 2005a).

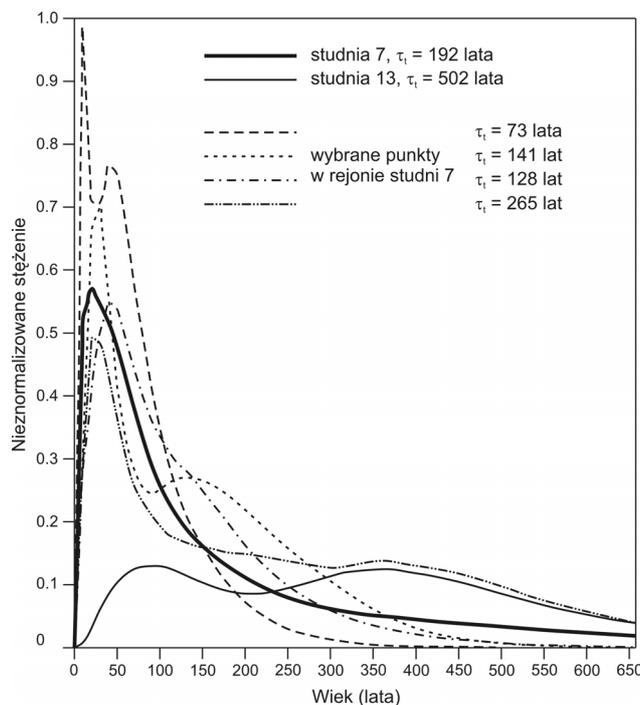


Rys. 2.50. Porównanie symulowanych i mierzonych stężeń trytu w kilku studniach GZWP-451 (Kania i in., 2005).

W celu uzyskania rozkładu czasu dopływu do poszczególnych studni przeprowadzono interpretację czasowych obserwacji trytu za pomocą modeli komorowych, a dla całego zbiornika za pomocą modelu numerycznego, symulując iniekcję impulsową znacznika zachowawczego w wodach infiltracyjnych i innych źródłach zasilania zbiornika. Iniekcja impulsowa z definicji daje rozkład czasu przebywania w dowolnym punkcie zbiornika. Jest to ważna, a rzadko dotychczas wykorzystywana przez hydrogeologów możliwość, która pozwala na lepsze zrozumienie modelowanego systemu wód podziemnych. Dla GZWP-451 wyniki takiej symulacji pakietem MT3D pozwoliły ocenić w wybranych punktach rozkład czasu przebywania (rys. 2.51). Widoczne przykłady krzywych dwuwierzchołkowych uzyskane z modelowania numerycznego umożliwiają wyróżnienie strumienia wód z przeciekania z cieków powierzchniowych (wczesne maksima) oraz strumienia odpowiadającego przeciekaniu z dolnej warstwy wodonośnej (późne maksima).

Dla studni 7 przeprowadzono porównanie symulacji numerycznej z rezultatami uzyskanymi prostymi modelami komorowymi (p. rys. 2.5, rozdz. 2.1.2). Dla modelu numerycznego jest to obliczanie wprost, a dla modeli komorowych jest to rozwiązanie odwrotne (do mierzonych stężeń trytu dopasowuje się model). W przykładzie pokazanym na rysunku 2.5 obie metody dały podobny bardzo szeroki rozkład czasu przepływu poszczególnych strug wody. Dla modelu komorowego początkowo dopasowano model o średnim wieku  $\tau_i = 128$  lat, ale po symulacji numerycznej okazało się, że równie dobrze można dopasować modele o większych wartościach  $\tau_i$  i parametru dyspersyjnego ( $P_D$ ), gdyż przy dużej dyspersji następuje współdziałanie parametrów, tzn. różne pary  $\tau_i$  i  $P_D$  dają praktycznie takie same rozkłady czasu przebywania, co po-

twierdza wspomniany w rozdz. 1.2.6 i 2.1.2 pogląd o braku jednoznacznych rozwiązań odwrotnych w przypadkach dużej rzeczywistej i/lub pozornej dyspersji. To stwierdzenie odnosi się zarówno do rozwiązań analitycznych, jak i numerycznych.



Rys. 2.51. Rozkład czasu przebywania dla wybranych punktów górnej warstwy wodonosnej GZWP-451 uzyskane z symulacji programem MT3D.

Skala pionowa pokazuje prawdopodobieństwo pojawienia się wody o określonym czasie przepływu (wieku) (Kania i in., 2005)

W przykładach pokazanych na rysunkach 2.5 i 2.51 duże wartości parametru dyspersji ( $P_D = D/vx = \alpha_L/x$ ) nie wynikają z rzeczywistej dyspersji (w modelu numerycznym zastosowano  $\alpha_L = 50$  m), lecz są wynikiem bardzo różnych dróg dopływu do studni. Można stwierdzić, że w przypadkach dużej dyspersji, pozornej lub rzeczywistej, średni wiek (czas przepływu) jest mało reprezentatywny i dlatego należy pokazywać cały rozkład wieków. Na przykład dla studni 7, przy średnim wieku rzędu 150–200 lat (rys. 2.5 i 2.51), występują linie przepływu o wieku rzędu kilku lat, najwięcej linii przepływu ma wiek poniżej 50 lat, ale obecne są także linie o wiekach kilkuset lat. Pokazany rozkład czasów dopływu opisuje dopływ znacznika lub zanieczyszczenia zachowawczego (tzn. niepodlegającego sorpcji lub rozpadowi), który pojawił się na całym obszarze w sposób impulsowy (tzn. krótkotrwały, np. w tym przypadku może to być przez 1 rok). Zarówno

modele komorowe, jak i numeryczne pozwalają symulować dowolny rozkład czasu znacznika lub zanieczyszczenia na obszarze zasilania. Oczywiście model numeryczny jest bardziej wszechstronny, gdyż pozwala także symulować dopływ zanieczyszczenia o dowolnym rozkładzie przestrzennym.

Rozkład czasu przebywania wody w dowolnej części zbiornika i ocena średniego wieku wód są ważnym elementem do poznania systemu i wyjaśnienia czasu reakcji systemu wód podziemnych na zmiany antropopresji na obszarze zasilania, pozwalając np. zrozumieć możliwość istnienia zanieczyszczonej wody w studni nawet setki lat po zaniknięciu ogniska.

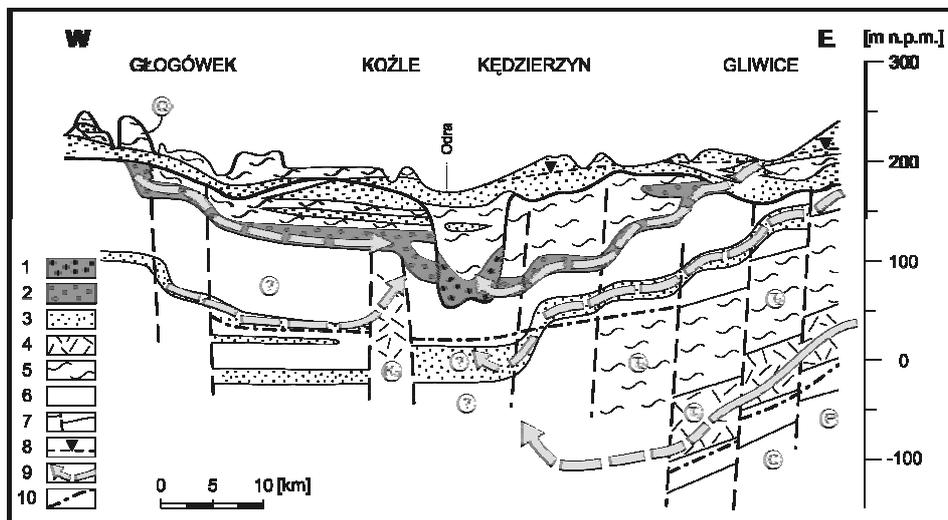
Prowadzone są dalsze badania GZWP-451 z użyciem znaczników, zwłaszcza stref zawierających wody starsze niż współczesne. Jak wspomniano w rozdz. 2.10.2, według wartości  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , Ne i Ar, najbardziej oddalone strefy zawierają wody z okresu ostatniego glacjału. Dotychczasowe dane przytoczone dokładniej w rozdz. 2.1.3 umożliwiły oszacowanie wieku tych wód na ok. 10–13,5 tys. lat. Czas dopływu wody do najdalej położonych odwiertów (otwory 33 i 32, ten drugi zasłonięty na rys. 2.46 przez mapkę Polski) obliczone programem MOD-PATH, dla pierwotnie wykalibrowanego modelu przepływu, wynosiły jedynie ok. 2 tys. lat. Okazało się jednak, że zmieniając współczynniki filtracji warstw wodonośnych i półprzepuszczalnych, można otrzymać dowolny czas przepływu w zakresie od ok. 2 tys. do ok. 30 tys. lat, co dobrze określa celowość stosowania metod znacznikowych.

#### 2.10.4. System GZWP-332

Wodonośne piaski sarmatu subniecki kędzierzyńsko-głubczyckiej (GZWP-332) były drugim referencyjnym zbiornikiem wód podziemnych badanych w Polsce w ramach wspomnianego programu. Przedstawiono niektóre istotne doświadczenia zdobyte w trakcie modelowania hydrodynamicznego tego zbiornika z zastosowaniem kodów numerycznych z wykorzystaniem znaczników środowiskowych. Szczegółowe opisy innych problemów związanych z badaniem tego systemu podali Duliński i in. (2002b), Szklarczyk i in. (2004) oraz Witczak i in. (2006). Modelowanie przepływów obejmowało całą nieckę, a szczegółowe badania hydrochemiczne i znacznikowe jedynie część północno-wschodnią.

Przekrój hydrogeologiczny badanego systemu pokazano na rysunku 2.52. W erze przedeksploatacyjnej piaski sarmatu były zasilane z płytkiego czwartorzędu na wychodniach i przez przesiąkanie, a dodatkowe zasilanie zachodzi od dołu wskutek przesiąkania z piasków badenu. Drenowanie odbywało się przez przesiąkanie pionowe do góry do poziomu czwartorzędowego. Intensywna eksploatacja spowodowała obniżenie się ciśnienia hydrostatycznego i zwiększenie obszaru i intensywności zasilania przez przesiąkanie z utworów czwartorzędowych. Krótki opis strefowości hydrochemicznej tego systemu, bliżej rozpoznanej za pomocą znaczników, zawarty jest

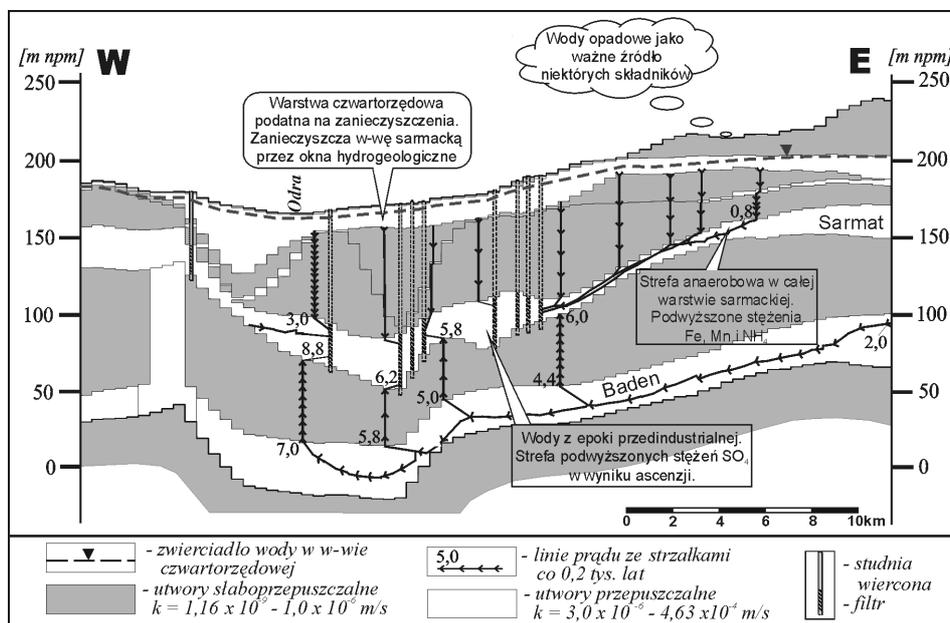
w rozdz. 2.8, a dalej przedstawiono problem zastosowania znaczników do modelowania hydrodynamicznego.



Rys. 2.52. Przekrój hydrogeologiczny przez GZWP-332 (obszar zaciemniony):  
 1 – piaski i żwiry kopalnej doliny czwartorzędowej; 2 – piaski sarmatu; 3 – piaski czwartorzędowego i badenu; 4 – węglany kredy i triasu; 5 – półprzepuszczalne sedymenty ( $k = 10^{-5} \cdot 10^{-7}$  m/s);  
 6 – „nieprzepuszczalne” sedymenty ( $k \leq 10^{-7}$  m/s); 7 – uskoki i granice stratygraficzne;  
 8 – zwierciadło wody; 9 – przepływy regionalne; 10 – granica wód słonawych (Witczak i in., 2006)

### 2.10.5. Zastosowanie znaczników środowiskowych w GZWP-332

Inaczej niż w przypadku GZWP-451 do modelowania hydrodynamicznego w GZWP-332 znaczniki zostały zastosowane w sposób jakościowy. Początkowe oszacowania hydrodynamiczne, bazujące na założeniu przepływu poziomego, sugerowały maksymalny wiek wód w centrum niecki nieprzekraczający ok. 400 lat. Analiza  $^{14}\text{C}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  pokazała jednak wiek rzędu kilku tysięcy lat, a wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  wykluczyły istotny udział starszych wód. Model koncepcyjny i wynikający z niego model numeryczny przepływu dał podobny wiek, co demonstrują pokazane na rysunku 2.53 przykłady czasu przepływu obliczone kodem MODPATH. Można więc uważać, że dane znacznikowe posłużyły do jakościowej walidacji modeli numerycznych przepływu i migracji, chociaż modele te nie uwzględniają możliwości przesączania ze starszych utworów podbadeńskich, wynikającego z budowy geologicznej subniecki, ciśnień artezyjskich i wieku wód w głęboko położonych utworach triasu, związanego według zawartości  $^{14}\text{C}$  oraz  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  z końcowymi etapami ostatniego zlodowacenia. Ten względnie młody wiek oznacza stosunkowo szybki dopływ, a więc i dobre warunki do drenażu.



Rys. 2.53. Przykładowy przekrój przez model hydrodynamiczny niecki kędzierzyńsko-głubczyckiej (GZWP-332) z czasem przepływu wody wzdłuż wybranych linii (Witczak i in., 2006)

### 2.10.6. Inne modelowane systemy

Model systemu wód podziemnych Krynicy Zdroju jakościowo został potwierdzony przez ogólną zgodność otrzymanych rezultatów z interpretacją wieku trytowego (Witczak i in., 2002). Jednak dla wód typu zuber, wiek interglacjalny ich składowej infiltracyjnej, dedukowany ze składów izotopowych wody, znacznie przekraczał wiek wody otrzymywany z modelu hydrodynamicznego. Nie podjęto jednak próby zmiany modelu, gdyż ewentualne zmiany najgłębszej strefy z wodami infiltracyjnymi nie mogły mieć istotnego wpływu na pozostałe strefy.

Znaczniki środowiskowe zostały także wykorzystane w sposób jakościowy do sformułowania modelu hydrodynamicznego wód w GZWP-327 (Kowalczyk, 2003). Wody tego systemu omówiono nieco dokładniej w rozdz. 2.8 i 2.9.

Zupełnie niezgodne z danymi znacznikowymi są rezultaty modelowania hydrodynamicznego czasu przepływu w piaskach oligocenu centralnej części niecki mazowieckiej (GZWP-215A), przypuszczalnie z przyczyn omówionych w rozdz. 1.2.5 i 2.9.

## 3. Zastosowania znaczników sztucznych

### 3.1. Wprowadzenie

Sztuczne znaczniki radioizotopowe były powszechnie stosowane w pierwszych dwóch dziesięcioleciach drugiej połowy ubiegłego wieku. Najczęściej stosowano  $^{131}\text{I}^-$  (półokres rozpadu,  $t_{1/2} = 8,14$  dni),  $^{51}\text{Cr}$  ( $t_{1/2} = 27,8$  dni, stosowany w kompleksie EDTA),  $^{58}\text{Co}$  ( $t_{1/2} = 71,3$  dni) i  $^{60}\text{Co}$  ( $t_{1/2} = 5,26$  lat) w postaci  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  oraz tryt ( $t_{1/2} = 12,32$  lat) w formie wody trytowej ( $^3\text{H}^1\text{HO}$ ). Jednak te i inne radioizotopy zostały wyparte przez inne znaczniki wskutek niezbyt uzasadnionych oporów opinii publicznej i trudności w uzyskaniu pozwoleń na stosowanie w terenie substancji promieniotwórczych oraz zbyt wysokich kosztów znacznika i aparatury.

Najwcześniej, bo już od końca XIX wieku, stosowane były barwniki fluorescencyjne, wykrywane za pomocą obserwacji wizualnych. Po wprowadzeniu do analizy przyrządów instrumentalnych, takich jak fluorymetry filtrowe, spektrofluorymetry i specjalne lasery Ar/Kr ([www.epa.gov](http://www.epa.gov)), właśnie znaczniki fluorescencyjne zaczęły wypierać radioizotopy. Wśród tych znaczników należy wyróżnić uraninę (sól sodową fluoresceiny), rodaminę WT, eozynę, pyraninę i PTS (*pyrene-1,3,6,8 tetra sulphonic acid*; Einsiedl i Małoszewski, 2005). Znaczniki fluorescencyjne należą do najtańszych, są doskonale wykrywane, nawet z równoczesnym zastosowaniem więcej niż jednego znacznika i zazwyczaj są zachowawcze w wodach o  $\text{pH} > 7$ .

Ze względu na popularność barwników fluorescencyjnych celowe jest krótkie wymienienie ich właściwości, szczegółowo omówionych w wielu pracach (np. Wilson, 1968; Behrens, 1971, 1973). W badaniach połączeń krasowych często są one wykrywane za pomocą obserwacji wizualnych z granicą wykrywalności w czystej wodzie rzędu  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>. Za pomocą specjalnych fluorymetrów filtrowych wykrywalność wynosi zazwyczaj  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  g/cm<sup>3</sup>, a za pomocą spektrofluorymetrów nawet  $10^{-11}$ – $10^{-10}$  g/dm<sup>3</sup>. Do badań wód podziemnych najczęściej stosuje się uraninę i eozynę, które ulegają rozkładowi pod wpływem światła słonecznego. W badaniach wód powierzchniowych najczęściej stosowana jest rodamina B, która ze względu na właściwości sorpcyjne nie nadaje się do badań wód podziemnych, ale może być stosowana do badania kanałów krasowych. Wykrywalność barwników fluorescencyjnych zależy od pH wody i jej temperatury, które powinny być kontrolowane, a nawet specjalnie dobierane w czasie pomiarów. Barwniki

fluorescencyjne nie są szkodliwe dla zdrowia, jednak w USA przyjmuje się  $50 \text{ mg/m}^3 = 50 \cdot 10^{-9} \text{ g/cm}^3$  za granicę dopuszczalną w wodzie pitnej (p. także Behrens i in., 2001).

Wśród znaczników chemicznych wykrywanych różnymi metodami instrumentalnymi można wymienić znaczniki anionowe, jak  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  i  $\text{I}^-$  oraz obojętny  $\text{SF}_6$  (Wilson i Mackay, 1993, 1996; Dillon i in., 1999, 2003; Gamlin i in., 2001; Clark i in., 2005), a także kilka związków organicznych wykrywanych metodami chromatografii cieczowej (np. Meigs i Beauheim, 2001). Jako znaczniki stosuje się niekiedy również trwałe izotopy niektórych pierwiastków (np.  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ), gazy szlachetne (vzj.scijournals.org) oraz spory, bakterie i wiele innych substancji.

Wszystkie wymienione substancje, jak również wiele innych, mogą służyć za sztuczne znaczniki ruchu wody. Znaczniki, będące częścią cząsteczek wody oraz niektóre inne, niepodlegające sorpcji (np.  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Br}^-$ ), uważane są często za idealne. Konieczna jest jednak ostrożność, gdyż znaczniki uważane za idealne mogą czasem ulegać opóźnieniom, nieodwracalnej sorpcji lub rozpadowi. Na przykład znany jest przypadek sorpcji  $\text{Br}^-$  (Korom, 2000). Nawet znaczniki będące częścią cząsteczek wody nie zawsze oddają wiernie przepływ masy wody, gdyż mogą ulegać wymianie z wodą związaną zawartą w minerałach ilastych lub materiale organicznym i ulegają opóźnieniu w stosunku do przepływu masy wody (Kaufman i Orlob, 1956; Knutsson i Forsberg, 1967). Opisują one wiernie zachowanie się molekuł wody w badanym ośrodku, ale nie ruch masy wody, podczas gdy niektóre aniony, nie podlegające wymianie i opóźnieniu (np.  $\text{Cl}^-$ ), mogą lepiej reprezentować ruch strumienia wody. Takie aniony mogą być szczególnie istotne w badaniach procesów infiltracji i migracji przez strefę nienasyconą, zawierającą uwodnione minerały ilaste i/lub materiał organiczny. Istnieje także efekt powodujący, że aniony mogą migrować z prędkością nieco większą niż prędkość wody, wskutek tzw. odpychania anionów (ang. *anion expulsion*) przez powierzchnie niektórych minerałów, które mają ujemny ładunek elektryczny. W takich przypadkach ruch anionów odbywa się preferencyjnie w centrum porów, czyli szybciej niż średnia prędkość wszystkich strug wody.

Reasumując, znacznikami mającymi właściwości bliskie idealnym (skrótowo nazywanymi znacznikami idealnymi) są jedynie izotopy wchodzące w skład cząsteczek wody ( $^3\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  i  $^{18}\text{O}$ ), niektóre aniony ( $\text{Cl}^-$  i  $\text{Br}^-$ ), gazy szlachetne i molekuły niektórych substancji chemicznie obojętnych, które nie ulegają sorpcji fizycznej. Inne znaczniki mogą podlegać różnym procesom fizykochemicznym, co nieraz narzuca znaczne ograniczenia w możliwościach ich zastosowania. Rozważając konieczność użycia znacznika, oprócz jego podstawowej cechy polegającej na wiernym naśladowaniu ruchu wody, bierze się pod uwagę inne jego charakterystyki, takie jak wykrywalność (tło naturalne powinno być jak najmniejsze, a czułość detekcji jak największa), brak toksyczności, łatwość transportu i posługiwania się znacznikiem w terenie oraz niskie koszty znacznika i pomiaru. W badaniach parametrów migracji różnych zanieczyszczeń iniekuje się badane substancje równocześnie ze znacznikiem idealnym, albo też używa się substancji oznaczanej izotopowo (np. w substancjach organicznych używa się  $^{14}\text{C}$  lub  $^{13}\text{C}$ ).

Ograniczenia w stosowaniu znaczników sztucznych w badaniach wód podziemnych wynikają głównie z bardzo małych prędkości przepływów w warunkach naturalnych, co powoduje zazwyczaj konieczność prowadzenia bardzo długich obserwacji w celu uzyskania informacji w odpowiednio dużej skali, zapewniającej zadowalającą reprezentatywność badanego systemu podziemnego. Konieczność dostępu do badanej wody, w postaci odpowiednich otworów iniekcyjnych i obserwacyjnych, stanowi również istotną przeszkodę techniczną i finansową, zwłaszcza w przypadkach większych głębokości niż kilka lub kilkanaście metrów. Istotnym ograniczeniem jest także niejednorodność skał wodonośnych, zwłaszcza w przypadku powszechnych w Polsce czwartorzędowych osadów rzeczno-lodowcowych. W takich utworach jest bardzo trudno przeprowadzić iniekcję i pomiar znacznika w sposób prowadzący do uzyskania reprezentatywnych wartości przepływu przez badaną warstwę, a nie wartości odpowiadającej jakiemuś lokalnemu przewarstwieniu.

Dodatkową trudność mogą stanowić zaburzenia przepływu spowodowane samą obecnością otworów. Na przykład Borowczyk i in. (1967) wykazali, że nawet w płytkich otworach, o głębokościach do kilkunastu metrów i zafiltrowanych na całej długości, istniały silne przepływy pionowe, mimo że badane klastyczne utwory czwartorzędowe basenu wiedeńskiego były ogólnie uważane jako jednorodne. Wielu autorów wykazało, że nawet w utworach idealnie jednorodnych otwór łączy strugi wody o różnych ciśnieniach, co powoduje powstawanie wyrównawczych przepływów pionowych w otworze, gdyż opór hydrauliczny dla przepływu pionowego przez otwór jest znikomym. Wskutek tego nawet minimalne różnice ciśnień (np. kilka mm słupa wody) powodują znaczne przepływy pionowe, co lokalnie zaburza naturalny przepływ i uniemożliwia reprezentatywną iniekcję znacznika i pomiar *in situ* lub pobór reprezentatywnej próbki na zadanej głębokości. Dla w miarę reprezentatywnej iniekcji znacznika na całej udostępnionej przez otwór miąższości konieczne jest wprowadzenie znacznika w znacznej ilości wody z podwyższonym ciśnieniem, a dla reprezentatywnego poboru próbek konieczne jest zazwyczaj pompowanie. W praktyce nie jest łatwe zaplanowanie i przeprowadzenie takich czynności w sposób nie zaburzający istotnie naturalnego przepływu. Należy pamiętać, że przepływy pionowe utrudniają reprezentatywny pobór próbek znaczników środowiskowych oraz poprawny monitoring (np. Custodio, 1995).

Aby uniknąć wymienionych trudności napotykanych w różnego typu badaniach poznawczych płytkich systemów wodonośnych, zwłaszcza wymagających długotrwałych obserwacji, stosuje się specjalne konstrukcje otworów, pozwalające na pobieranie małych próbek wody z kilku lub kilkunastu poziomów (ang. *multi-level sampling-wells*), a dla skał szczelinowych specjalne wielokanałowe próbniki, które także zaleca się do stosowania w otworach monitoringowych (Solinst Techn. Bull., 2004). Stosowanie takich metod pobierania próbek w eksperymentach o charakterze poznawczym ma na celu głównie testowanie modeli transportu oraz określanie parametrów dyspersji w skałach porowych (np. Moltyaner i Killey, 1988a, 1988b); badanie parametrów migracji różnego typu zanieczyszczeń ulegających sorpcji odwracalnej i nieodwracalnej (lub

rozpadowi), jak np. metale ciężkie, substancje organiczne, pestycydy (np. Małoszewski i in., 2003). Oczywiście wymienione badania można także przeprowadzać w ograniczonym zakresie bez stosowania wielopoziomowych opróbowań. Czasem metody jednotworowe stosuje się na różnych poziomach w odwiertach, nawet do kilkudziesięciu metrów, gdzie pomiary wykonuje się w miarę postępu wiercenia w najniższej części otworu, zakładając czasowo krótki filtr (taki sposób stosowano np. przy rozpoznawaniu podłoża w czasie budowy metra w Monachium). Jednak metody wielopoziomowych odwiertów lub próbników są zbyt czasochłonne i kosztowne w codziennej praktyce polowej i z tego powodu nie są w niniejszym opracowaniu dyskutowane.

Znaczniki zachowawcze stosuje się w badaniach parametrów warstw wodonośnych i prędkości przepływu wody zarówno w utworach sypkich (np. de Laguna, 1970; Zuber, 1974; Kreft i in. 1974; Małoszewski i in. 1978; Hibschi i Kreft, 1979), jak i szczelinowych (np. Małoszewski i Zuber, 1985, 1993a; Sanford i in., 2002), a także w badaniach skał o małej wodoprzepuszczalności w celu rozpoznania ich właściwości jako potencjalnych lub wybranych formacji do składowania niebezpiecznych materiałów. Znaczniki zachowawcze stosuje się także jako referencyjne we wszelkich badaniach migracji substancji ulegających sorpcji lub degradacji, w tym metali ciężkich (np. Zahn i Seiler, 1992), koloidów (np. Mills i in., 1991), pestycydów i innych substancji organicznych oraz bakterii i wirusów (np. Mallén i in., 2005). W badaniach procesów biodegradacji niekoniecznie trzeba używać określonej substancji będącej przedmiotem badań. Można wykorzystać substancje zachowujące się podobnie w środowisku wód podziemnych. Są to tzw. bioznaniki (np. benzoian sodu, etanol, pentanol i hexanol), które wskutek działania bakterii podlegają w wodach podziemnych procesom biodegradacji, podobnym do kilku innych związków organicznych (np. Sandrin i in., 2004).

Podobnie w interpretacji znaczników środowiskowych, interpretacja eksperymentów ze znacznikami sztucznymi jest w przypadku skał szczelinowych (o podwójnej porowatości) i skał krasowych (zazwyczaj o potrójnej porowatości) znacznie bardziej skomplikowana niż w przypadku skał porowych, które w dobrym przybliżeniu charakteryzują się pojedynczą porowatością. Jednak w odróżnieniu od znaczników środowiskowych, obserwowanych zazwyczaj w dużych skalach czasowo-przestrzennych, znaczniki sztuczne są zwykle stosowane w małych skalach, co powoduje dodatkowe trudności, gdyż wtedy ich migracja zależy od kilku parametrów systemu szczelin, a także od parametrów mikroporowatej matrycy.

Najlepszym sposobem interpretacji danych znacznikowych jest stosowanie adekwatnych modeli analitycznych lub numerycznych. Przez adekwatny model należy rozumieć model zawierający wszystkie parametry istotne w opisie migracji użytej substancji w badanej formacji wodonośnej. Dla znaczników zachowawczych w skałach porowych, adekwatnym modelem jest uproszczona forma zwykłego równania migracji (wzór (1.7)) i jego odpowiednie rozwiązania analityczne (Aneks III), chociaż można stosować rozwiązania numeryczne.

Rozwiązania analityczne stosuje się zwłaszcza w przypadkach umożliwiających zastosowanie przybliżenia przepływu jednowymiarowego zarówno dla krótkotrwałej (impulsowej), jak i długotrwałej (ciągłej) iniekcji.

Bardzo często, do wyznaczenia jedynie średniego czasu przepływu znacznika, stosuje się bardziej przybliżone metody, np. dla iniekcji impulsowej obliczanie średniego czasu przepływu ze wzoru (III.12) zastosowanego do krzywej przejścia znacznika (ang. *breakthrough curve, BCT*), wynikającej z jego impulsowej krótkotrwałej iniekcji.

Dla skał szczelinowych należy stosować rozwiązania równania migracji uwzględniające wymianę dyfuzyjną znacznika między wodą mobilną w szczelinach i wodą stagnacyjną w blokach skały (matrycy). Takie rozwiązania są jednak bardzo skomplikowane, a liczba parametrów jest zbyt duża, aby można było ich wartości jednoznacznie określać z krzywych przejścia znacznika. Czasem jednak można stosować jedno z dwóch krańcowych przybliżeń omówionych w Aneksie III. W krótkotrwałych eksperymentach prowadzonych w małej skali przestrzennej obserwuje się często wąski „pik” krzywej przejścia znacznika i długi „ogon”. Zaniedbując ten „ogon”, można wtedy przypisać w przybliżeniu położenie maksimum krzywej średniemu czasowi przepływu wody. W długotrwałych eksperymentach przeprowadzanych w dużej skali, można stosować zwykły model dyspersyjny (tzn. rozwiązania równania migracji bez uwzględniania procesu dyfuzji do mikroporowatej matrycy, np. wzór (III.2)), ale wtedy średni czas przepływu znacznika nie jest równy czasowi przepływu wody, a współczynniki dyspersji nie są parametrami czysto hydrodynamicznymi, lecz zależą głównie od procesu wymiany dyfuzyjnej między wodą mobilną w szczelinach i wodą stagnacyjną w mikroporach.

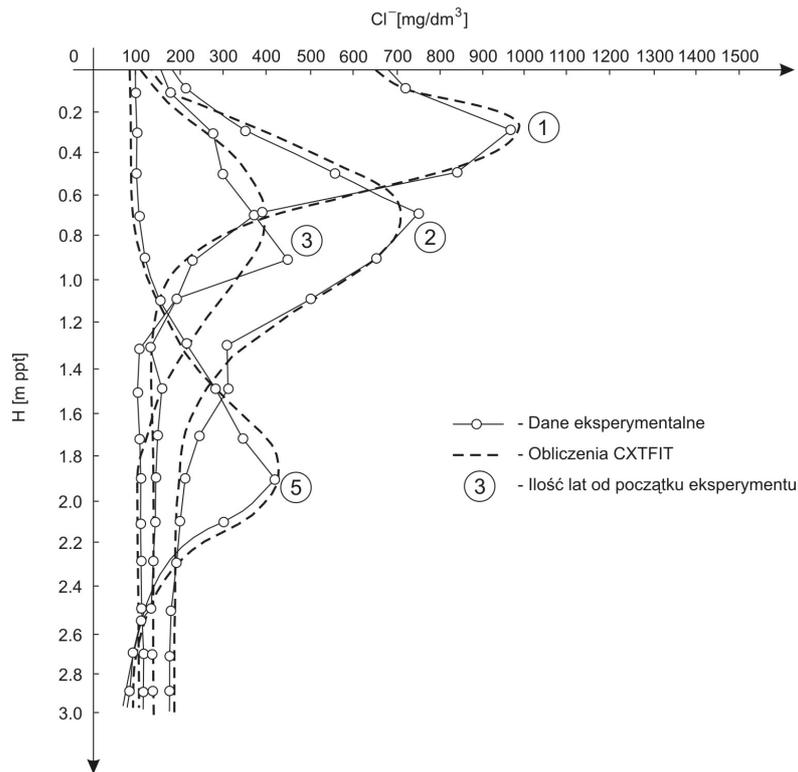
Wbrew pozorom poprawne stosowanie znaczników sztucznych nie jest łatwe, a wymagany aparat matematyczny znacznie bardziej skomplikowany i trudniejszy niż w przypadku znaczników środowiskowych. W przypadku znaczników sztucznych, bardzo często negatywny wynik pomiaru (brak pojawienia się krzywej przejścia znacznika) nie oznacza braku połączenia hydraulicznego, lecz zastosowanie zbyt małej masy (aktywności) znacznika lub zbyt krótkiego czasu obserwacji. Poprawna iniekcja znacznika do badanego systemu jest też trudna. Zdarza się, że znaczna część znacznika zostaje całkowicie, lub na jakiś czas, uwięziona w niezafiltrowanej części otworu iniekcyjnego. W przypadku obserwacji przepływów naturalnych można nie zaobserwować przepływu znacznika, jeżeli otwory obserwacyjne nie znajdują się dokładnie na linii przepływu, a dyspersja poprzeczna jest mała.

W skałach szczelinowych zazwyczaj nie można stosować prostych modeli ze względu na wymianę dyfuzyjną między wodą mobilną i stagnacyjną. Dla poprawnego przeprowadzenia eksperymentów znacznikowych w skałach szczelinowych wskazane jest równoczesne stosowanie dwu lub więcej znaczników, o wyraźnie różnych współczynnikach dyfuzji, co pozwala jednoznacznie identyfikować wpływ dyfuzji na migrację znacznika i wyznaczać parametry wpływające na proces migracji (Małoszewski i Zuber, 1985, 1990a, 1990b, 1993a; Małoszewski, 1994). Czynnikiem utrudniającym eksperymenty w skałach szczelinowych jest sama obecność otworów, które znie-

kształcając pole hydrodynamiczne, przy czym objętość wody w otworach często przewyższa objętość wody w części badanego systemu znajdującego się pomiędzy otworami wykorzystywanymi w eksperymencie.

### 3.2. Prędkość infiltracji pionowej i parametry migracji w strefie aeracji

Ze względu na dokumentowanie zasobów wód pochodzenia opadowego najważniejszą metodą znaczników sztucznych jest pomiar prędkości filtracji pionowej w strefie aeracji skał klastycznych, który łącznie z pomiarem wilgotności umożliwia wyznaczenie wielkości zasilania (Lerner i in., 1990) oraz parametry migracji (tzn. średnią prędkość przepływu i współczynnik dyspersji, rozdz. 1.2.4) potencjalnych zanieczyszczeń niepodlegających sorpcji i/lub rozpadowi. Metoda opracowana w Polsce i przykłady wyznaczania parametrów infiltracji przez strefę aeracji z użyciem  $\text{Cl}^-$  w charakterze znacznika zostały szczegółowo opisane w kilku pracach (Bury, 1994, 1995; Herzig, 1999; Nałęcki i Nałęcki, 1999).



Rys. 3.1. Porównawczy zestaw krzywych przejścia znacznika (jon chlorkowy) na poletku doświadczalnym w obrębie lessów (Bury, 1995)

Na przykład na badanym obszarze lessów wyznaczono trzy poletka doświadczalne o powierzchni ok.  $60 \text{ m}^2$  (Bury, 1994, 1995). Na poletkach tych były dokonane iniekcje znacznika i były wiercone ręcznie otwory do głębokości 3 m, w celu poboru próbek do oznaczeń wilgotności i stężenia  $\text{Cl}^-$  na poszczególnych głębokościach w odstępach 20 cm. Dla określonej daty poboru wykonywano jedną linię otworów, składającą się z trzech otworów w polu iniekcji i dwu otworów do określenia tła poza polem iniekcji. Rezultaty pomiarów pokazano na rysunku 3.1.

W 1990 r. zainiekowano ok. 93 g  $\text{NaCl}$  ze stężeniem początkowym ok.  $30 \text{ g/dm}^3$ , a w 1992 r. ok. 48 g  $\text{CaCl}_2$  ze stężeniem początkowym ok.  $9,6 \text{ g/dm}^3$ . Prędkość przepływu znacznika ( $\Delta h/\Delta t$ ) jest mierzona od powierzchni (lub od innej głębokości iniekcji) z przesunięcia ( $\Delta h$ ) krzywej znacznika w odstępie jednego roku lub kilku lat ( $\Delta t = t_2 - t_1$ ). Krzywa znacznika w funkcji głębokości ( $h$ ) dla danego czasu ( $t_1$ ) wyznaczana jest przez pobór próbek na różnych głębokościach za pomocą specjalnego próbnika lub wierconego ręcznie otworu. Następną krzywą dla innego czasu ( $t_2$ ) uzyskuje się przez podobny pomiar w najbliższym sąsiedztwie, znajdującym się w obszarze iniekcji. Średnie położenie głębokości znacznika znajduje się na przykład za pomocą zwykłego modelu dyspersyjnego, korzystając z programu CXTFIT (Parker i Genuchten, 1984). Wtedy wielkość infiltracji  $I$  wyniesie:

$$I \text{ (m/rok)} = w_o \Delta h / \Delta t, \quad (3.1)$$

gdzie  $\Delta h$  jest zmianą średniej głębokości położenia znacznika w odstępie czasu  $\Delta t$ , a  $w_o$  jest wilgotnością objętościową.

Początkowe prędkości obserwowane na małych głębokościach mogą być zawyżone wskutek efektów zwiększonej gęstości zainiegowanego roztworu oraz wskutek poboru wody przez rośliny. Z tego względu wielkość infiltracji należy określać z prędkości migracji obserwowanej poniżej strefy korzeniowej. W omawianym przykładzie, wyznaczona prędkość migracji wyniosła 0,31 m/rok a według obserwacji migracji maksimum trytu z testów termojądrowych wyniosła 0,34 m/rok (rozdz. 2.2).

W pobliżu tych poletek doświadczalnych w 2000 r. rozpoczęto kompleksowe badanie parametrów migracji znaczników i substancji antropogenicznych przez pobieranie próbek wody za pomocą poziomych piezometrów zaopatrzonych w głowice ceramiczne, zainstalowanych na różnych poziomach w specjalnie skonstruowanej studni. Użyto  $\text{Br}^-$  jako znacznika i otrzymano prędkość dochodzącą do 0,90 m/rok (Karpińska-Rzepa i in., 2005), co w porównaniu z poprzednimi rezultatami wskazuje na istotne ograniczenie tej metody, wynikające albo z przestrzennej zmienności parametrów filtracyjnych lessów, które przecież są uważane za utwory jednorodne, albo z niewielkich różnicowań morfologii terenu, powodujących lokalne spływy powierzchniowe (poletko do pomiarów  $\text{Br}^-$  było umieszczone w lokalnym obniżeniu terenu). W tego typu badaniach należy brać pod uwagę czynniki, które mogą lokalnie różnicować szybkość infiltracji. Mogą to być szczeliny powstałe w warstwie powierzchniowej wskutek wysychania, zróżnicowania morfologii, kanały powstałe

wskutek aktywności organizmów żywych lub gnicia korzeni, a także odpływ boczny w strefie bariery kapilarnej (Fetter, 1999).

Omówione metody znacznikowe stosuje się przede wszystkim w niektórych rejonach Indii i Australii, gdzie istotnym problemem jest stwierdzenie obecności infiltracji i określenie jej wielkości (Lerner i in., 1990). Przykład kombinowanego zastosowania sezonowych zmian składu izotopowego wody i zainiekowanego sztucznie trytu opisali Saxena i Dressie (1984). Również w warunkach polskich określenie wielkości zasilania jest podstawowym problemem dla modelowania hydrodynamicznego systemów wód podziemnych. Pozostaje jednak otwarte pytanie czy dla czwartorzędowych utworów rzeczno-lodowcowych jest możliwe uzyskanie reprezentatywnych rezultatów z ograniczonej liczby poletek obserwacyjnych. Bardziej perspektywiczne jest zastosowanie tej metody do badania parametrów migracji przez strefę nienasyconą, np. w miejscach projektowanych składowisk odpadów.

Podobnie jak znaczniki środowiskowe, również znaczniki sztuczne i zanieczyszczenia mogą migrować w strefie nienasyconej wzdłuż uprzywilejowanych dróg przepływu (np. szczeliny o znacznej rozwarości, kanały stworzone przez organizmy żywe lub pozostałe po obumarłych korzeniach roślin), co niezwykle komplikuje problem badania procesu migracji metodami znacznikowymi i prognozowania ruchu zanieczyszczeń. W przypadku skał szczelinowych, znaczniki i substancje zanieczyszczające o małych rozmiarach cząsteczek mogą migrować ze znacznym opóźnieniem wskutek wymiany dyfuzyjnej między wodą mobilną w szczelinach i wodą quasi-stagnacyjną w mikroporach (p. rozdz. 1.2.6). Jednak duże cząsteczki (np. bakterie i niektóre związki organiczne) mogą nie podlegać dyfuzji do mikroporów lub ich dyfuzja może być silnie utrudniona, co powoduje ich szybszą infiltrację w stosunku do innych substancji.

Obszerne podsumowanie metod znacznikowych i istniejących kodów obliczeniowych stosowanych w badaniach strefy aeracji zawarte jest w pracy zbiorowej *Tracer Studies* (2001). Przegląd modeli jest zawarty także w innych pracach (Fayeh i in., 1998; Šimiňek i in., 2003).

### **3.3. Parametry skał i migracja w strefie saturacji**

Prędkość przepływu wody w strefie nasyconej, naturalna lub wymuszona pompowaniem, jest mierzona znacznikami z zastosowaniem metod jedno-, dwu- lub wielootworowych. Jak już wspomniano w rozdz. 3.1, pomiar prędkości przepływu może być wykorzystywany bezpośrednio lub do wyznaczania innych parametrów hydrogeologicznych, albo też razem ze współczynnikami dyspersji do prognozowania migracji zanieczyszczeń. Jednak ze względu na bardzo ograniczony zasięg przestrzenny wyznaczonych parametrów oraz zazwyczaj wysokie koszty, metody te stosuje się do różnego rodzaju badań o charakterze poznawczym oraz w badaniach

technicznych, np. do określania szczelności zapór wodnych i przecieków ze zbiorników lub w projektowaniu operacji mrozeniowych (np. w konstrukcji głębokich tuneli metra).

### 3.3.1. Metoda dwu- i wielootworowa w przepływie naturalnym

Najprostszy pomiar prędkości to tzw. metoda dwuotworowa pomiaru przepływu naturalnego. Zastosowana została po raz pierwszy przez Slichtera (1905) z użyciem CI<sup>-</sup> do określenia ruchu wody w dnie koryta rzecznego. Metoda ta była wielokrotnie stosowana i kilkakrotnie opisana w badaniach płytkich wód podziemnych oraz prędkości przepływów przez zapory ziemne. W przypadku niezbyt dobrze rozpoznanego kierunku przepływu należy stosować kilka otworów obserwacyjnych, co teoretycznie umożliwia, oprócz prędkości, również określenie kierunku przepływu oraz parametrów dyspersji podłużnej i poprzecznej (Hibsch i Kreft, 1979). Najczęściej jednak obserwuje się przepływ znacznika między dwoma otworami, w założeniu usytuowanymi na linii przepływu. W skałach porowych średnią prędkość przepływu wody ( $v_w$ ) przyjmuje się jako równą średniej prędkości przepływu znacznika ( $v_w = v_t = x/t_t$ ), wyznaczonej z odległości między otworami ( $x$ ) i średniego czasu przepływu znacznika ( $t_t$ ), znajdowanego z krzywej przejścia znacznika przez dopasowanie odpowiedniego rozwiązania równania migracji lub z użyciem wzoru (III.12), często stosowanego w badaniach terenowych (np. Zuber, 1971, 1974; Lenda i Zuber, 1970; Kreft i in., 1974). Zastosowanie znaczników sztucznych w badaniach stref uskokowych w skałach szczelinowych w kombinacji z badaniem wieku trytowe opisał Małoszewski i in. (1999).

Najnowsze zastosowania metody dwu- lub wielootworowej polegają na równoczesnej iniekcji znacznika zachowawczego i substancji będącej potencjalnym zanieczyszczeniem dla określenia parametrów migracyjnych i sorpcyjnych (np. Małoszewski i in., 2003; Martian i in. 2003; Sandrin i in., 2004; Mallén i in., 2005; Fischer i in. 2006).

### 3.3.2. Metoda dwuotworowa w przepływie wymuszonym

Zastosowanie znaczników w połączeniu z operacjami pompowania umożliwia skrócenie czasu pomiaru współczynnika dyspersji ( $\alpha_L$ ), dając dodatkowe możliwości interpretacyjne związane głównie z możliwością kontrolowania odzysku znacznika w przypadku obserwacji jego stężenia w otworze pompowym. W takim przypadku teoretyczny rozkład czasu znacznika w otworze pompowym można w dobrym przybliżeniu opisać wzorami (III.5) lub (III.9). Metoda ta początkowo służyła do wyróżniania uwarstwienia w skałach porowych oraz wyznaczania porowatości aktywnej (zazwyczaj równej porowatości szczelinowej) skał szczelinowych (Zuber, 1971, 1974; Kreft i in. 1974; Małoszewski i Zuber, 1985, 1993a; Małoszewski i in., 1978). Obec-

nie jest stosowana w badaniach związanych z problemami technicznymi do określania parametrów szczelin (np. Himmelsbach i in., 1998) oraz do badań parametrów sorpcyjnych potencjalnych polutantów zarówno w skałach porowych, jak i szczelinowych (np. Becker i in., 2003).

Bardziej skomplikowaną i trudniejszą do interpretacji jest odmiana metody dwuotworowej zwana dipolową, w której woda wypompowywana jest w sposób ciągły i równocześnie wtłaczana do otworu iniekcyjnego (np. Himmelsbach i in., 1998; Sanford i in., 2002).

### 3.3.3. Metody jednootworowe

#### 3.3.3.1. Kierunek przepływu wód

Jednootworowa metoda pomiaru kierunku przepływu polega na iniekcji odpowiednio dobranego izotopu promieniotwórczego na osi otworu na wybranej głębokości. Po pewnym czasie wprowadza się tzw. sondę kierunkową, w której detektor promieniowania jest osłonięty filtrem ołowiowym z bocznym okienkiem. W płytkich otworach (do ok. 20–30 m) można obracać sondę na sztywnym przewodzie, rejestrując kierunek z największą częstością zliczeń, wyznaczającą kierunek wypływu izotopu promieniotwórczego z otworu. W głębszych otworach stosowano sondy z żyroskopem. Metoda ta została jednak zaniechana jako mało wiarygodna, ze względu na często zdarzającą się sorpcję radioaktywnego znacznika na kierunkach niezgodnych z kierunkiem przepływu, a także ze względu na wspomniane w rozdz. 3.1 przepływy pionowe, zaburzające przepływy naturalne.

#### 3.3.3.2. Prędkość filtracji określana metodą punktowego rozcieńczenia

Jedną z najbardziej obiecujących i najczęściej stosowanych metod w latach 60. ubiegłego wieku była tzw. metoda punktowego rozcieńczenia (ang. *point dilution method*) (Halevy i in., 1967). Łatwo można wykazać, że znacznik równomiernie rozmieszany w kolumnie wody w otworze z początkowym stężeniem  $C(0)$  będzie ulegał rozcieńczeniu w czasie wskutek przepływu poziomego według następującej zależności:

$$\ln \frac{C(t)}{C(0)} = \frac{-4\alpha v_f}{\pi d} \quad (3.2)$$

gdzie  $d$  jest średnicą otworu,  $v_f$  jest prędkością filtracji, a  $\alpha$  jest współczynnikiem zaburzenia naturalnych linii przepływu obecnością otworu. W idealnym przypadku  $\alpha = 2$ , tzn. przepływ przez otwór jest dwa razy większy niż przez identyczny przekrój niezaburzonej skały.

Współczynnik  $\alpha$  zależy także od parametrów filtra i obsypki żwirowej, co zmniejsza dokładność pomiaru, nawet w razie możliwości oszacowania wartości tych para-

metrów. Głównym ograniczeniem metody są jednak przepływy pionowe w otworach (patrz rozdz. 3.1). Z tego względu metoda wymaga stosowania bardzo krótkich i pojedynczych filtrów (najwyżej 0,3 do 1,5 m), a w przypadku wielu filtrów jest konieczne zamykanie przestrzeni pomiarowej przez pakery, co nie zawsze daje gwarancję poprawnego pomiaru. Metoda ta jest rzadko stosowana i to tylko w zagadnieniach technicznych (np. wyznaczanie prędkości filtracji przez zapory ziemne).

### **3.3.3.3. Określanie parametrów skał z przepływów pionowych w otworach**

Pomiar prędkości przepływu pionowego wody w otworze wiertniczym umożliwia wyznaczenie miąższości warstwy i współczynnika filtracji. Rozwój bardzo czułych przepływomierzy mechanicznych i termicznych zastąpił jednak bardziej skomplikowane metody znacznikowe.

### **3.3.3.4. Wyznaczanie parametrów szczelin z profilu znacznika w otworze**

Jest to nowa metoda wypróbowana w dwóch otworach wywierconych w gnejsach do głębokości ok. 80 m (Brainerd i Robbins, 2004). Znacznik (uranina) jest iniekowany w sposób ciągły blisko dna otworu, a woda jest wypompowywana za pomocą pompy umieszczonej nieco poniżej zwierciadła wody. Po ustaleniu się równowagi stężeń w otworze mierzy się profil stężeń za pomocą próbnika stopniowo zapuszczanego na coraz to większe głębokości. Położenia szczelin są widoczne przez zmniejszenie się stężenia znacznika wskutek dopływu wody na danej głębokości, a z rozcieńczenia znacznika oblicza się wielkość dopływu wody z poszczególnych szczelin. Taki pomiar powtarza się jeszcze dwukrotnie dla mniejszych wydatków pompowania, co pozwala wyznaczyć ciśnienie hydrauliczne w szczelinie (szczelinach). Wydatki dopływów i ciśnienia w szczelinach służą do obliczenia przewodności hydraulicznych poszczególnych szczelin, a suma tych przewodności może być porównana z całkowitą przewodnością obliczoną w sposób konwencjonalny z próbnego pompowania.

### **3.3.3.5. Metody zatłaczania z pompowaniem**

Istnieje kilka odmian metody jednootworowej bazującej na zatłaczaniu i pompowaniu wody ze znacznikiem. Metoda ta została zapoczątkowana w Izraelu do kontrolowania sztucznego zasilania (Sternau i in. w: IAEA, 1967) i podobnie jak kilka innych metod znacznikowych jest ciągle „odkrywana” na nowo, często jednak w unowocześnionych wersjach. Istnieje kilka odmian tej metody do określania naturalnej prędkości przepływu (np. Borowczyk i in., 1967; Leap i Kaplan, 1988) lub do pomiaru parametrów sorpcyjnych (Haggerty i in., 1998; Schroth i in., 2001a, 2001b; Istok i in., 2001; Kim i in., 2004). Najbardziej obiecujące jest zastosowanie tej metody do rozpoznania możliwości systemu podziemnego do samooczyszczania się z różnych zanieczyszczeń przez oddziaływania mikrobiologiczne. Poniżej podano uproszczony i skrócony opis pracy Kima i in. (2004).

Najpierw zatłaczano wodę z rozpuszczonym w niej bromkiem (jako znacznikiem zachowawczym), propanem, tlenem, etylenem, propylenem i azotanem. Po zatłoczeniu pewnej ilości wody odwrócono kierunek przepływu do otworu przez wypompowanie dwukrotnie większej objętości wody. W tej fazie eksperymentu zachowawcze zachowanie się wykazały wszystkie wymienione substancje. Następnie zatłoczono wodę z propanem i tlenem i pozostawiono bez pompowania przez okres 25 dni, co miało na celu uaktywnienie działalności mikrobiologicznej. Ponownie potem zatłaczano i pompowano wodę z wymienionymi substancjami, stwierdzono całkowite zdegradowanie propanu i częściową degradację etylenu, co potwierdziło silne uaktywnienie się oddziaływań mikrobiologicznych.

### **3.4. Inne metody i zastosowania**

#### **3.4.1. Badania stref ochronnych ujęć wody**

W wielu krajach wymagany minimalny czas przepływu wody od potencjalnego ogniska zanieczyszczenia do ujęcia wody jest regulowany przepisami. Znaczniki sztuczne pozwalają mierzyć ten czas zarówno od wybranej strefy przypowierzchniowej (tzn. wliczając czas filtracji pionowej przez strefę aeracji), jak i w strefie nasyconej. W pierwszym przypadku znacznik iniekowany jest na powierzchni lub tuż pod powierzchnią gruntu, a w drugim przypadku – w istniejących piezometriach. Czas zmierzony dla wybranej odległości pomiaru pozwala na dokonanie oceny konieczności zmiany położenia ujęcia lub potencjalnego ogniska zanieczyszczeń. W ubiegłym wieku metoda ta była często stosowana w Niemczech i Austrii podczas zakładania nowych ujęć wody oraz wyborze miejsc dla składowisk komunalnych.

#### **3.4.2. Badania kanałów krasowych**

Badania połączeń ponorów z wywierzyškami oraz pomiar czasu przepływu przez kanały krasowe, z użyciem różnych znaczników sztucznych, zwłaszcza barwników fluorescencyjnych (rodamina B, fluoresceina, uranina, eozyna i inne), są powszechnie stosowane w krajach z dużymi obszarami krasowymi, jak kraje byłej Jugosławii, Austria, Niemcy, Szwajcaria i Francja (np. Gospodaric i Habič, 1976, 1977; Gospodaric i in., 1976; Morfis i Zojer, 1986; Transport Phenomena, 1992). Szczególnie ciekawe jest kombinowane zastosowanie barwników do badania przepływów w kanałach krasowych z oznaczeniami wieku trytowege w całym masywie (Małoszewski i in., 1992a, 1992b).

W Polsce eksperymenty tego typu były prowadzone w Tatrach w sposób jakościowy za pomocą obserwacji wizualnych (Dąbrowski, 1967a, 1967b; Dąbrowski i Rudnicki, 1967; Dąbrowski i Głazek, 1968) oraz fluorymetru filtrowego i interpretacji modelami matematycznymi (Rogalski, 1984, 1986).

Inne przykłady wykorzystania znaczników w badaniach krasu tatrzańskie można znaleźć w pracach Małeckiej i in. (1985), Małeckiej i Humnickiego (1989) oraz Małeckiej (1997). Szczegółowy opis badań połączeń krasowych w Masywie Śnieżnika w Sudetach znaleźć można natomiast w podsumowujących pracach Ciężkowskiego (1989) oraz Ciężkowskiego i in. (1996a). Badania barwnikowe, głównie z użyciem uraniny oznaczanej spektrofotometrycznie, pozwoliły na rozpoznanie wielu połączeń krasowych w rejonie Jaskini Niedźwiedziej w Kletnie. Także badania Masywu na obszarze około 300 km<sup>2</sup>, po obu stronach granicy państwa, wykazały istnienie przepływów pod działem wodnym zlewni Bałtyku i Morza Czarnego. Badania takie często wykazują przepływy pod morfologicznymi granicami zlewni.

Istnieje kilka programów komputerowych opracowanych specjalnie do interpretacji eksperymentów znacznikowych w kanałach krasowych (np. Werner, 1998; Field 2002 oraz kody Małoszewskiego – [maloszewski@gsf.de](mailto:maloszewski@gsf.de)), a angielska terminologia dotycząca hydrogeologii krasu zebrana została przez Fielda (1999).

### 3.4.3. Badania przepływów przez zapory

Istnieje wiele metod badania ucieczek wody ze zbiorników powierzchniowych, w tym przepływów przez zapory (Plata, 1972; IAEA, 1983, 1990). Wiele tego typu badań było także prowadzonych w Polsce. Na przykład metody jednootworowe wykazały bezpieczne prędkości przepływu przez zaporę ziemną w Myczkowcach (Lebecka i in., 1968). Różnymi metodami kilkakrotnie była badana zaporę ziemną na Wiśle we Włocławku w wyniku zaniepokojenia wywołanego pierwszymi badaniami przeprowadzonymi przez IBW PAN, które polegały na wrzuceniu kilku ton soli kuchennej do zbiornika i obserwacji zasolenia w licznych piezometrach zainstalowanych w zaporze, a także w wyciekach u podnóża zapory. Według tych badań, czas przepływu wody przez zaporę wynosił kilkanaście godzin. W 1976 r. podobne pomiary przeprowadzono przez zespół z AGH za pomocą <sup>131</sup>I, które nie potwierdziły wcześniejszych prędkości, gdyż przez kilka dni nie stwierdzono pojawienia się znacznika w wyciekach (Zuber i in., 1976). Równocześnie przeprowadzono pomiary prędkości filtracji metodą jednootworową (rozdz. 3.3.3.2), która wykazała bezpieczne prędkości przepływu, zgodne z oszacowaniami wynikającymi z przepuszczalności materiału zapory. W 1980 r. wykonano następne badania, stosując uraninę zainiektowaną wzdłuż całej zapory poprzez cienkie rurki umieszczone w dylatacjach istniejących między płytami betonowymi po stronie wysokiej wody. Znacznik pojawił się we wszystkich wyciekach zgodnie z oczekiwaniami dopiero po paru miesiącach (Zuber i in., 1980). Równocześnie wykonano pomiary filtracji przez dno zbiornika, stosując specjalny przyrząd (Zuber, 1970), który był instalowany przez pletwonurków w dnie zbiornika przy zaporze. Również ten pomiar nie wykazał dużych prędkości filtracji, które mogłyby zagrażać zaporze wskutek sufozji.

Uraninę zastosowano również do zbadania części zapory ziemnej na Warcie w Poraju. Wykazano, wbrew wcześniejszym podejrzaniom, że badanej części zapory nie grozi rozmycie wskutek sufozji, gdyż prędkości przepływu są zgodne z przepuszczalnością materiału zapory (Zuber, 1981).

Podobne badania wykonane wcześniej na stopniu wodnym na Wiśle w Łączanach wykazały, że wymywanie piasku pod płytami betonowymi poniżej jazu nie jest wynikiem zbyt szybkiego przepływu wody pod zaporą, lecz wynikiem wymywania spowodowanego przez wodę przepływającą gwałtownie nad płytami przy otwartych spustach (Dziurzyńska i in., 1971).

#### 3.4.4. Badania dopływów do kopalń

Niepowodzeniem zakończyła się większość znanych prób identyfikacji dopływów wód do kopalń z zastosowaniem znaczników sztucznych. Niepowodzenia te wynikały z błędnych koncepcji badań lub zbyt małych ilości znacznika i zbyt krótkiego czasu obserwacji. Znacznik przeważnie jest iniekowany do dużego systemu podziemnego, z którego istnieje tylko mały dopływ do kopalni. Dobranie odpowiedniej masy (aktywności) znacznika i czasu obserwacji jest trudne lub nawet niemożliwe z przyczyn technicznych i ekonomicznych. Poniżej przedstawiono kilka wybranych przykładów z badań przeprowadzonych w Polsce.

Przykładem nieudanych badań były iniekcje 10 mCi  $^{60}\text{Co}$  w postaci  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  a następnie 0,6 kg uraniny do otworu  $\text{N}_1$  w kopalni soli w Wapnie, (Zuber i in., 1979). Pierwszy z tych znaczników nie pojawił się w wyciekach kopalnianych w ciągu 13 miesięcy obserwacji. Nie był to jednak zbyt dobry znacznik ze względu na duże promieniowanie tła gamma, wynikające z dużej zawartości potasu w badanych solankach (naturalny izotop  $^{40}\text{K}$  jest promieniotwórczy). Drugi zastosowany znacznik, mimo wykrywalności zapewniającej równomierne zaznaczenie  $2 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  solanki, nie pojawił się w okresie 8. miesięcy obserwacji, przerwanych katastrofalnym zalaniem kopalni. Badania te były wymuszone przez władze górnicze, które podejrzewały, że otwór  $\text{N}_1$  doprowadza wodę do kopalni, chociaż zaprzeczały temu rezultaty badań znaczników środowiskowych.

Podobnie negatywny rezultat dała próba określenia czasu dopływu od otworu iniekcyjnego na przedpolu Kopalni Soli w Wieliczce do wycieku w komorze F-II, przeprowadzona za pomocą radioaktywnego  $^{131}\text{I}$  (Sprawozdanie, 1974). W świetle tego eksperymentu można było uznać za bezcelowe późniejsze wtłoczenie olbrzymich ilości cementu, mające na celu zatrzymanie lub zmniejszenie wielkości dopływu.

Kilkakrotnie stosowano uraninę do badania prędkości wody dopływającej do katastrofalnego wycieku w poprzeczni Mina Kopalni Soli Wieliczka. Rezultaty tych badań zostały szczegółowo opisane przez d'Obyrna i in. (1995). Według tego opisu wszystkie trzy serie pomiarów zostały przeprowadzone w okresach stosunkowo stałego dopływu wynoszącego ok.  $0,2 \text{ m}^3/\text{min}$ . Pierwsza seria dała średnie prędko-

ści 5–8 cm/s i 0,3–0,6 cm/s przy zdecydowanie zbyt dużej przebitce wodnej w otworze iniekcyjnym (Nowicki, 1992). Druga seria przy znacznie mniejszej przebitce dała średnie prędkości  $(1-2) \cdot 10^{-3}$  cm/s, a trzecia seria bez przebitki dała prędkości ok.  $2 \cdot 10^{-4}$  cm/s. W czasie trzeciej serii w jednym z otworów iniekcyjnych mierzono spadek stężenia uraniny (jednootworowy pomiar prędkości filtracji), otrzymując  $v_f$  wynoszące ok.  $8 \cdot 10^{-7}$  cm/s. Widoczne zależności czasu przepływu od zmiennych i niekontrolowanych warunków eksperymentu wykazują małą przydatność metod znacznikowych w takich przypadkach.

Powodzeniem zakończyły się badania znacznikowe za pomocą uraniny przeprowadzone w celu potwierdzenia istnienia połączenia między wodą gromadzącą się na tzw. tarasie wodnym na poz. I w Kopalni Soli Wieliczka a głębiej położonymi wyciekami (Zuber i in., 1992).

Dokładne pomiary różnicowe wydatków przepływu dwóch strumieni w Nowej Rudzie wykazały, że z jednego z tych strumieni ucieka woda do kopalni węgla kamiennego (Kreft i Zuber, 1972). Jednak metoda ta nie nadaje się do praktycznego użytku w obecnych warunkach znacznego ograniczenia stosowania sztucznych izotopów promieniotwórczych.

## 4. Planowanie badań znacznikowych i prace terenowe

Zastosowanie metod znacznikowych w hydrogeologii jest w dużej mierze uwarunkowane jakością danych pomiarowych dostępnych w postaci mierzonych stosunków izotopów trwałych, stężeń substancji śladowych użytych jako znaczniki lub stężeń (aktywności) izotopów promieniotwórczych w badanych systemach wód podziemnych. Na jakość danych znacznikowych ma wpływ nie tylko jakość samego procesu pomiarowego. Równie ważną rolę odgrywa dobór punktów pomiarowych, jak i sam proces pobierania, transportu i przechowywania próbek.

W rozdziale omówiono podstawowe informacje dotyczące strategii doboru punktów pomiarowych, częstotliwości i techniki próbkowania, zalecanych pojemników itp., tylko dla najczęściej stosowanych znaczników (izotopy trwałe wody, tryt, stosunki izotopowe  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  oraz  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ , gazy szlachetne,  $\text{SF}_6$  i freony). Informacje metodyczne dotyczące poboru próbek wód podziemnych do analizy składu chemicznego nie będą tutaj szczegółowo dyskutowane. Można je znaleźć w polskich opracowaniach monograficznych (A. Macioszczyk, 1987; Namieśnik i in., 1995; Szczepańska i Kmiecik, 1998; Witczak i Adamczyk, 1994, 1995). Należy podkreślić, iż metody znacznikowe nie powinny być stosowane niezależnie od innych badań, zwłaszcza badań fizykochemicznych wody.

### 4.1. Planowanie badań znacznikowych

Wybór typu znacznika lub znaczników wykorzystywanych w danym projekcie powinien być podyktowany przede wszystkim potencjalną przydatnością do rozwiązania określonego problemu. Wstępne informacje umożliwiające dokonanie odpowiedniego wyboru są zawarte w rozdz. 1, a bardziej szczegółowe w rozdz. 2 i Aneksie I. Wskazane jest skonsultowanie się ze specjalistami, którzy mają wcześniejsze doświadczenie w stosowaniu metod znaczników środowiskowych, zwłaszcza w rejonie planowanych badań. W przypadku głębokich wód silnie zmineralizowanych, zazwyczaj wystarcza zmierzenie wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ . W przypadku wód pierwszego hory-

zontu wodonośnego zazwyczaj mamy do czynienia z wodami całkowicie lub częściowo współczesnymi (tzn. o dominującym zasilaniu po 1952 r.) i wtedy najbardziej przydatne są badania trytu (ewentualnie także SF<sub>6</sub> i freonów) oraz <sup>14</sup>C (razem z <sup>δ</sup><sup>13</sup>C). Skład izotopowy wody (<sup>δ</sup><sup>18</sup>O i <sup>δ</sup><sup>2</sup>H) powinien być mierzony zwłaszcza wtedy, gdy zachodzi możliwość infiltracji z wód powierzchniowych lub domieszki starszych wód ascendujących do systemu wód współczesnych.

Wody pochodzenia meteorycznego starsze niż wody współczesne powinny mieć określany skład izotopowy i zawartość <sup>14</sup>C (pomocniczo <sup>δ</sup><sup>13</sup>C i tryt). Bardzo wskazane jest wdrożenie pomiarów nadmiaru stężenia <sup>4</sup>He w wodzie (lub stężenia przynajmniej całkowitego rozpuszczonego helu), jako metody pozwalającej określać względny wiek wód w bardzo szerokim zakresie (do kilku milionów lat).

Planowany zakres badań znacznikowych powinien być wynikiem szczegółowej analizy uwzględniającej następujące elementy:

- wybór znaczników najbardziej odpowiednich dla rozwiązywanego problemu,
- oczekiwana charakterystyka znacznikowa wód zasilających badany system,
- charakter i dostępność potencjalnych punktów poboru próbek wody do analizy znacznikowej i fizykochemicznej,
- liczba planowanych kampanii opróbowania (częstotliwość poboru próbek),
- udział kosztów analizy znacznikowej w ogólnych kosztach projektu.

Oczywiście przed rozpoczęciem planowania badań należy dokonać rozpoznania czy i jakie badania znacznikowe były już wykonane w danym systemie lub w jego pobliżu. Należy też rozpoznać czy badany system może być zasilany przez wody powierzchniowe lub dalekiego zasięgu (np. z obszaru górskiego).

Planowanie liczby miejsc poboru próbek wody jest nierozłącznie związane z liczbą istniejących miejsc poboru i ewentualnie planowanych nowych odwiertów. W przypadku dostępnej znacznej liczby miejsc poboru, przy ograniczonych środkach wykonawczych, należy bardzo starannie wyselekcjonować miejsca poboru w celu uzyskania możliwie jak najlepszej reprezentatywności.

Liczba niezbędnych kampanii opróbowania przedkładana na częstotliwość poboru próbek zależy od wieku badanych wód, który zwykle nie jest wcześniej znany. Ogólnie można stwierdzić, że wody współczesne najlepiej zostają zbadane, jeżeli istnieje możliwość kilkukrotnego opróbowania znaczników o zmiennych stężeniach wejściowych (głównie dotyczy to trytu, SF<sub>6</sub> i freonów). Wody starsze zazwyczaj mogą być opróbowane jednokrotnie, ale należy mieć na uwadze możliwość zmiany wieku wody w danym ujęciu wskutek intensywnej eksploatacji, powodującej zmiany prędkości i nawet kierunku napływu wód do badanego ujęcia (np. Zuber i in., 2004, 2005a).

Istnieją dwie szkoły badania wieku wód współczesnych i wód zawierających domieszkę wód współczesnych. Wielu autorów stara się zmierzyć jednokrotnie (lub dwukrotnie w małym odstępie czasu, tzn. do jednego roku) jak najwięcej znaczników w możliwie dużej liczbie miejsc poboru. Są to jednak badania kosz-

towne i nie dające jednoznacznej odpowiedzi co do wieku wód. Druga szkoła, preferowana w Polsce (rozd. 2.1.2), polega na uznaniu trytu za ciągle jeszcze najlepszy znacznik w badaniach wieku wód młodych i zalecaniu przeprowadzenia przynajmniej kilku opróbowań w możliwie długim okresie badań, co niestety często jest sprzeczne z terminowością wykonywania dokumentacji hydrogeologicznej.

W polskich warunkach liczba punktów poboru próbek do analizy znacznikowej jest zwykle kompromisem między liczbą dostępnych punktów (otworów, studni, źródeł itp.) i wysokością funduszy na badania, którymi dysponuje użytkownik. Dlatego dobór punktów do badań znacznikowych powinien być szczególnie troskliwie prowadzony, z uwzględnieniem całej dostępnej informacji o systemie (np. położenie obszaru zasilania i przypuszczalne główne kierunki spływu wód, wyniki analiz chemicznych itp.).

Jeżeli w chwili podejmowania badań znacznikowych wiedza o danym systemie wód podziemnych jest znikoma, powinny się one rozpocząć rekonesansem, mającym na celu ogólne scharakteryzowanie systemu pod względem znacznikowym. Wynik takiego rekonesansu powinien stanowić podstawę do opracowania zakresu właściwych badań znacznikowych.

## 4.2. Pobieranie próbek wody do badań znacznikowych

Podstawowe informacje dotyczące technicznych warunków pobierania próbek wód podziemnych do analizy znacznikowej, dla najczęściej stosowanych znaczników, zebrano w tabeli 4.1. Zaleca się, aby użytkownik przed przystąpieniem do badań izotopowych, zarówno tych wykonywanych rutynowo, jak i badań specjalistycznych, każdorazowo kontaktował się z laboratorium, które będzie wykonywało analizy znacznikowe w celu ustalenia wszystkich szczegółów technicznych dotyczących procedury próbkowania. W przypadku odwiertów nie eksploatowanych w sposób ciągły, istotne jest, aby otwory te były pompowane przez dostatecznie długi czas przed pobraniem próbek wody.

Próbki wody do analizy znacznikowej powinny być pobierane do szczelnych pojemników. Ma to szczególne znaczenie w przypadku izotopów trwałych wody. Należy pamiętać, że zmiana masy próbki o jeden procent w wyniku parowania przez nieszczelne zamknięcia powoduje zmianę składu izotopowego tlenu o ok. 0,3‰ (Różański i Rzepka, 1991). W przypadku radiowęгла nieszczelne zamknięcia pojemników mogą powodować wymianę dwutlenku węgla z atmosferą i w konsekwencji zmianę zawartości  $^{14}\text{C}$  w mierzonych próbach. Wykorzystanie znaczników gazowych (gazy szlachetne,  $\text{SF}_6$ , freony) wymaga specjalnej procedury próbkowania i specjalnych pojemników, eliminujących kontakt analizowanej wody z atmosferą w czasie pobierania i przechowywania próbek. W przypadku pobierania próbek wody do analizy

trytu należy zwrócić uwagę, aby osoby wykonujące próbkowanie nie miały zegarków z fosforyzującymi tarczami, gdyż do produkcji takich tarcz wykorzystywane są stosunkowo duże aktywności trytu, który wydzielając się z nich, może spowodować kontaminację próbki.

Tabela 4.1. Podstawowe informacje dotyczące poboru próbek wód do analizy znacznikowej

Znacznik	Objętość próbki, materiał pojemnika	Istotne elementy procedury próbkowania
$^2\text{H}$ , $^{18}\text{O}$	10–20 ml dobrej jakości plastik, szkło	<ul style="list-style-type: none"> <li>• szczelne zamknięcie pojemników</li> </ul>
$^3\text{H}$	500–1000 ml dobrej jakości plastik, szkło	<ul style="list-style-type: none"> <li>• brak kontaktu pobieranej wody z atmosferą,</li> <li>• unikanie noszenia zegarków z fosforyzującymi tarczami w trakcie próbkowania</li> </ul>
$^{14}\text{C}$ – metoda konwencjonalna	40–50 l <sup>a)</sup> dobrej jakości plastik	<ul style="list-style-type: none"> <li>• brak kontaktu pobieranej wody z atmosferą,</li> <li>• szczelne zamknięcia pojemników</li> </ul>
$^{14}\text{C}$ – AMS	500–1000 ml dobrej jakości plastik, szkło	<ul style="list-style-type: none"> <li>• brak kontaktu pobieranej wody z atmosferą,</li> <li>• szczelne zamknięcia pojemników</li> </ul>
$\text{SF}_6$ , freony	ok. 1000 ml, specjalne pojemniki szklane lub metalowe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• brak kontaktu pobieranej wody z atmosferą,</li> <li>• specjalna procedura próbkowania eliminująca odgazowanie wody w trakcie próbkowania</li> </ul>
Gazy szlachetne ( $^3\text{He}$ , $^4\text{He}$ , Ar, Kr, Xe)	do ok. 50 ml w przypadku spektrometrii i 2–3 l dla chromatografii gazowej, specjalne pojemniki szklane lub metalowe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• brak kontaktu pobieranej wody z atmosferą</li> <li>• specjalna procedura próbkowania eliminująca odgazowanie wody w trakcie próbkowania</li> </ul>
$^{34}\text{S}$ , $^{18}\text{O}$ w rozp. siarczanach	500–1000 ml dobrej jakości plastik lub szkło	<ul style="list-style-type: none"> <li>• przedmuchiwanie azotem w przypadku obecności <math>\text{H}_2\text{S}</math></li> </ul>
$^{15}\text{N}$ , $^{18}\text{O}$ w rozp. azotanach	5–15 l zależnie od stężenia <sup>b)</sup> $\text{NO}_3^-$ , dobrej jakości plastik	<ul style="list-style-type: none"> <li>• szczelne zamknięcia pojemników</li> </ul>

a) Stosuje się dwie metody pobierania próbek: (i) strącanie w warunkach polowych  $\text{SrCO}_3$  lub  $\text{BaCO}_3$  i transport osadu do laboratorium (ok. 1 l), gdzie następuje jego rozkład do  $\text{CO}_2$  i dalsze etapy analizy, (ii) transport do laboratorium pojemników z wodą i wydzielenie z niej  $\text{CO}_2$  poprzez zakwaszenie;

b) Objętość próbki wody może być znacznie zredukowana (do 50–100 ml) w przypadku zastosowania metody denitryfikacyjnej (p. Aneks IV.6).

## 5. Laboratoria krajowe wykonujące analizy znaczników środowiskowych

Analizy znaczników środowiskowych na potrzeby hydrogeologii są wykonywane w kraju w kilku ośrodkach. Z uwagi na złożoność metod analitycznych i ograniczony dostęp do nowoczesnej aparatury, żaden ośrodek w kraju nie dysponuje kompletnym zestawem metod analitycznych dla znaczników omawianych w niniejszym poradniku. W tabeli 5.1 podano listę laboratoriów i typy oferowanych analiz znacznikowych, ich adresy pocztowe, numery telefonów oraz adresy internetowe.

Tabela 5.1. Laboratoria krajowe wykonujące analizy znacznikowe na potrzeby hydrogeologii

Adres laboratorium	Wykonywane analizy	Adres strony internetowej, tel., fax
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Zakład Fizyki Środowiska, al. Mickiewicza 30 30-059 Kraków	$\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w $\text{H}_2\text{O}$ ; tryt w $\text{H}_2\text{O}$ ; $^{14}\text{C}$ i $\delta^{13}\text{C}$ w węglanach w $\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{U}$ i $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w $\text{H}_2\text{O}$ ; $^{222}\text{Rn}$ , $^{226}\text{Ra}$ i $^{228}\text{Ra}$ w $\text{H}_2\text{O}$ ; $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w azotanach	<a href="http://www.ftj.agh.edu.pl/zfs/oferta.html">http://www.ftj.agh.edu.pl/zfs/oferta.html</a> tel: (012) 6172986, 6172979, 6341996, fax: (012) 6340010
Instytut Fizyki Jądrowej PAN Zakład Fizyki Środowiska i Transportu Promieniowania, Laboratorium Fizyki Środowiska, ul. Radzikowskiego 152 31-342 Kraków	freony i $\text{SF}_6$ w $\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{He}$ , $\text{Ne}$ , $\text{Ar}$ i $\text{N}_2$ w $\text{H}_2\text{O}$	<a href="http://www.ifj.edu.pl/Dept6/Lep/">http://www.ifj.edu.pl/Dept6/Lep/</a> tel: (012) 6628345 fax: 012) 6228458
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Instytut Fizyki, Zakład Spektrometrii Mas, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin	$\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ siarczanów w $\text{H}_2\text{O}$ ; $\delta^{34}\text{S}$ siarki siarczkowej; $\delta^{18}\text{O}$ w $\text{H}_2\text{O}$	<a href="http://mfi.umcs.lublin.pl/?id=10">http://mfi.umcs.lublin.pl/?id=10</a> tel: (081) 5376275 fax: (081) 5376191
Uniwersytet Wrocławski, Instytut Nauk Geologicznych, Zakład Geologii Stosowanej, Pracownia Geologii Izotopowej i Geoekologii, ul. Cybulskiego 30 50-205 Wrocław	$\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w $\text{H}_2\text{O}$ ; $\delta^{13}\text{C}$ węglanów w $\text{H}_2\text{O}$ ; $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ siarczanów w $\text{H}_2\text{O}$ ; $\delta^{34}\text{S}$ siarki siarczkowej	<a href="http://www.ing.uni.wroc.pl/~isotope">http://www.ing.uni.wroc.pl/~isotope</a> tel: (071) 3759202, 3759236 fax: (071) 3759371

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Laboratorium Spektrometrii Mas, ul. Dorodna 16 03-195 Warszawa	$\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w $\text{H}_2\text{O}$ ; tryt w $\text{H}_2\text{O}$ ; $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ siarczanów w $\text{H}_2\text{O}$ ; $\delta^{34}\text{S}$ siarki siarczkowej	<a href="http://www.ichtj.waw.pl/">http://www.ichtj.waw.pl/</a> tel: (022) 8110916 fax: (022/ 8111532)
Instytut Nauk Geologicznych PAN Zespół Laboratoriów ul. Twarda 51/55 00-818 Warszawa	$\delta^{13}\text{C}$ węglanów w $\text{H}_2\text{O}$ ; $\delta^{34}\text{S}$ siarczanów w $\text{H}_2\text{O}$ ; U i $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w $\text{H}_2\text{O}$ ; $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w $\text{H}_2\text{O}$	<a href="http://www.ing.pan.pl/ind2_lab.htm">http://www.ing.pan.pl/ind2_lab.htm</a> tel: (022) 6978712 fax: (022) 620622
Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej, ul. Sobieskiego 18/19 80-952 Gdańsk	U i $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w $\text{H}_2\text{O}$	<a href="http://www.chem.univ.gda.pl/kchan/">http://www.chem.univ.gda.pl/kchan/</a> tel: (058) 3450338, 3450416, 3450417 fax: (058) 3410357

Tabela 5.2. Orientacyjne koszty analizy znacznikowej (wg cen z połowy 2006 r.)

Lp.	Typ analizy	Koszty netto za jedną próbkę
1	Stosunki izotopów trwałych w wodzie ( $\delta^2\text{H}$ , $\delta^{18}\text{O}$ ): (a) wody niskozmineralizowane (b) solanki	250–350 zł za parę izotopów 400–500 zł za parę izotopów
2	Stężenie trytu w wodzie: (a) pomiar wprost (b) pomiar ze wzbogaceniem elektrolitycznym	100–150 zł 500–600 zł
3	Zawartość radiowęglu i $\delta^{13}\text{C}$ rozpuszczonych węglanów	1000–1400 zł za parę izotopów
4	Skład izotopowy rozpuszczonych siarczanów ( $\delta^{34}\text{S}$ , $\delta^{18}\text{O}$ )	500–700 zł za parę izotopów
5	Skład izotopowy ( $\delta^{34}\text{S}$ ) siarki siarczkowej w wodzie	400–500 zł
6	Skład izotopowy rozpuszczonych azotanów ( $\delta^{15}\text{N}$ , $\delta^{18}\text{O}$ )	600–800 zł za parę izotopów
7	Zawartość U i stosunek $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w wodzie	600–800 zł
8	Zawartość $^{226}\text{Ra}$ i $^{228}\text{Ra}$ w wodzie	500–600 zł za parę izotopów
9	Zawartość $^{222}\text{Rn}$ w wodzie	100–150 zł
10	Zawartość freonów i $\text{SF}_6$ w wodzie	600–800 zł
11	Stężenie gazów szlachetnych w wodzie (He, Ne, Ar)	400–600 zł
12	Stężenie $\text{N}_2$ w wodzie	150–200 zł

Mimo ciągłego rozwoju i doskonalenia metod analitycznych znaczników środowiskowych, analizy takie wykonywane są tylko przez wyspecjalizowane laboratoria. Koszty analizy znacznikowej są zwykle dość wysokie. Laboratoria często uzależniają koszt pojedynczej analizy od liczby analizowanych próbek wykonania opróbowania przez zleceniodawcę, stopnia zaangażowania w interpretację wyników pomiarów znacznikowych itp. Dlatego potencjalny użytkownik metod znacznikowych powinien skontaktować się z odpowiednim laboratorium analitycznym już na etapie planowania badań. Umożliwi to odpowiednie przygotowanie badań znacznikowych i racjonalizację kosztów. W tabeli 5.2 podane są orientacyjne przedziały kosztów netto analiz znacznikowych dla najbardziej popularnych znaczników, których analizy mogą być

wykonane w laboratoriach krajowych (tab. 5.1). Należy jednak podkreślić, iż koszty te mają jedynie orientacyjny charakter. Faktyczne koszty powinny być każdorazowo negocjowane z laboratorium wykonującym analizy. W świetle aktualnych przepisów prawa podatkowego do podanych kosztów należy doliczyć 22% VAT.

Możliwość uzyskania bezpłatnego wykonania analizy znaczników istnieje także w ramach różnego typu współpracy naukowej, jeżeli badany obiekt jest ciekawy pod względem naukowym. W taki sposób były wykonane w laboratoriach zagranicznych pierwsze analizy znaczników środowiskowych (Dowgiałło i Tongiorgi, 1972; Dowgiałło, 1973; Rózkowski i Przewłocki, 1974), a później analizy  $^{36}\text{Cl}$  (Dowgiałło i in.; 1988a, 1988b, 1990, 1991) oraz gazów szlachetnych (np. Ciężkowski i in., 1992; Zuber i in., 1995, 1997a, 1997b, 2001b, 2004, 2005b).

## **6. Metody znacznikowe w dokumentacjach hydrogeologicznych**

Metody znacznikowe, w tym metody izotopowe, pozwalają na uzyskanie wielu informacji o wodach podziemnych i o warstwach wodonośnych, które są przydatne w dokumentowaniu zasobów wód i określaniu warunków hydrogeologicznych. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 3 października 2005 r. w sprawie szczególnych wymagań, jakim powinny odpowiadać dokumentacje hydrogeologiczne i geologiczno-inżynierskie (Dz. U. Nr 201, poz. 1673) zawiera spis kilku zagadnień i problemów, w których rozwiązaniu mogą być pomocne metody znacznikowe.

W tabeli 6.1 podano zestawienie zagadnień wymaganych przez różne rodzaje dokumentacji, które mogą być rozwiązywane za pomocą metod znacznikowych. Podstawy teoretyczne tych metod oraz ich możliwości przedstawione są w Aneksie I, a przykłady ich wykorzystania w rozdz. 1 i 2. Z podanej tabeli wynika, że najwięcej możliwości zastosowania dają badania trwałych izotopów tlenu i wodoru w wodach, a także trytu. Coraz większe znaczenie uzyskują ostatnio także gazy szlachetne, a w bliskiej przyszłości  $SF_6$  i freony, jako uzupełniające lub zastępujące zanikający tryt pochodzący z wybuchów termojądrowych. Należy mieć nadzieję, że w zależności od potrzeb wszystkie lub wybrane metody znacznikowe wymienione w tabeli 6.1 będą wykorzystane w projektowaniu zalecanego w dokumentacjach monitoringu wód podziemnych, gdyż częstotliwość pobierania próbek do monitoringu jakości wód podziemnych powinna być ustalana na podstawie informacji o wieku badanych wód. Ogólnie wody młode muszą być kontrolowane częściej, a wody stare i bardzo stare (o wieku rzędu tysiąca lat) nie wymagają częstego pobierania próbek.

Tabela 6.1. Elementy wymagań różnych dokumentacji (wg rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie szczegółowych wymagań, jakim powinny odpowiadać dokumentacje ..., Dz. U. z 2005 r. Nr 201, poz. 1673), które mogą być rozwiązywane z wykorzystaniem metod znacznikowych

Określenie:	Dokumentacje											Zalecane główne metody
	hydrogeologiczne					określające warunki hydrogeologiczne						
	zasoby dysp. § 5.1.	zasoby eksploatacyjne			wydobywanie kopalin § 9.1	wfiltracja wód do górotw. § 10.1	odwod. budowlane § 11.1	inwest. zaniecz. wody § 12.1	składow. odpad. w górotw. § 13.1	obszary ochronne § 14.1.		
		ujęcia § 6.1.	źródła § 7.1.	wód lecz. § 8.1.								
Obszarów zasilania	+	+	+						+			$^{18}\text{O}$ , $^2\text{H}$ , gazy szlachetne
Kierunków przepływu wód					+							znaczniki sztuczne
Prędkości przepływu wód												$^3\text{H}$ , $^{14}\text{C}$ , znaczniki sztuczne
Genezy wód												$^{18}\text{O}$ , $^2\text{H}$
Trwałości lub zmian jakości wód	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	$^3\text{H}$ , $^{18}\text{O}$ , $^2\text{H}$ , $\text{SF}_6$ , freony, $^{15}\text{N}$
Czynników kształtujących jakość wód												$^{34}\text{S}$ i $^{18}\text{O}$ w $\text{SO}_4^{2-}$ , $^{15}\text{N}$ i $^{18}\text{O}$ w $\text{NO}_3^-$ , $^{222}\text{Rn}$
Parametrów hydrogeologicznych utworów wodonośnych										+		$^3\text{H}$ , $^{14}\text{C}$
Związków wód podziemnych z wodami powierzchniowymi	+									+		$^{18}\text{O}$ , $^2\text{H}$ , $^{222}\text{Rn}$ , $^{226}\text{Ra}$ , znaczniki sztuczne
Związków pomiędzy różnymi wodami podziemnymi	+									+		$^3\text{H}$ , $^{14}\text{C}$ , $^{18}\text{O}$ , $^2\text{H}$ , $^4\text{He}$ , $\text{SF}_6$ , freony, $^{85}\text{Kr}$ , $^{15}\text{N}$ , $^{222}\text{Rn}$
Czasu i/lub zasięgu migracji zanieczyszczeń											+	$^3\text{H}$ , $^{18}\text{O}$ , $^2\text{H}$ , $\text{SF}_6$ , freony, $^{85}\text{Kr}$ , znaczniki sztuczne

## Literatura

- Abbasi F., Feyen J., van Genuchten M.Th., 2004 – *Two-dimensional simulation of water flow and solute transport below furrows: model calibration and validation*. J. Hydrol., 290, 63–79.
- Adamczyk A.F., Witczak S., 1985 – *Warunki migracji chromu w utworach żwirowo-piaszczystych na przykładzie tarasu rzeki Ropy*. (w) *Aktualne problemy hydrogeologii*, Wyd. AGH, Kraków, 443–452.
- Adar E.M., 1996 – *Quantitative evaluation of flow systems, groundwater recharge and transmissivities using environmental tracers*. (w) *Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrogeology*, IAEA, IAEA-TECDOC-910, 113–154.
- Adar E.M., Kuells C., 2002 – *MCM<sub>sf</sub>–Mixing-cell model for a steady flow MIG–Mixing-cell input generator: A short manual for installation and operation of MCM<sub>sf</sub> using the MIG–mixing-cell input generator*. (w) *Use of Isotopes for Analyses of Flow and Transport Dynamics in Groundwater Systems*, CD-ROM, IAEA-UIAGS/CD 02-00131, IAEA, Vienna.
- Aeschbach-Hertig W., Schlosser P., Stute M., Simpson H.J., Ludin A., Clark J.F., 1998 –  $^3\text{H}^3\text{He}$  study of ground water flow in a fractured bedrock aquifer. Ground Water, 36(4), 661–670.
- Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Beyerle U., Kipfer K., 1999 – *Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters*. Water Resour. Res., 35, 2779–2792.
- 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.
- Aeschbach-Hertig W., Stute M., Clark J., Reuter R., Schlosser P., 2002 – *A paleotemperature record derived from noble gases in groundwater of the Aquia Aquifer (Maryland, USA)*, Geochim. Cosmochim. Acta, 66, 797–817.
- Aggarwal P.K., Gat J.R., Froehlich K.F.O. (red.), 2005 – *Isotopes in the Water Cycle*, Springer, Dordrecht.
- Airey P.L., Calf G.E., Campbell B.L., Hartley P.E., Roma D., Habermehl M.A., 1979 – *Aspects of the isotope hydrology of the Great Artesian Basin, Australia*. (w) *Isotope Hydrology*, 1978, Vol. I. IAEA, Vienna, 205–219.
- Alley W.M., Healy R.W., La Baugh J.W., Reilly T.E., 2002 – *Flow and storage in groundwater systems*. Science 296, 1985–1990.
- Allison G.H., Hughes, 1975 – *The use of environmental tritium to estimate recharge to a South-Australian aquifer*. J. Hydrol., 26, 245–254.
- Alyamani M.S., 2001 – *Isotopic composition of rainfall and ground-water recharge in the western province of Saudi Arabia*. J. of Arid Environments, 49(4), 751–760.
- Amberger A., Schmidt H.L., 1987 – *Natürliche Isotopengehalte von Nitrat als Indikatoren für dessen Herkunft*. Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 2699–2705.
- Amin I.F., Campana M.E., 1996 – *A general lumped parameter model for the interpretation of tracer data and transit time calculations in hydrologic systems*. J. Hydrol., 179, 1–21.
- Anderson L.J., Sevel T., 1974 – *Six years' environmental profiles in the unsaturated and saturated zones, Grøn-høj, Denmark*. (w) *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, 1974. IAEA, Vienna, Vol. I, 3–20.

- Andrews J.N., Lee D.J., 1979 – *Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and paleoclimatic trends*. J. Hydrol., 41, 233–252.
- 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.
- Andrews J.N., Fontes J. Ch., 1993 – *Comment on “Chlorine 36 dating of very old groundwater, 3, further results on the Great Artesian basin Australia by T. Torgersen et al.”* Water Resour. Res. 29, 1871–1874.
- Appelo C.A.J., Postma D., 1999 – *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Balkema, Rotterdam.
- Aravena R., Robertson W.D., 1998 – *Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in groundwater: case study of nitrate from a large-flux septic system plume*. Ground Water, 36, 975–982.
- Ballentine C.J., Burnard P.G., 2002 – *Production release and transport of noble gases in the continental crust*. (w) *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry* (red.: Porcelli D., Ballentine C.J., Wieler R.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47, Mineralogical Society of America, Washington DC, 481–538.
- Ballentine C.J., Burgess R., Marty R., 2002 – *Tracing fluid origin, transport and interaction in the crust*. (w) *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry* (red.: Porcelli D., Ballentine C.J., Wieler R.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47, Mineralogical Society of America, Washington DC, 539–614.
- Barker J.A., Foster S.S.D., 1981 – *A diffusion model for solute movement in fissured porous rock*. Q. J. Eng. Geol., 14, 17–24.
- Barmen G., 1994 – *Calibration and verification of a regional groundwater flow model by comparing simulated and measured environmental isotope concentrations. Mathematical models and their applications to isotope studies in groundwater hydrology*. IAEA-TECDOC-777, IAEA, Vienna, 179–207.
- Bartarya S. K., Bhattacharya S.K., Ramesh R., Somayajulu B.L.K., 1995 –  *$\delta^{18}O$  and  $\delta D$  systematics in the surficial waters of the Gaula river catchment area, Kumaun Himalaya, India*. J. Hydrol., 167 (1–4), 369–379.
- Bath A.H., Edmunds W.M., 1981 – *Identification of connate water in interstitial solution of chalk sediments*. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 1449–1981.
- Bath A.H., Edmunds W.M., Andrews J.N., 1979 – *Palaeoclimatic trends deduced from the hydrochemistry of a Triassic sandstone aquifer, United Kingdom*. (w) *Isotope Hydrology, 1978, Vol. II*. IAEA, Vienna, 545–568.
- Baseline, 2004 – *Naturalne standardy jakości wód podziemnych jako podstawa gospodarowania zasobami zbiorników wód podziemnych*. Podsumowanie Projektu Baseline EVK1-CT1999-006. CD-ROM, Zakład Hydrogeologii i Ochrony Wód, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, AGH, Kraków.
- Bauer S., Fulda C., Schäffer W., 2001 – *A multi-tracer study in a shallow aquifer using age dating tracers  $^3H$ ,  $^{85}Kr$ , CFC-113 and  $SF_6$  – indication for retarded transport of CFC-113*. J. Hydrol., 248, 14–34.
- Bayari S., 2002 – *TRACER: an EXCEL workbook to calculate mean residence time in groundwaters by use of tracers CFC-11, CFC-12 and tritium*. Computer and Geosciences, 28, 621–63.
- Bażyński J., 1997 – *Eksploatacja wód poziomu oligoceńskiego w Warszawie na tle zmian depresji regionalnej*. (w) *Oligoceński zbiornik wód podziemnych regionu mazowieckiego*. CBK PAN, Warszawa, 48–61.
- Bąkowski J., Grabczak J., Kolonko M., Wiewiórka J., Zuber A., 1984 – *Określanie pochodzenia solanek naturalnych metodami izotopów środowiska*. (w) *Symposium: Górnictwo surowców chemicznych*, Wyd. AGH, Kraków, 21–30.
- Bear J., 1961 – *On the tensor form of dispersion in porous media*. J. Geoph. Res., 66(4), 1185–1197.

- Becker M.W., Shapiro A.M., 2000 – *Tracer transport in fractured crystalline rock: Evidence of nondiffusive breakthrough tailing*. *Water Resour. Res.*, 36(7), 1677–1686.
- Becker M.W., Metge D.W., Collins S.A., Shapiro A.M., Harvey R.W., 2003 – *Bacterial transport experiments in fractured crystalline Bedrock*. *Ground Water*, 41(5), 682–689.
- Behrens H., 1971 – *Untersuchungen zum quantitativen Nachweis von Fluoreszenzfarbstoffen bei ihrer Anwendung als Hydrologische Markierungstoffe*. *Geologica Bavarica*, 64, 120–131.
- Behrens H., 1973 – *Eine verbesserte Nachweismethode für Fluoreszenzindikatoren und ihre Anwendung zur Feststellung von Fliesswegen in Grundwasser*. *Z. Deutsch. Geol. Ges.*, Band 124, 535–544.
- Behrens H., Moser H., Oertter H., Rauert W., Stichler W., Ambach W., Kirchlechner P., 1979 – *Models for the runoff from a glaciated catchment area using measurements of environmental isotope contents*. (w) *Isotope Hydrology*, 1978, Vol. II. IAEA, Vienna, 829–846.
- Behrens H., Beims U., Dieter H., Dietze G., Eikmann T., Grummt T., Hanisch H., Henseling H., Käß W., Kernforff H., Leibundgut C., Müller-Wegen U., Rönnefahrt I., Scharenberg B., Schleyer R., Schlo W., Tilkes F., 2001 – *Toxicological and ecotoxicological assessment of water tracers*. *J. Hydrogeol.*, (3), 321–325.
- Bentley H.W., Phillips F.M., Davis S.N., 1986a – *Chlorine-36 in the terrestrial environment*. (w) *Handbook of Isotope geochemistry* (red.: Fritz P., Fontes J.Ch.), Vol. 2, *The Terrestrial Environment B*, Elsevier, Amsterdam, 427–480.
- Bentley H.W., Phillips F.M., Davis S.N., 1986b – *Chlorine-36 dating of very old groundwater. 1. The Great Artesian Basin, Australia*. *Water Resour. Res.*, 22(13), 1991–2001.
- Bentley H.W., Phillips F.M., Davis S.N., 1986c – *Chlorine-36 dating of very old groundwater. 2. Milk River aquifer, Alberta, Canada*. *Water Resour. Res.*, 22(13), 2003–2016.
- Bergman H., Sackl B., Małozzewski P., Stichler W., 1986 – *Hydrological investigations in a small catchment area using isotope data series*. (w) *5<sup>th</sup> International Symposium on Underground Water Tracing*. Institute of Geology and Mineral Exploration (IGME), Ateny, 2555–272.
- Bertin C., Bourg A. C. M., 1994 – *Radon-222 and chloride as natural tracers of the infiltration of river water into an alluvial aquifer in which there is significant river/groundwater mixing*. *Environm. Sci. Technol.*, 28(5), 794–798.
- Bethke C., 1992 – *The question of uniqueness in geochemical modelling*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3415–4330.
- Beyerle U., Purtschert R., Aeschbach-Hertig W., Imboden D.M., Loosli H.H., Wieler R., Kipfer R., 1998 – *Climate and groundwater recharge during the last glaciation in an ice-covered region*. *Science*, 282, 731–734.
- Bibby R., 1981 – *Mass transport of solutes in dual-porosity media*. *Water Resour. Res.*, 17, 1075–1081.
- Billings G.K., Hitchon B., Shaw D.H., 1969 – *Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin, 2. Alkali metals*. *Chem. Geol.*, 4, 211–223.
- Birgersson I., Neretnieks I., 1990 – *Diffusion in the matrix of granitic rock: Field tests in the Stripa mine*. *Water Resour. Res.*, 26(11), 2833–2842.
- Biswas A.K., 1978 – *Historia hydrologii*. PWN, Warszawa.
- Blavoux B., Olive Ph., 1981 – *Radiocarbon dating of groundwater of the aquifer confined in the Lower Triassic sandstone of the Lorraine region, France*. *J. Hydrol.*, 54, 167–183.
- Blavoux B., Dray M., Fehri A., Olive P., Gröning M., Sonntag C., Hauquin J.-P., Pelissier G., Pouchan F., 1993 – *Palaeoclimatic and hydrodynamic approach to the Aquitaine basin deep aquifer (France) by means of environmental isotopes and noble gases*. (w) *Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere*. IAEA, Vienna, 293–305.
- Bockgård N., Rodhe A., Olsson K.A., 2004 – *Accuracy of CFC groundwater dating in a crystalline bedrock aquifer: Data from a site in southern Sweden*. *J. Hydrogeol.*, 12, 171–183.

- Bodin J., Delay F., de Marsyli G., 2003a – *Solute transport in a single fracture with negligible matrix permeability: 1. fundamental mechanisms*. J. Hydrogeol., 11, 418–433.
- Bodin J., Delay F., de Marsyli G., 2003b – *Solute transport in a single fracture with negligible matrix permeability: 1. mathematical formalism*. J. Hydrogeol., 11, 434–454.
- Borowczyk M., Jurkiewicz L., Zuber A., 1964 – *New radioisotope experiences in determining the parameters of groundwater flow; the state of hydrological tracer research in Poland*. Nukleonika, 9, 681–695.
- Borowczyk M., Mairhofer J., Zuber A., 1967 – *Single-well pulse technique*. (w) *Isotopes in Hydrology*. IAEA, Vienna, 507–519.
- Bortolami G., Fontes J.-Ch., Panichi C., 1973 – *Isotopes du milieu et circulations dans aquifers du sous-sol Vénitien*. Earth and Planet. Sci. Lett., 19, 154–167.
- Bortolami G.C., Ricci B., Susella G.F., Zuppi G.M., 1979 – *Hydrogeochemistry of the Corsaglia Valley, Maritime Alps, Piedmont, Italy*. J. Hydrol., 44 (1–2), 57–79.
- Bottomley D.J., Ross J.D., Clarke W.B., 1984 – *Helium and neon isotope geochemistry of some ground waters from the Canadian Precambrian Shield*. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 1973–1985.
- Bottomley D.J., Gregoire D.C., Raven K.G., 1994 – *Saline groundwaters and brines in the Canadian Shield: Geochemical and isotopic evidence for a residual evaporite brine component*. Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 1483–1498.
- Bottomley D.J., Chan L.H., Katz A., Starinsky A., Clark I.D., 2003 – *Lithium isotope geochemistry and origin of Canadian Shield brines*. Ground Water, 41, 847–856.
- Böhlke J.K., Gwinn C.J., Coplen T.B., 1993 – *New reference materials for nitrogen–isotope–ratio measurements*. Geostandards Newsletter, 17, 159–164.
- Böttcher J., Strebel O., Voerkelius S., Schmidt, H.L., 1990 – *Using isotope fractionation of nitrate–nitrogen and nitrate–oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer*. J. Hydrol., 11, 413–424.
- Bradley W.E., 1984 – *Conservative estimation of groundwater volumes: application of linear programming to tritium data*. J. Hydrol., 67, 183–193.
- Brainerd R.J., Robbins G.A., 2004 – *A tracer dilution method for fracture characterization in bedrock wells*. Ground Water, 42(5), 774–780.
- Bredehoeft J.H., 2003 – *From models to performance assessment: The conceptualization problem*. Ground Water, 41, 571–577.
- Bredehoeft J.H., 2005 – *The conceptualisation model problem – surprise*, Hydrogeol. J. 13(1), 37–46.
- Bredehoeft J.H., Konikow L.F., 1992 – *Groundwater models cannot be validated*. Adv. Water Resour., 15, 75–83.
- Broers H.P., 2004 – *The spatial distribution of groundwater age for different geohydrological situations in the Netherlands: implications for groundwater quality monitoring at the regional scale*. J. Hydrol., 299, 84–106.
- Burnett W. C., Dulaiova H., 2003 – *Estimating the dynamics of groundwater input into the coastal zone via continuous radon-222 measurements*. J. Environ. Radioactivity, 69, 21–35.
- Bury W., 1994 – *Migracja zanieczyszczeń w lessach strefy aeracji przy wykorzystaniu znaczników naturalnych i sztucznych*. (w) *Metodyczne podstawy ochrony wód* (red. A.S. Kleczkowski), AGH, Kraków.
- Bury W., 1995 – *Prognozowanie pionowej migracji zanieczyszczeń konserwatywnych przez utwory przepuszczalne i półprzepuszczalne przy wykorzystaniu znaczników naturalnych i sztucznych*. (w) *Współczesne Problemy Hydrogeologii*. T VII, cz. 1 (red. Szczepański A.). Wyd. ZHiOW AGH Kraków, 57–68.
- Bury W., Postawa A., 1993 – *Ochronna rola kredowych margli ilastych dla wód wgłębnych poziomu cenomańskiego rejonu Opola-Groszowic w świetle badań izotopowych*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. VI (red.: Poprawski L., Bocheńska T.). Wyd. Sudety, Wrocław, 181–192.

- Burzyński K., Sadurski A., 1990a – *The groundwater exchange rate of the southern Baltic coastal lowland*. J. Hydr., 119, 293–306.
- Burzyński K., Sadurski A., 1990b – *Wpływ przykrawędziowego drenażu na obieg wód kredowego piętra wodonośnego na Żuławach Wiślanych*. Kwart. Geol., 33(2), 301–312.
- Busenberg E., Plummer L.N., 1992 – *Use of chlorofluorocarbons (CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) as hydrologic tracers and age-dating tools: The alluvium and terrace system of central Oklahoma*. Water Resour. Res., 28, 2257–2283.
- Busenberg E., Plummer L.N. 2000 – *Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride*. Water Resour. Res., 36, 3011–3030.
- Caine J.S., Evans J.P., Forster C.B., 1996 – *Fault zone architecture and permeability structure*. Geology, 24, 1025–1028.
- Campana M.E., Simpson E.S., 1984 – *Groundwater residence times and recharge rates using a discrete-state compartment model and <sup>14</sup>C data*. J. Hydrol., 72, 171–185.
- Campana M.E., Mahin D.A., 1985 – *Model-derived estimates of groundwater mean ages, recharge rates, effective and storage in a limestone aquifer*. J. Hydrol., 76, 247–264.
- Campana M.E., Ingraham N.L. Jacobson R.L., 1997 – *A deuterium-calibrated compartment model of transient flow in a regional aquifer system*. (w) Tracer Hydrology, 97, AHT, 389–396.
- Campana M.E., 2002 – *Compartment model simulation of groundwater flow system*. (w) *Use of Isotopes for Analyses of Flow and Transport Dynamics in Groundwater Systems*, CD-ROM, IAEA–UIAGS/CD 02–00131, IAEA, Vienna.
- Carey A.E., Dowling C.B., Poreda R.J., 2005 – *Alabama Gulf Coast groundwaters: <sup>4</sup>He and <sup>14</sup>C as groundwater-dating tools*. Geology, 32(4), 289–292.
- Carmody R.W., Plummer L.N., Busenberg E., Coplen T.B., 1998 – *Methods for collection of dissolved sulfate and sulfide and analysis of their sulfur isotopic composition*. U.S. Geological Survey, Open-File Report 97–234, Reston, Virginia.
- Carreira P.M., Soares A.M.M., Marques da Silva M.A., Araguás-Araguás L., Róžański K., 1993 – *Application of environmental isotope methods in assessing groundwater dynamics of an intensively exploited coastal aquifer in Portugal*. (w) *Isotopes in Water Resources Management*, Vol. 2. IAEA, Wiedeń, 45–58.
- Casciotti K.L., Sigman D.M., Galanter Hastings M., Bohlke K.J., Hilkert A., 2002 – *Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method*. Anal. Chem., 74, 4905–4912.
- Castro M.C., Jambot A., de Marsily G., Schlosser P., 1998a – *Noble gases as natural tracers of water circulation in the Paris Basin, 1. Measurements and discussion of their origin and mechanisms of vertical transport in the basin*. Water Resour. Res., 34, 2443–2466.
- Castro M.C., Goblet P., Ledoux E., Violette S., de Marsily G., 1998b – *Noble gases as natural tracers of water circulation in the Paris Basin, 2. Calibration of a groundwater flow model using noble gas data*. Water Resour. Res., 34, 2467–2483.
- Castro M.C., Stute M., Schlosser P., 2000 – *Comparison of <sup>4</sup>He ages and <sup>14</sup>C ages in simple aquifer systems: implications for groundwater flow and chronologies*. Appl. Geochem., 15, 1137–1167.
- Cerling T.E., Solomon D.K., Quade J. Bowman J.R., 1991 – *On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide*. Geochim. Cosmochim. Acta, 55, 3403–3405.
- Charette M. A., Buesseler K. O., Andrews J. E., 2001 – *Utility of radium isotopes for evaluating the input and transport of groundwater-derived nitrogen to a Cape Cod estuary*. Limnol. Oceanogr., 46(2), 465–470.
- Chen J.H., Edwards R.L., Wasserburg G.J., 1992 – *Mass spectrometry and applications to uranium-series disequilibrium*. (w) *Uranium Series Disequilibrium* (red.: Ivanovich M., Harmon R.S.). Oxford University Press, 174–206.

- Chen C.Y., Li Y.M., Bailey K., O'Connor T.P., Young L., Lu Z.T., 1999 – *Ultrasensitive isotope trace analyses with a magneto-optical trap*. Science, 286, 1139–1141.
- Cherdyntsev V.V., Chalov P.I., Khasdarov G.Z., 1955 – *On isotopic composition of radioelements in natural objects, and problems of geochronology*. Transactions of the Third Session of the Committee for the Determination of Absolute Ages of Geological Formations. Izv. Acad. Nauk SSSR, Moskva, 1–175.
- Chmura A., Gajowiec B., Kropka J., Rózkowski A., Rózkowski J., Rudzińska-Zapaśnik T., Siemiński A., Wagner J., 1997 – *Ocena stopnia zagrożenia użytkowych poziomów wód podziemnych*. (w) *Użytkowe wody podziemne Górnośląskiego Zagłębia Węglowego i jego obrzeżenia* (red.: Rózkowski A., Chmura A., Siemiński A.). Pr. PIG CLIX, 101–104.
- Chmura W., Duliński, M., Różański, K., Żurek A., Kryza J., Weise S., 2003 – *Wstępne wyniki pomiarów składu izotopowego azotanów rozpuszczonych w wodach podziemnych GZWP-333*. (w) *Współczesne Problemy Hydrogeologii*, tom XI, cz. 2, 73–80.
- Ciężkowski W., 1989 – *Badania hydrogeologiczne obszaru krasowego masywu Śnieżnika*. (w) *Jaskinia Niedźwiedzia w Kletnie* (red.: Jahn A., Kozłowski S., Wiszniowska T.). Zakł. Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław, 180–201.
- Ciężkowski W., 1990 – *Studium hydrogeochemii wód leczniczych Sudetów polskich*. Pr. Nauk. Inst. Geotechn. Politechn. Wrocław. 60. Wyd. Politechn. Wrocław, Wrocław.
- Ciężkowski W. (red.), 2002 – *Występowanie, dokumentowanie i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce. Poradnik metodyczny*. Ministerstwo Środowiska, Wyd. WTN, Wrocław.
- Ciężkowski W., Sztuk T., 1985 – *Wody termalne kopalni „Turów”*. (w) *Stan rozpoznania i perspektywy wykorzystania wód termalnych*. IG i PTG, Warszawa–Kraków, 10–17.
- Ciężkowski W., Kryza J., 1989 – *Deuter i tlen w zwykłych wodach podziemnych Sudetów*. (w) *Problemy hydrogeologiczne południowo-zachodniej Polski*. Pr. Nauk. Inst. Geotechn. Politechn. Wrocław. 58, Wrocław, 183–198.
- Ciężkowski W., Zuber A., 1995 – *Stabilne izotopy tlenu i wodoru w zwykłych wodach podziemnych centralnej części Karpat polskich*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. VII, Wyd. PROFIL, Kraków, 245–250.
- Ciężkowski W., Zuber A., 1996 – *Niepewności w określaniu wieku wód metodą trytową na przykładzie wód leczniczych Sudetów*. (w) *Problemy hydrogeologiczne południowo-zachodniej Polski*. Dolnośląskie Wyd. Edukacyjne, Wrocław, 255–262.
- Ciężkowski W., Zuber A., 1997 – *Wstępne dane o wodach glacialnych w niektórych ujęciach wód leczniczych Beskidu Śląskiego*. (w) *Współczesne Problemy Hydrogeologii* (red. Kryza J., Liszkowska E.). J. Wojewoda, Wrocław, 327–329.
- Ciężkowski W., Grabczak J., Zuber A., 1985 – *Pochodzenie wód termalnych Cieplic Śląskich Zdroju i ich eksploatacja w świetle badań izotopowych*. (w) *Aktualne problemy hydrogeologii*. Wyd. AGH, Kraków, 225–231.
- Ciężkowski W., Grabczak J., Kryza J., Poprawski L., Witzak S., Zuber A., 1989 – *Izotopowe badania wieku i cyrkulacji wód monokliny i depresji opolskiej*. (w) *Prace Nauk. Inst. Geotechn. Politechn. Wrocław. nr 58*, Wrocław, 409–418.
- Ciężkowski W., Gröning M., Leśniak P.M., Weise S.M., Zuber A., 1992 – *Origin and age of thermal waters in Cieplice Spa, Sudeten, Poland, inferred from isotope, chemical and noble gas data*. J. Hydrol., 140, 89–117.
- Ciężkowski W., Doktor S., Graniczny M., Izydorska A., Józefko I., Kozłowski J., Liber-Madziarz E., Mateńko T., Porwisz B., Przylibski T., Teisseyre B., Wiśniewska M., Zuber A., 1996 – *Próba określenia obszarów zasilania wód leczniczych pochodzenia infiltracyjnego w Polsce na podstawie badań izotopowych*. Część ogólna oraz Zał. 1–42. ZB-U ZDROJE, Wrocław (niepublikowane).

- Ciężkowski W., Kryza H., Kryza J., Pulina M., Řehak J., Staško S., Tarka R., 1996a – *Wody podziemne i wpływ czynników antropogenicznych na ich zasoby i jakość*. (w:) *Masyw Śnieżnika. Zmiany w środowisku przyrodniczym*. Warszawa: Wydaw. PAE, s. 147–167.
- Ciężkowski W., JózeŃko I., Schmalz A., Witczak S. (z zespołem), 1999 – *Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne wód leczniczych i dwutlenku węgla (jako kopaliny towarzyszącej) ze złoŃ w uzdrowisku Krynica oraz ustalająca zasoby dyspozycyjne wód podziemnych (zwykłych oraz leczniczych i o właściwościach leczniczych) w zlewni Krynicy*. Wyd. Górniczy, Instytut Górnictwa Pol. Wrocław. (niepublikowana).
- Ciężkowski W., Duliński W., JózeŃko I., Kielczawa B., Liber-Madziarz E., Witczak S., Zuber A., Źak S., 2002 – *Występowanie, dokumentowanie i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce*. Wrocławskie Towarzystwo Naukowe, Wrocław.
- Ciężkowski W., Porwisz B., Zuber A., 2003 – *Geneza i wiek wód siarczkowych Horyńca Zdroju i Łatoszyna*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*. T. XI, cz. 2 (red.: Kozerski B., Jaworska-Szulc B.), 95–102.
- Clark I.D., Fritz P., 1997 – *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers. New York.
- Clark J.F., Stute M., Schlosser P., Drenkard S., Bonani G., 1997 – *A tracer study of the Floridan aquifer in southeastern Georgia: Implications for groundwater flow and paleoclimate*. *Water Resour. Res.*, 33, 281–289.
- Clark J.F., Davison M.L., Hudson G.B., Macfarlane P.A., 1998 – *Noble gases, stable isotopes, and radiocarbon as tracers of flow in the Dakota aquifer, Colorado and Kansas*. *J. Hydrol.*, 211, 151–167.
- Clark J.F., Hudson G.B., Avisar D., 2005 – *Gas transport below artificial recharge ponds: Insights from dissolved noble gases and dual gas ( $SF_6$  and  $^3He$ ) tracer experiment*. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3939–3945.
- Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H., Zak I., 1980 – *The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation*. *Chem. Geol.*, 28, 199–260.
- Clayton R.N., Friedman I., Graf D.L., Mayeda T.K., Meents W.F., Shimp N.F., 1966 – *The origin of saline formation waters, I. Isotopic composition*. *J. Geophys. Res.*, 71, 3869–92.
- Coleman M., 2004 – *Chlorine stable isotope investigations of groundwater solutes: some answers and many more questions*. (w) *Isotopes in the Hydrological Cycle and Environment*, Book of Abstracts, UNESCO, Paris, 63.
- Collon P., Kutschera W., Loosli H.H., Lehmann B.E., Purschert R., Love A., Sampson L., Anthony D., Cole D., Davids B., Morrissey D.J., Sherril B.M., Steiner M., Pardo R.C., Paul M., 2000 –  *$^{81}Kr$  in the Great Artesian Basin, Australia: a new method for dating very old ground water*. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 188, 103–113.
- Colville J.S., 1984 – *Estimation of aquifer recharge on flow from natural tritium content of groundwater*. *J. Hydrol.*, 67, 195–222.
- Cook P.G., Solomon D.K., 1995 – *Transport of atmospheric trace gases to the water table: Implications for groundwater dating with chlorofluorocarbons and krypton 85*. *Water Resour. Res.*, 31, 263–270.
- Cook P.G., Solomon D.K., 1997 – *Recent advances in dating young groundwater: chlorofluorocarbons,  $^3H$  and  $^{85}Kr$* . *J. Hydrol.*, 191, 245–265.
- Cook P.G., Herczeg A.I. (red.), 2000 – *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer Acad. Publ.
- Cook P.G., Jolly I.D., Leaney F.W., Walker G.R., Allan G.L., Fifield L.K., Allison G.B., 1994 – *Unsaturated zone tritium and chlorine-36 profiles from southern Australia: Their use as tracers of soil water movement*. *Water Resour. Res.*, 30, 1709–1719.
- Cook P.G., Solomon D.K., Plummer L.N., Busenberg E., Shiff S.L., 1995 – *Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow, silty sand aquifer*. *Water Resour. Res.*, 31, 425–434.

- Cook P.G., Love A. J., Dighton J. C., 1999 – *Inferring ground water flow in fractured rock from dissolved radon*. *Ground Water*, 37(4), 606–610.
- Cook P.G., Favreau G., Dighton J. C., Tickell S., 2003 – *Determining natural groundwater influx to a tropical river using radon, chlorofluorocarbons and ionic environmental tracers*. *J. Hydrol.*, 277, 74–88.
- Cook P.G., Love A. J., Robinson N.I., Simons C.T., 2005 – *Groundwater ages in fractured rock aquifers*. *J. Hydrol.*, 308, 284–301.
- Coplen T.B., 1996 – *New guidelines for reporting stable hydrogen, carbon and oxygen isotope-ratio data*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 3359–3360.
- Coplen T.B., Hanshaw B.B., 1973 – *Ultrafiltration by a compacted clay membrane. I. Oxygen and hydrogen isotope fractionation*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 2295–2310.
- Corbett D.R., Chanton J., Burnett W., Dillon K., Rutkowski Ch., Fourqurean J. W., 1999 – *Patterns of groundwater discharge into Florida Bay*. *Limnol. Oceanogr.*, 44(4), 1045–1055.
- Corcho Alvarado J.A., Purtschert R., Hinsby K., Troldborg L., Hofer M., Kipfer R., Aeschbach-Hertig W., Arno-Synal H., 2005 –  *$^{36}\text{Cl}$  in modern groundwater dated by a multi-tracer approach ( $^3\text{H}$ ,  $^3\text{He}$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CFC-12}$  and  $^{85}\text{Kr}$ ): a case study in quaternary sand aquifers in the Odense Pilot River Basin, Denmark*. *Appl. Geochem.*, 20, 599–609.
- Cortecci G., Dowgiałło J., 1975 – *Oxygen and sulfur isotopic composition of the sulfate ions from mineral and thermal groundwaters of Poland*. *J. Hydrol.*, 24, 271–282.
- Cowart J. B., Osmond J. K., 1977 – *Uranium isotopes in ground water: their use in prospecting for sandstone-type uranium deposits*. *Journal of Geochemical Exploration*, 8, 365–380.
- Craig H., 1961 – *Isotopic variations in meteoric waters*. *Science*, 133, 1702–1703.
- Craig E., McDonnell J.J., 2005 – *The future of applied tracers in hydrogeology*. *J. Hydrogeol.*, 13, 255–258
- Criss R.E., Taylor H.P., Jr., 1986 – *Meteoric-hydrothermal systems. (w) Stable isotopes in High Temperature Geological Processes* (red.: Valley J.V., Taylor Jr H.P., O'Neil J.R.). *Reviews in Mineralogy*, Vol. 16. Mineralogical Society of America, Book Crafters Inc., Chelsea, Michigan 48118, USA, 373–424.
- Custodio E., 1995 – *The impact of vertical water flow in boreholes on monitoring operations*. *Hydrogéologie*, 3, 3–12.
- Dagan G., 1998 – *Solute concentration fluctuations in aquifer transport: theory, simulations and field experiments. (w) Groundwater Quality, Remediation and Protection*. IAHS Publ., No. 250, 575–578.
- Dahan O., McGraw D., Adar E., Pohll G., Bohm B., Thomas J., 2004 – *Multi-variable mixing cell model as a calibration and validation tool for hydrogeologic groundwater modelling*. *J. Hydrol.*, 293, 115–136.
- Dansgaard W., 1964 – *Stable isotopes in precipitation*. *Tellus*, 16, 436–468.
- Darling W.G., 2004 – *Hydrological factors in the interpretation of stable isotopic proxy data present and past: a European perspective*. *Quater. Sci. Rev.*, 23, 743–770.
- Davis G.H., Dincer T., Florkowski T., Payne B.R., Gattinger T., 1967 – *Seasonal variations in the tritium content of groundwater of the Vienna basin, Austria. (w) Isotopes in Hydrology*, Vienna, 451–473.
- Day-Lewis F.D., Lane J.W., Gorelick S.M., 2006 – *Combined interpretation of radar, hydraulic, and tracer data from a fractured-rock aquifer near Mirror Lake, New Hampshire, USA*. *J. Hydrogeol.*, 14, 1–14.
- Dąbrowski S., Przybyłek J., 2005 – *Metodyka próbnych pompowań w dokumentowaniu zasobów wód podziemnych. Poradnik metodyczny*. Bogucki Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
- Dąbrowski S., Górski J., Kapuściński J., Przybyłek J., Szczepański A., 2004 – *Metodyka określania zasobów eksploatacyjnych ujęć zwykłych wód podziemnych. Poradnik metodyczny*. Borgis Wydawnictwo Medyczne, Warszawa.
- Dąbrowski T., 1967a – *Podziemne przepływy krasowe potoków w Tatrach Zachodnich*. *Acta Geol. Polonica*, 17(4), 593–622.

- Dąbrowski T., 1967b – *Karst hydrogeology of the Polish Tatra Mountains obtained by colouring methods*. Steierische Beitr. Hydrogeol., 1966/67, 219–226.
- Dąbrowski T., Głazek J. 1968 – *Badania przepływów krasowych we wschodniej części Tatr Polskich*. Speleologia, 3(1), 31–34.
- Dąbrowski T., Rudnicki J., 1967 – *Wyniki Badań przepływów krasowych w Masywie Czerwonych Wierchów*. Speleologia, 3(2), 85–98.
- Deák J., Stute M., Rudolph J., Sonntag C., 1987 – *Determination of the flow regime of Quaternary and Pliocene layers in the Great Hungarian Plain (Hungary) by D,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{14}\text{C}$  and noble gas measurements*. (w) *Isotope Techniques in Water Resources Development*, IAEA, Vienna, 335–350.
- Degens E.T., 1967 – *Biogeochemistry of stable carbon isotopes*. (w) *Organic Geochemistry* (red.: Eglington G., Murphy M.T.J.), Springer-Verlag, New York, 305–329.
- Deines P., 1980 – *The isotopic composition of reduced organic carbon*. (w), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, vol. I, *The Terrestrial Environment* (red.: Fritz P., Fontes J.C.), Elsevier, Amsterdam, New York, 329–407.
- de Laguna W., 1970 – *Tracer aids interpretation of pumping test*. Water Resour. Res., 6(1), 172–184.
- Delalande M., Lergonzini L., Beal F., Garcin Y., Majule A., Williamson D., 2005 – *Contribution à la détection des pertes souterraines du Lac Masoko (Tanzanie): évidences isotopiques ( $^{18}\text{O}$ , D)*. Hydrol. Sci. J., 50(5), 867–880.
- Desaluniers D.E., Kaufman R.S., Cherry J.A., Bentley H.W., 1986 –  *$^{37}\text{Cl}$ - $^{35}\text{Cl}$  variations in diffusion-controlled groundwater systems*. Geochim. Cosmochim. Acta, 31, 1757–1764.
- Dillon P., Simmers I. (red.), 1998 – *Shallow Groundwater Systems*. Balkema, Rotterdam.
- Dillon K.S., Corbett D.R., Chanton J.P., Burnett W.C. Furbish D.J., 1999 – *The use of sulfur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ) as a tracer of septic tank effluent in the Florida Keys*. J. Hydrol., 220, 129–140.
- Dillon K.S., Burnett W.C., Kim G., Chanton J., Corbett D.R., Elliott K., Kump L., 2003 – *Groundwater flow and phosphate dynamics surrounding a high discharge wastewater disposal well in the Florida Keys*. J. Hydrol., 284, 193–210.
- Dincer T., Payne B.R., Florkowski T., Martinec J., Tongiorgi E., 1970 – *Snowmelt runoff from measurements of tritium and oxygen-18*. Water Resour. Res., 6, 110–124.
- Divine C.E., Sanford W.E., McGray J.E., 2003 – *Helium and neon groundwater tracers to measure residual DNAPL*. Vadose Zone Journal, 2, 382–388.
- d'Obyrn K., Przybyło J., Zuber A., 1995 – *Wyniki badań znacznikowych w otworach na przedpolu po-pręczni „Mina” kopalni soli w Wieliczce*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T.VII, cz. 2. Wyd. Profil, Kraków, 135–142.
- d'Obyrn K., Grabczak J., Zuber A., 1997 – *Mapy składów izotopowych infiltracji holoceńskiej na obszarze Polski*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii* (red.: Górski J., Liszkowska E.). Wind, Wrocław, 331–333.
- Douglas M., Clark I.D., Raven K., Bottomley D., 2000 – *Groundwater mixing dynamics at a Canadian Shield mine*. J. Hydrol., 235, 88–103.
- Dowgiałło J., 1970 – *Zastosowanie badań izotopów trwałych w hydrogeologii*. Postępy Nauk Geol., Nr. 1, Wyd. Geol., Warszawa, 1–69.
- Dowgiałło J., 1971 – *Studium genezy wód zmineralizowanych w utworach mezozoicznych Polski północnej*. Biul. Geol. Uniw. Warsz., 13, 133–244.
- Dowgiałło J., 1973 – *Wyniki badań składu izotopowego tlenu i wodoru w wodach podziemnych Polski południowej*. Biul. Inst. Geol., 277, 319–338.
- Dowgiałło J., 1980 – *Poligenetyczny model karpackich wód chlorkowych i niektóre jego konsekwencje*, Współczesne problemy hydrogeologii. U.W., Warszawa, 275–290.
- Dowgiałło J., Frączek E., 1990 – *An attempt at the interpretation of new data on the Hel Spit hydrogeology*. (w) *Proceedings, 11<sup>th</sup> Salt Water Intrusion Meeting (SWIM 11)* (red.: B. Kozerski, A. Sadurski). Polit. Gdańska, Gdańsk, 5–14

- Dowgiałło J., Nowicki Z., 1991 – *Nowe dane o występowaniu chloru-36 w wodach podziemnych oligocenu niecki mazowieckiej.* (w) *Współczesne Problemy Hydrogeologii*, SGGW–AR, Warszawa, Nr 48, 95–101.
- Dowgiałło J., Fistek J., 2003 – *New findings in the Walbrzych–Kłodzko geothermal sub-region (Sudetes, Poland).* *Geothermics*, 32, 689–699.
- Dowgiałło J., Nowicki Z., 1997 – *Badania izotopowe wód podziemnych występujących w utworach trzeciorzędowych regionu mazowieckiego – dotychczasowe wyniki i dalsze potrzeby.* (w) *Oligoceński zbiornik wód podziemnych regionu mazowieckiego* (red.: Dowgiałło J., Macioszczyk A.), PAN, Warszawa, 104–117.
- Dowgiałło J., Nowicki Z., 1999 – *Ocena „wieku” wód podziemnych na podstawie wybranych metod izotopowych.* *Biul. PIG, Hydrogeologia*, 388, 61–77.
- Dowgiałło J., Sławiński A., 1978 – *Remarks on the origin of saline ground waters at Rabka.* (w) *Hydrogeochemistry of Mineralized Waters.* Wyd. Inst. Geol., Warszawa, 195–203.
- Dowgiałło J., Tongiorgi E., 1972 – *The isotopic composition of oxygen and hydrogen in some brines from the Mesozoic in north-west Poland.* *Geothermics*, 1, 67–69.
- Dowgiałło J., Hałas S., Lis J., Szaran J., Żuk W., 1973 – *The isotopic composition of carbon and the origin of CO<sub>2</sub> in some Sudetic acidulous waters.* *Bull. Acad. Pol. Sc., Ser. Sc. Terre*, Vol. 21, No. 2, 89–97.
- Dowgiałło J., Florkowski T., Grabczak J., 1974 – *Tritium and <sup>14</sup>C dating of Sudetic thermal waters.* *Biul. PAN, Seria Nauk o Ziemi*, 12, 2, 101–109.
- Dowgiałło J., Nowicki Z., Beer J., Bonani G., Suter M., Synal H.A. Wölfli W., 1988a – *Występowanie chloru-36 w wodach podziemnych oligocenu niecki mazowieckiej.* (w) *Aktualne problemy hydrogeologii*, Cz. II. Instytut Morski, Gdańsk, 22–31.
- Dowgiałło J., Sadurski A., Beer J., Suter M., Synal H.A. Wölfli W., 1988b – *Wstępne wyniki badań chloru-36 w wodach podziemnych kredy w rejonie Gdańska.* (w) *Aktualne problemy hydrogeologii*, cz. II. Inst. Morski, Gdańsk, 32–42.
- Dowgiałło J., Nowicki Z., Beer J., Bonani G. Suter M., Synal H.A. Wölfli W., 1990 – *<sup>36</sup>Cl in groundwater of the Mazowsze basin (Poland).* *J. Hydrol.*, 118, 373–385.
- Dowgiałło J., Sadurski A., Beer J., Bonani G., Synal H.A. Wölfli W., 1991 – *<sup>36</sup>Cl in groundwater of the Upper Cretaceous aquifer in the Gdańsk area (Poland).* *Nucl. Geophys.*, 5(3), 353–360.
- Dowgiałło J., Kleczkowski A.S., Macioszczyk T., Rózkowski A. (red.), 2002 – *Słownik hydrogeologiczny.* PIG, Warszawa.
- Dörr H., Münnich K.O., 1980 – *Carbon-14 and carbon-13 in the soil CO<sub>2</sub>.* *Radiocarbon* 22, s. 908-918.
- Dörr H., Münnich K.O., 1988 – *Annual variation in soil respiration in selected areas of the temperate zone.* *Tellus B* 39, s. 114-121.
- Drost W., Moser H, Neumaier F., Rauert W., 1972 – *Isotopen methoden in der Grundwasserkunde.* Informationsheft des Büro EUROISOTOP 61, Serie: Monographien–16. Euroisotop Office, Brussels. *Q<sub>t</sub>*
- Drost W., Moser H, Neumaier F., Rauert W., 1974 – *Isotope methods in groundwater hydrology.* EUROISOTOP Office information booklet 61, Series: Monographs–16. Euroisotop Office, Brussels.
- Duda R., 2005 – *Determinizm a matematyka.* (w) *Informacja a rozumienie.* PAU, Kraków, 11–31.
- Duda R., Duliński M., Jackowicz-Korczyński M., Karlikowska J., Kmiecik E., Kuc T., Opoka M., Różański K., Szczepańska J., Śliwka I., Witczak S. Zdechlik R., Zuber A., 2004 – *The Kędzierzyn-Głubczyce subthrough aquifer, Poland,* CD-ROM BeSeLiNe, Zakł. Hydrogeol. i Ochr. Wód, AGH.
- Dudziak A., Hałas S., 1996 – *Influence of freezing and thawing on the carbon isotope composition in soil CO<sub>2</sub>.* *Geoderma*, 69, 209–216.
- Duliński M., 2001 – *Próba oceny przesunięcia składu tlenu w wodach typu zuber w Krynicy wskutek wymiany izotopowej z gazowym dwutlenkiem węgla.* (w) *Współczesne problemy hydrogeologii.* Wyd.

- Sudety, t. 2, 327–322.
- Duliński M., Różański K., 1990 – *Formation of  $^{13}C^{12}C$  isotope ratios in speleotherms: a semi-dynamic model*. Radiocarbon, 32(1), 7–16.
- Duliński M., Garlicki A., Grabczak J., Zuber A., 1988a – *Badania izotopowe pochodzenia wód w polskich kopalniach soli*. (w) *Naturalne zagrożenia w kopalniach soli*. Wyd. Polskiego Stowarzyszenia Górnictwa Solnego, Kraków, 16–27.
- Duliński M., Garlicki A., Grabczak J., Zuber A., 1988b – *Badania izotopowe pochodzenia wód w kopalniach soli w Polsce*. (w) *Technika Jądrowa w przemyśle, medycynie, rolnictwie i ochronie środowiska*. Rada ds. Atomistyki, Kraków, 141–147.
- Duliński M., Florkowski T., Grabczak J., Różański K., 2001a – *25 lat systematycznych pomiarów składu izotopowego opadów na terenie Polski*. Przegl. Geol., 49(3), 250–256.
- Duliński M., Różański K., Alexandrowicz Z., Chmura A., 2001b – *Inkluzje fluidalne w kryształach halitu* (w) *Grotty Kryształowe w Kopalni Soli Wieliczka*. Studia Naturae, 46, Instytut Ochrony Przyrody PAN, Kraków, 104–117.
- Duliński M., Kania J., Karlikowska J., Opoka M., Różański K., Śliwka I., Witczak S., Zuber A., 2002a – *Hydrochemistry of Bogucice Sands aquifer as related to water ages*. (w) *Jakość i podatność wód podziemnych na zanieczyszczenie*. Prace Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego, Nr 22, 25–34.
- Duliński M., Kmieciak E., Opoka M., Różański K., Szczepańska J., Szklarczyk T., Śliwka I., Witczak S., Zuber A., 2002b – *Hydrochemistry of Kędzierzyn Subthrough aquifer as related to water ages*. (w) *Jakość i podatność wód podziemnych na zanieczyszczenie*. Prace Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego, Nr 22, 35–43.
- Duliński W., Florkowski T., Grabczak J., Węclawik S., Reško D., Zuber A., 1987 – *Ochrona wód mineralnych Krynicy w świetle wstępnych badań izotopowych*. (w) *25 lat Górnictwa Uzdrowiskowego*. Wyd. AGH, Kraków, 119–134.
- Dunkle S.A., Plummer L.N., Busenberg F., Phillis P.J., Denver J.M., Hamilton P.A., Michel R.L., Coplen T.B., 1993 – *Chlorofluorocarbons ( $CCl_3F$  and  $CCl_2F_2$ ) as age-dating tools and hydrological tracers in shallow groundwater of the Delmarva Peninsula, Atlantic Coastal Plain, USA*. Water Resour. Res., 29(12), 3837–3860.
- DVWK, 1995 – *DVWK Schriften (praca zbiorowa). Speicher–Durchfluss–Modelle zur Bewertung des Stoffein- und Stoffaustrags in unterschiedlichen Grundwasser-Zirkulationssystemen*. Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., Heft 109. Kommissionsvertrieb Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn.
- Dziurzyńska H., Zawadzki J., Köshling J., Screyer W., Staszkiwicz J., 1971 – *Dokumentacja wynikowa z badań filtracji pod korpusem jazu na rzece Wiśle w Łączanach*. Zakład Dość. Przy P.S.G.S. Chem. Kraków (niepublikowana).
- Eastoe C.J., Peryt T., 1999 – *Multiple sources of chloride in Badenian evaporites. Carpathian Mountains: stable chlorine isotope evidence*. Terra Nova, 11, 118–123.
- Eastoe C.J., Long A., Land L.S. Kyle J.R., 2001 – *Stable chlorine isotopes in halite and brine from the Gulf Coast Basin: brine genesis and evolution*. Chem. Geol., 176, 343–360.
- Edwards R.R., 1962 – *Iodine-129: its occurrence in nature and its utility as a tracer*. Science, 137, 51–853.
- Eggenkamp H.G.M., Kreulen R., van Groos A.F., Koster A. 1995 – *Chlorine stable isotope fractionation in evaporites*. Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 5169–5175.
- Eikenberg J., Tricca A., Vezzu G., Stille P., Bajo S., Ruethi M., 2001 –  $^{228}Ra/^{226}Ra/^{224}Ra$  and  $^{87}Sr/^{86}Sr$  isotope relationship for determining interactions between ground and river water in the upper Rhine valley. J. Environm. Radioact., 54, 133–162.
- Einsiedl F., Małozzewski P., 2005 – *Tracer tests in fractured rocks with a new fluorescent dye – pyrene-1.3.6.8-tetra sulphonic acid (PTS)*. J. Hydrol Sci., 50(3), 543–554.
- Eichler R., 1964 – *Über den Isotopengehalt des Wasserstoffs in Niederschlag, Boden und Grundwasser*.

- PhD Thesis, Univ. of Heidelberg.
- Eisenhut S., Neumann K.G., Vengosh A., 1996 – *Determination of boron isotopic variations in aquatic systems with negative thermal ionization mass spectrometry as a tracer for anthropogenic influences*. *Frasenius' J. Anal. Chem.*, 354, 903–904.
- Ekwurzel B., Schlosser P., Smethie Jr. W.M., Plummer L.N., Busenberg E., Michel R.L., Wepperling R., Stute M., 1994 – *Dating of shallow groundwater: Comparison of the transient tracers  $^3\text{H}/^3\text{He}$ , chlorofluorocarbons, and  $^{85}\text{Kr}$* . *Water Resour. Res.*, 30(6), 1693–1708.
- Ellins K.K., Roman-Mas A., Lee R., 1990 – *Using  $^{222}\text{Rn}$  to examine groundwater/surface discharge interaction in the Rio Grande de Manati, Puerto Rico*. *J. Hydrol.*, 115, 319–341.
- Elliot T., Jeffcoate A., Bouman C., 2004 – *The terrestrial Li isotope cycle: light-weight constraints on mantle convection*. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 220, 231–245.
- Elmore D., Phillips F.M., 1987 – *Accelerator mass spectrometry for measurement of long-lived radioisotopes*. *Science*, 236, 543–550.
- Engesgaard P., Jensen K.H., Molson J., Frind E.O., Olsen H., 1996 – *Large-scale dispersion in a sandy aquifer: Simulation of a subsurface transport of environmental tritium*. *Water Resour. Res.*, 32, 3253–3266.
- Eriksson E., 1958 – *The possible use of tritium for estimating groundwater storage*. *Tellus*, 10, s. 472–478.
- Fabryka-Martin J., Bentley, H., Elmore D., Airey P.L., 1985 – *Natural iodine-129 as an environmental tracer*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 337–347.
- Fabryka-Martin J., Whittermore D.O., Davis S.N., Kubik P.W., Sharma P., 1991 – *Geochemistry of halogens in the Milk River aquifer, Alberta, Canada*. *Appl. Geochem.*, 6, 447–464.
- Fayeh J., Jacques D., Timmerman A., Vanderborcht J., 1998 – *Modelling water flow and solute transport in heterogeneous soils: a review of recent approaches*. *J. Agric. Engin. Res.*, 70, 231–256.
- Fehn U., Peters K.E., Tullai-Frizpatrick S., Kubik P.W., Sharma P., Teng R.T.D., Gove H.E., Elmore D., 1992 –  *$^{129}\text{I}$  and  $^{36}\text{Cl}$  concentrations in waters of the eastern Clear Lake Area, California: residence times and source ages of hydrothermal fluids*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 2069–2079.
- Ferronski W.I., Poljakov B.A., 1983 – *Izotopija gidrosfery*. Nauka, Moskva.
- Fette M., Kipfer R., Schubert C.J., Hoehn E., Wehrli B., 2005 – *Assessing river-groundwater exchange in the regulated Rhone River (Switzerland) using stable isotopes and geochemical tracers*. *Appl. Geochem.*, 20, 701–712.
- Fetter C.W., 1999 – *Contaminant Hydrogeology*. Second Edition. Prentice Hall, New York.
- Field M.S., 1999 – *A lexicon of cave and karst terminology with special reference to environmental karst hydrology*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C. 20460.
- Field M.S., 2002 – *The QTRACER2 Program for Tracer-Breakthrough Curve Analysis for Tracer Tests in Karstic Aquifers and Other Hydrologic Systems*. Publ. EPA/600/R-02/001. US Env. Protection Agency, Washington D.C.
- Fischer A., Bauer J., Meckenstock R.U., Stichler W., Griebler C., Maloszewski P., Kästner M., Richnow H.H., 2006 – *A multitracer test proving the reliability of Rayleigh equation-based approach for assessing biodegradation in a BTEX contaminated aquifer*. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4245–4252.
- Flawiusz J. (Josephus Flavius), 1991 – *Wojna żydowska*. Rytm, Warszawa.
- Fleischer E., Golberg M., Gat J.R., Magaritz M., 1977 – *Isotopic composition of formation waters from deep drillings in southern Israel*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 511–525.
- Florkowski T., Rózański K., 1986 – *Radioactive noble gases in the terrestrial environment*. (w) Fritz P., Fontes J.Ch. (red.) *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 2. *The Terrestrial Environment B*. Elsevier, Amsterdam, 481–506.
- Florkowski T., Morawska L., Rózański K., 1988 – *Natural production of radionuclides in geological formations*. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part E*, 2(1), 1–14.
- Fontes J.Ch., 1965 – *Fractionnement isotopique dans l'eau de cristallisation du sulfate de calcium*.

- Geol. Rundsch., 55, 172–178.
- Fontes J.Ch., 1980 – *Environmental isotopes in groundwater hydrology*. (w) *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Vol. 1A (red.: Fritz P., Fontes J.Ch.). Elsevier, Amsterdam.
- Fontes J.Ch., 1981 – *Paleowaters*. (w) *Stable Isotope Hydrology, Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle* (red. Gat J.R., Gonfiantini R.). IAEA, Vienna, 273–302.
- Fontes J.Ch., Gonfiantini R., 1967 – *Fractionnement isotopique de l'hydrogène dans l'eau de cristallisation du gypse*. Comptes Rendus, Academie des Sciences de Paris. Série D, 265, 4–6.
- Fontes J.Ch., Matray J.M., 1993a – *Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. 1. Brines associated with Triassic salts*. Chem. Geol., 109, 149–175.
- Fontes J.Ch., Matray J.M., 1993b – *Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. 2. Saline solutions associated with oil fields*. Chem. Geol., 109, 177–200.
- Fontes J.-Ch., Olivry J.-C., 1977 – *Gradient isotopique entre 0 et 4000 m dans les précipitations du Mont Cameroun*. Comptes Rendus Reunion Annuelle Sciences de la Terre, Societe Geologie Francaise, Paris, 171–181.
- Fontes J.Ch., Florkowski T., Pouchan P., Zuppi G.M., 1979 – *Preliminary isotopic study of Lake Asal System (Republic of Djibuti)*. (w) *Isotopes in Lake Studies*. IAEA, Vienna, 163–174.
- Foster S.S.D., 1975 – *The chalk groundwater anomaly – a possible explanation*. J. Hydrol. 25, 159–165.
- Foster S.S.D., Smith-Carrington A., 1980 – *The interpretation of tritium in the chalk unsaturated zone*. J. Hydr., 46, 343–364.
- Foster S.S.D., Bridge L.R., Geake A.K., Lawrence A.R., Parker J.M., 1986 – *The groundwater nitrate problem*. Hydrogeological Report 86/2, British Geological Survey, Wallingford, 1–89.
- Frape S.K., Fritz P., 1982 – *The chemistry and isotopic composition of saline groundwaters from the Sufbury basin, Ontario*. Canadian J. Earth Sci., 19(4), 645–661.
- Frape S.K., Fritz P., McNutt R.H., 1984 – *Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian Shield*. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 1617–1627.
- Fraćzek E., 1991 – *Chemizm i skład izotopowy wód podziemnych półwyspu helskiego*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*. (w) *Proceedings 11<sup>th</sup> Salt Water Intrusion Meeting (SWIM 11)* (red.: Kozer-ski B., Sadurski A.). Polit. Gdańska, Gdańsk, 108–115.
- Freeze J.A., Cherry J.F., 1979 – *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Fried J.J., 1975 – *Groundwater Pollution*. Elsevier, Amsterdam.
- Fried J.J., Combaroun M.A., 1971 – *Dispersion in porous media*. (w) Chow V.T. (red.), *Advances in Hydrosciences*, Academic Press, New York, 169–282.
- Fritz P., Fontes J.Ch. (red.), 1980 – *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 1. *The Terrestrial Environment A*, Elsevier, Amsterdam.
- Fritz P., Fontes J.Ch. (red.), 1986 – *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 2. *The Terrestrial Environment B*, Elsevier, Amsterdam.
- Fritz P., Matthess G., Brown R.M., 1976 – *Deuterium and oxygen-18 as indicators of leachwater movement from a sanitary landfill*. (w) *Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology*. IAEA, Vienna, 130–142.
- Fritz P., Lodemann M., Weise S., Wolf M., Behr H.-J., Hansen B.T., Horn E.-E., Reutel Ch., Topp J., Pekdeger A., Sommer-von Jermerstedt, Nolte E., Korschinek G., Rühm W., 1991 – *Saline fluids in the KTB pilot borehole*. Scientific Drilling, 2, 231–243.
- Fritz P., Richard L., McNutt R.H., 1992 – *Geochemical modelling of Sr isotope signatures in the interaction between granitic rocks and natural solutions*. (w) *Water-Rock Interaction*. Balkena, Rotterdam, 927–930.
- Frost C.D., Toner R.N., 2004 – *Strontium isotopic identification of water-rock interaction and ground water mixing*. Ground Water, 42(3), 418–422.
- Fröhlich K., Gellermann R., Hebert D., 1984 – *Uranium isotopes in a sandstone aquifer, interpretation of*

- data and implications for groundwater dating.* (w) *Isotope Hydrology 1983*. IAEA, Vienna, 447–466.
- Fröhlich K., Franke T., Gellermann R., Hebert D., Jordan H., 1987 –  $^{32}\text{Si}$  in different aquifer types and implications for groundwater dating. (w) *Isotope Techniques in Water Resources Development*, IAEA, Vienna, 149–163.
- Fröhlich K., Grabczak J., Róžański K., 1988 – *Deuterium and oxygen-18 in the Baltic Sea*. Chem. Geol., 72, 73–83.
- Fröhlich K., Ivanovich M., Hendry M.J. Andrews J.N. Davis S.N., Drimme R.J. Fabryka-Martin J., Florkowski T., Fritz P., Lehmann B.E., Loosli H.H., Nolte E., 1991 – *Application of isotopic methods to dating of very old groundwaters: Milk River aquifer, Alberta, Canada*. Appl. Geochem., 6, 465–472.
- Gamlin J.D., Clark J.F., Woodside G. Herndorn R., 2001 – *Large-scale tracing of ground water with sulfur hexafluoride*. J. Environ. Eng. ASCE, 127, 171–174.
- Gardner R.P., Felder R.M., Dunn T.S., 1973 – *Tracer concentration responses and moments for measurements of laminar flow in circular tubes*. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 24, 253–270.
- Gaspar E., Oncescu M., 1972 – *Radioactive Tracers in Hydrology*. Elsevier, Amsterdam.
- Gasse F., Causse Ch., 1998 – *Hydrology and Isotope Geochemistry*. Editions de l'Orstom, Paris.
- Gat J.R., 1974 – *Local variability of the isotope composition of groundwater*. (w) *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, 1974, Vol. 2. IAEA, Vienna, 51–60.
- Gat J.R., 1979 – *Isotope hydrology of very saline surface waters*. (w) *Isotopes in Lake Studies*. IAEA, Vienna, 161–162.
- Gat J.R., Gonfiantini R. (red.), 1981 – *Stable Isotope Hydrology, Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*. IAEA, Vienna.
- Gat J.R., Mook W.G., Meijer H.A.J. 2001 – *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications* (red. Mook W.G.), Vol. II, *Atmospheric Water. IHP-V* (Technical Documents in Hydrology) No. 39, UNESCO, Paris.
- Gelhar L.W., Axness, C.L., 1983 – *Three-dimensional stochastic analysis of macrodispersion in aquifers*. Water Resour. Res., 19, 1, 161–180.
- Gelhar L.W., Gutjahr A.L., Naff R.L., 1979 – *Stochastic analysis of macrodispersion in a stratified aquifer*. Water Resour. Res., 15(6), 1387–1397.
- Gelhar L.W., Welty C., Rehfeld K.R., 1992 – *A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers*. Water Resour. Res., 28(7), 1955–1974.
- Genty D., Massault M., 1999 – *Carbon transfer dynamics from bomb- $^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  time series of a laminated stalagmite from SW France – Modelling and comparison with other stalagmite records*. Geochim. Cosmochim. Acta, 63(10), 1537–1548.
- Geyer S., Grabczak J., Śliwka I., Zuber A., 1993 – *Zastosowanie C-14 w substancjach organicznych oraz związków chlorowcowych do identyfikacji wieku wód na przykładzie kopalni soli "Wieliczka"*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*. Wyd. „SUDETY”, Wrocław, 353–357.
- Geyh M.A., 2000 – *Groundwater*. (w) *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications* (red. Mook W.G.), Vol. IV. IHP-V (Technical Documents in Hydrology), No. 39, UNESCO, Paris.
- Geyh M.A., Backhaus G., 1979 – *Hydrodynamic aspects of C-14 groundwater dating*. (w) *Isotope Hydrology*, 1978. Vol. II, IAEA, Vienna, 631–634.
- Geyh M.A., Backhaus G., Andres G., Rudolph R., Rath H.K., 1984 – *Isotope study on the Keuper sandstone aquifer with a leaky cover layer*. (w) *Isotope Hydrology*, 1983. IAEA, Vienna, 499–513.
- Glynn P.D., Plummer L.N., 2005 – *Geochemistry and the understanding of ground-water systems*. J. Hydrogeol., 13, 263–287
- Głogoczowski J.J., Barański L., 1977 – *Badania możliwości wykorzystania charakterystyki izotopowej tlenu i wodoru wód złożowych w geochemii naftowej*. Nafta, Nr 3.
- Golz M.N., Roberts P.V., 1987 – *Using the method of moments to analyze three-dimensional diffusion-*

- limited solute transport from temporal and spatial perspectives.* Water Resour. Res., 23, 1575–1585.
- Gonfiantini R., 1986 – *Environmental isotopes in lake studies.* (w) *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 2. *The Terrestrial Environment*, B (red.: Fritz P., Fontes J.Ch.). Elsevier, Amsterdam, 113–168.
- Gonfiantini R., Zuppi G.M., 2003 – *Carbon isotope exchange rate of DIC in karst groundwater.* Chem. Geol., 197, 319–336.
- Gorczyca Z., 2003 – *Badania zmienności składu izotopowego strumienia glebowego dwutlenku węgla do atmosfery na obszarze Polski południowej.* Praca doktorska, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH, Kraków (niepublikowana).
- Gorczyca Z., Róžański K., Kuc T., Michalec B., 2003 – *Seasonal variability of the soil CO<sub>2</sub> flux and its isotopic composition in southern Poland.* Nukleonika 48(4), 187–196.
- Goslar T., Kuc T., Ralska-Jasiweiwczowa M., Róžański K., Arnold M., Bard E., van Geel B., Pazdur M.F., Szeroczyńska K., Więciak B., Więckowski K., Walanus A., 1993 – *High-resolution lacustrine record of the late glacial/Holocene transition in Central Europe.* Quaternary Science Reviews, 12, 287–294.
- Goslar T., Balaga K., Arnold M., Tisnerat N., Starnawska E., Kuźniarski M., Chróst L., Walanus A., Więckowski K., 1999 – *Climate related variations in the composition of the Lateglacial and Early Holocene sediments of Lake Perespilno (eastern Poland).* Quaternary Science Reviews, 18, 899–911.
- Gospodarić R., Habič P. (red.), 1976 – *Underground Water Tracing. Investigations in Slovenia 1972–1975.* Institute for Karst Research, Ljubljana.
- Gospodarić R., Habič P. (red.), 1977 – *Papers.* 3<sup>rd</sup> International Symposium of Underground Water Tracing. Institute for Karst Research, Ljubljana.
- Gospodarić R., Habič P., Krajnc A. (red.), 1976 – *Papers.* 3<sup>rd</sup> International Symposium of Underground Water Tracing. Institute for Karst Research, Ljubljana.
- Górski J., 1989 – *Główne problemy chemizmu wód podziemnych utworów kenozoiku środkowej Wielkopolski.* Zeszyty Nauk. AGH, No. 1308, Geologia 45, AGH, Kraków.
- Górski J., 1996 – *Azotany w środowisku wodnym w świetle badań wód podziemnych i powierzchniowych.* (w) *Zaopatrzenie w wodę miast i wsi.* Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Poznań, 197–209.
- Grabczak J., Kotarba M., 1989 – *Wstępne wyniki izotopowych i chemicznych badań szczaw kopalnianych Niecki Wałbrzyskiej.* (w) *Problemy hydrogeologiczne południowo-zachodniej Polski.* Pr. Nauk. Inst. Geotechn. Politechn. Wrocław. 58, Seria Konfer., 29, 369–374.
- Grabczak J., Zuber A., 1983 – *Isotope composition of waters recharged during the Quaternary in Poland.* Freiburger Forschungshefte, C.388, 93–108.
- Grabczak J., Zuber A., 1985 – *Stabilnyje izotopy kak instrument dlja wozrastnoj stratyfikacji głubinych wod w Lublinskim Ugolnym Miestorożdienji.* Wodnyje Resursy, No. 5, 173–178.
- Grabczak J., Zuber A., 1986 – *A combined isotope and chemical approach to determining the origin of brines in salt mines.* Freiburger Forschungshefte, C.417, 105–115.
- Grabczak J., Róžański K., Zuber A., 1978 – *Określenie wieku metanu i CO<sub>2</sub> występujących w kopalni Pomorzany na podstawie pomiarów izotopów <sup>14</sup>C i <sup>13</sup>C.* (w) XXXVIII Sesja Naukowa AGH. Wyd. Geol., Warszawa, T. I, 173–182.
- Grabczak J., Zuber A., Małozewski P., Róžański K., Weiss W., Śliwka I., 1982 – *New mathematical models for the interpretation of environmental tracers in groundwaters and the combined use of tritium, C-14, Kr-85, He-3 and freon-11 methods.* Beitr. Geol. Schweiz – Hydrologie, Bd. 28 II, 395–406.
- Grabczak J., Małozewski P., Róžański K., Zuber A., 1984 – *Estimation of the tritium input function with the aid of stable isotopes.* Catena, 16, 105–114.
- Grabczak J., Zuber A., Sierżęga P., 1988a – *Pochodzenie wód stonych w rejonie Żarnowca w świetle*

- badan izotopowych. (w) *Aktualne problemy hydrogeologii*, cz. I. Wyd. Inst. Morskiego, Gdańsk, 156–165.
- Grabczak J., Zuber A., Strózyk M., 1988b – *Pochodzenie zasolenia wód w rejonie Elektrociepłowni Gdańsk-II*. (w) *Aktualne problemy hydrogeologii*, cz. I. Wyd. Inst. Morskiego, Gdańsk, 80–82.
- Grabczak J., Motyka J., Zuber A., 1991 – *Skład izotopowy i pochodzenie słonych wód w permie północno-wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*. Wyd. SGGW–AR, Warszawa, 305–307.
- Graf D.L., 1982 – *Chemical osmosis, reverse chemical osmosis, and the origin of subsurface brines*. *Geochem., Cosmochim. Acta*, 46, 1431–1448.
- Grisak G.E., Pickens J.F., Cherry J.A., 1980 – *Solute transport through fractured media, 2. Column study of fractured till*. *Water Resour. Res.*, 16, 731–739.
- Groen J., Velstra J. Mesteers A.G.C.A., 2000a – *Salinization process in paleowaters in coastal sediments of Surinam: evidence from delta Cl-37 analyses and diffusion modelling*. *J. Hydrol.*, 234, 1–20.
- Groen J., Kooi H., Post V., de Vries J.J., 2000b – *Fresh and moderately brackish groundwaters in coastal plains and continental shelves: past and ongoing natural processes*. (w) *Hydrogeology of the Coastal Aquifers* (red. Sadurski A.). Uniwersytet Toruński, Toruń, 73–80.
- Guiguer N., Franz T., 1995–2003 – *Visual MODFLOW Pro v.3.1*. Waterloo Hydrologic Inc.
- Haggerty R., Schrott M.H., Istok J.D., 1998 – *Simplified method of “push-pull” test data analysis for determining in situ reaction rate coefficients*. *Ground Water*, 36(2), 314–324.
- Halevy E., Moser H., Zellhofer O., Zuber A., 1967 – *Borehole dilution technique – a critical review*. (w) *Isotopes in Hydrology*. IAEA, Vienna, 531–564.
- Hałas S., Dudziak A., 1989 – *Precise determination  $^{13}C/^{12}C$  and  $CO_2$  concentration in minute samples of soil air by mass spectrometry*. *Isotopenpraxis*, 25, 349–351.
- Hałas S., Krouse H.R., 1982 – *Isotope abundances of water of crystallization of gypsum from the Miocene evaporate formation, Carpathian Foredeep, Poland*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 293–296.
- Hałas S., Mioduchowski L., 1978 – *Skład izotopowy tlenu w wapniowych i strontowych minerałach siarczanowych i siarczanach wód z różnych okolic Polski*. *Annales UMCS Lublin, section AAA* 33, 115–130.
- Hałas S., Pluta I., 2000 – *Empirical calibration of isotope thermometer  $\delta^{18}O(SO_4^{2-})-\delta^{18}O(H_2O)$  for low temperature brines*. V Isotope Workshop, Kraków, Poland, Book of Abstracts, 68–71.
- Hałas S., Trembaczowski A., Sołtyk W., Walendziak J., 1993 – *Sulphur and oxygen isotopes in sulphates in natural waters: (2) deep-waters from horizons below Baltic Sea floor*. *Isotopenpraxis*, 28, 229–235.
- Hałas S., Trembaczowski A., Sołtyk W., 1997 – *Application of isotopic analyses to study the influence of exploitation of brown coal on the pollution of groundwater*. *Isotopes Environ. Health Stud.*, 33, 315–326.
- Hałas S., Szaran J., Rajchel L., Rajchel J., 2003 – *Poszukiwanie siarki pochodzenia płaszczowego w karpackich źródłach wód siarczkowych*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, t. XI, cz. 2. (red.: Piekarrek-Jankowska H., Jaworska-Szulc B.). Politechnika Gdańska, Gdańsk, 149–156.
- Hamada H., 1999 – *Analysis of the interaction between surface water and groundwater using radon-222*. *JARQ*, 33(4), 261–265.
- Han L.F., Małoszewski P., 2006 – *Comment on “LUMPED: a Visual Basic code of lumped-parameter models for mean residence time analyses of groundwater systems by Ozykurt and Bayari*. *Computer & Geosciences*, 29 (2006), 79–90”. *Computer & Geosciences*, 32, 708–712.
- Happel J.D., Price R.M., Top Z., Swart P.K., 2003 – *Evidence for removal of CHC-11, CFC-12, and CFC-113 at the groundwater-surface water interface in the Everglades*. *J. Hydrol.*, 279, 94–105.
- Happel J.D., Opsahl S., Top Z., Chanton J.P., 2006 – *Apparent CFC and  $^3H/^3He$  age differences in water from Floridan Aquifer springs*. *J. Hydrol.*, 319, 410–426.

- Harrar W.G., Sonnenborg T.O., Henriksen H.J., 2003 – *Capture zone, travel time, and solute-transport predictions using inverse modeling and different geological models*. J. Hydrogeol., 11, 536–548.
- Hasaan A.E., 2004a – *Validation of numerical ground water models used to guide decision making*. Ground Water, 42(2), 277–290.
- Hasaan A.E., 2004b – *A methodology for validating numerical ground water models*. Ground Water, 42(3), 347–362.
- Hawking S.W., 1988 – *A Brief History of Time: From the Big Bang to Black Holes*. Bantam Books, New York.
- Heaton T.H.E., 1986 – *Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review*. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.), 59, 87–102.
- Heaton T.H.E., Vogel J.C., 1981 – *'Excess air' in groundwater*. J. Hydrol., 50, 201–216.
- Hendry M.J., Schwartz F.W., 1988 – *An alternative view on the origin of chemical and isotopic patterns in groundwater from the Milk River aquifer, Canada*. Water Resour. Res., 24(10), 1747–1763.
- Herczeg A.L., Edmunds W.M., 2000 – *Inorganic ions as tracers*. (w) *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (red.: Cook P.G., Herczeg A.L.). Kluwer Academic Publishers, Boston, 31–77.
- Herczeg, A.L., Leaney, F.W., Stadter, M.F., Allan, G.L., Fifield, L.K., 1997 – *Chemical and isotopic indicators of point-source recharge to a karst aquifer, South Australia*. J. Hydrol., 192, 271–299.
- Herrmann A., Koll J., Małoszewski P., Rauert W., Stichler W., 1986 – *Water balance studies in a small catchment area of paleozoic rock using environmental isotope tracer technique*. (w) *Conjunctive Water Use*. IAHS Publ., No. 156, 111–124.
- Herrmann A., Koll J., Leibungut Ch., Małoszewski P., Rau R., Rauert W., Schöniger M., Stichler W., 1989 – *Einzubegebiet im paläozoischen Mittelgebirde (Lange Bramke, Oberhärz). Eine hydrologische Systemanalyse mittels Umweltisotopen als Tracer, Landschaftökologie u. Umweltforschung*. Heft 17, 1–186.
- Herzberg O., Mazor E., 1979 – *Hydrological applications of noble gases and temperature measurements in underground water systems: examples from Israel*. J. Hydrol., 42, 217–231.
- Herzig J., 1999 – *Prędkość migracji zanieczyszczeń w strefie aeracji glin i ilów*. (w) *Prędkość migracji zanieczyszczeń przez strefę aeracji na podstawie badań polowych i laboratoryjnych* (red. Kleczkowski A.S.), AGH, Kraków, 15–37.
- Hibsh G., Kreft A., 1979 – *Determination of aquifer transport parameters*. Journal of Hydraulics Division, ASCE 105 HY9, 1137–1151.
- Himmelblau D.M., Bischoff K.B., 1968 – *Process Analysis and Simulation: Deterministic Systems*. Wiley, New York.
- Himmelsbach T., Hötzl H., Małoszewski P., 1998 – *Solute transport processes in a highly permeable fault zone of Lindau Fractured Rock Test Site (Germany)*. Ground Water, 36(5), 792–800.
- Hinsby K., Harrar W.G., Lacer T., Højberg A., Engesgaard P., Jensen K.H., Larsen F., Boaretto E., Heinemeier J., 2002 – *Use of isotopes ( $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) and CFCs for the analyses of groundwater flow and transport dynamics: Selected cases and modelling studies from sand aquifers and a deep clay aquitard in Denmark*. (w) *Use of Isotopes for Analyses of Flow and Transport Dynamics in Groundwater Systems*, CD-ROM, IAEA-UIAGS/CD 02-00131. IAEA, Vienna.
- Hitchon B., Friedman I., 1969 – *Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin. I. Stable isotopes of hydrogen and oxygen*. Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 1321–1349.
- Hitchon B., Billings G.K., Klovan J.E., 1971 – *Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin, III. Factors controlling chemical composition*. Geochim. Cosmochim. Acta, 35, 567–98.
- Hoefs J., Sywall M., 1997 – *Lithium isotope composition of Quaternary and Tertiary biogenic carbonates and a global lithium isotope balance*. Geochim. Cosmochim. Acta, 61, 2679–2690.
- Hoehn E., von Gunten H. R., 1989 – *Radon in groundwater: a tool to assess infiltration from surface waters to aquifers*. Water Resour. Res., 25(8), 1795–1803.

- Hogan J.F., Blum J.D., 2003 – *Boron and lithium isotopes as groundwater tracers: a study at the Fresh Kills Landfill, Staten Island, New York, USA*. Appl. Geochem., 18, 615–627.
- Hötzl H., Werner A. (red.), 1992 – *Tracer Hydrology*. Balkema, Rotterdam.
- Hötzl H., Reichert B., Małoszewski P., Moser H., Stichler W., 1989 – *Contaminant transport in bank filtration – Determining hydraulic parameters by means of artificial and natural labeling*. (w) *Contaminant Transport in Groundwaters* (red.: Kobus H.E., Kinzelbach W.). A.A. Balkema, Rotterdam, 65–71.
- Huneau F., Blavoux B., Aeschbach–Hertig W., Kipfer, 2002 – *Paleogroundwaters of the Valréas Miocene aquifer (southern France) as archives of the LGM/Holocene transition in the western Mediterranean region*. (w) *Study of Environmental Change using Isotope Techniques*. C&SPPapersSeries 13/P IAEA, Vienna, 84–90.
- Hunkeler D., Hoehn E., Höhener P., Zeyer J., 1997 –  $^{222}\text{Rn}$  as a partitioning tracer to detect diesel fuel contamination in aquifers: Laboratory study and field observations. Environm, Sci. Techn., 31, 3180–3187.
- Hussain N., Church T. M., Kim G., 1999 – *Use of  $^{222}\text{Rn}$  and  $^{226}\text{Ra}$  to trace groundwater discharge into the Chesapeake Bay*. Marine Chemistry, 65, 127–134.
- Hübner H., 1986 – *Isotope effects of nitrogen in the soil and biosphere*. (w) *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (red.: Fritz P., Fontes J.Ch.), Vol. 2. *The Terrestrial Environment B*. Elsevier, Amsterdam, 361–425.
- IAEA, 1963 – *Radioisotopes in Hydrology*. Vienna.
- IAEA, 1967 – *Isotopes in Hydrology*. Vienna.
- IAEA, 1968 – *Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology*. Vienna.
- IAEA, 1970 – *Isotope Hydrology*. Vienna.
- IAEA, 1974 – *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, Vol. I and II. Vienna.
- IAEA, 1976 – *Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology*. Vienna.
- IAEA, 1979a – *Isotope Hydrology 1978*. Vienna.
- IAEA, 1979b – *Isotopes in Lake Studies*. Vienna.
- IAEA, 1980 – *Arid Zone Hydrology: Investigations with Isotope Techniques*. Vienna.
- IAEA, 1981 – *Palaeoclimates and Palaeowaters: A Collection of Environmental Isotope Studies*. Vienna.
- IAEA, 1983 – *Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology*. Techn. Rep. Series, No. 91, Vienna.
- IAEA, 1984 – *Isotope Hydrology, 1983*. Vienna.
- IAEA, 1987 – *Isotope Techniques in Water Resources Development*. Vienna.
- IAEA, 1989 – *Isotope Techniques in the Study of the Hydrology of Fractured and Fissured Rocks*. Vienna.
- IAEA, 1990 – *Use of Artificial Tracers in Hydrology. TECDOC–601*. Vienna
- IAEA, 1992a – *Isotope Techniques in Water Resources Development*. Vienna.
- IAEA, 1992b – *Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies*. Vienna.
- IAEA, 1993 – *Isotope Techniques in the Study of past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere*. Vienna.
- IAEA, 1995 – *Isotopes in Water Resources Management*, Vol. I and II. Vienna.
- IAEA, 1996 – *Manual on Mathematical Models in Hydrogeology. TECDOC–910*, Vienna.
- IAEA, 1998 – *Isotope Techniques in the Study of Environmental Change*. Vienna.
- IAEA, 1999 – *Isotope Techniques in Water Resources Development and Management*. CD–ROM, IAEA–CSP–2/C, Vienna.
- IAEA, 2002a – *Study of Environmental Change using Isotope Techniques*. Vienna.
- IAEA, 2002b – *Use of Isotopes for Analyses of Flow and Transport Dynamics in Groundwater Systems*, CD–ROM, IAEA–UIAGS/CD 02–00131.

- IAEA, 2003 – *Isotope hydrology and integrated water resources management*. Vienna.
- IAEA, 2004. *Analytical Quality Control Services*. 2004–2005 Catalogue, International Atomic Energy Agency, Vienna.
- IAEA, 2006 – *Use of Fluorocarbons in Hydrology*, A Guidebook. IAEA, Vienna (dostępne z Internetu na stronie: [http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/Publ1238\\_web.pdf](http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/Publ1238_web.pdf))
- IAEA-IHLS, 2004 – *Learning, Teaching and Applying Isotope Techniques in Hydrology*. CD-ROM (unpriced). IAEA, Vienna (Isotope Hydrology Section, IAEA, P.O.Box 100, A-1400 Wien).
- Igumnov S.A., Grinenko W.A., Poner N.B., 1977 – *Temperaturnaja zavisimost koefficienta razdelenija izotopov siery miezdu sierovodorom i rastvoriennym sulfatom w intervale temperatur 260–400 °C*. Geokhimija, No 7, 1085–1087.
- Istok J.D., Field J.A., Schroth M.H., 2001 – *In situ determination of subsurface microbial enzyme kinetics*. Ground Water, 39(3), 348–355.
- Izbicki J.A., Stamos C.L., Nishikawa T., Martin P., 2004 – *Comparison of ground-water flow model particle-tracking results and isotopic data in the Mojave River ground-water basin, southern California, USA*. J. Hydrol., 292, 30–47.
- Jarocka A., 1975 – *Chemizm wód mineralnych województwa krakowskiego, metody badań*. Problemy Uzdrawiskowe, 7, 185–192.
- Jarocka A. (red.), 1976 – *Analizy fizyczno-chemiczne wód leczniczych, stołowych, borowin*. Zjednoczenie „Uzdrowiska Polskie”. Warszawa.
- Joergensen N.O., Banoeng-Yakubo B.K., 2001 – *Environmental isotopes ( $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) as a tool in groundwater investigations in the Keta Basin, Ghana*. Hydrogeol. J., 9, 190–202.
- Johnson T.M., DePaolo D.J., 1994 – *Interpretation of isotopic data in groundwater-rock systems: model development and application to Sr isotope data from Yucca Mountain*. Water Resour. Res., 30, 1571–1587.
- Junk G., Svec, H., 1958 – *The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources*. Geochim. Cosmochim. Acta, 1, 234–243.
- Kafri U., 2001 – *Radon in groundwater as a tracer to assess flow velocities: two test cases from Israel*. Environm. Geol., 40(3), 392–398.
- Kalin R.M., 1996 – *Basic concepts and formulations for isotope geochemical modelling of groundwater systems*. IAEA-TECDOC-910, IAEA, Vienna, 155–206.
- Kalin R.M., 2000 – *Radiocarbon dating of groundwater systems*. (w) *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Kluwer Academic Publ., Boston, 111–144.
- Kalin R.M., Long A., 1994 – *Application of hydrogeochemical modelling for validation of hydrologic flow modelling in the Tucson basin aquifer, Arizona, USA*. Mathematical models and their applications to isotope studies in groundwater hydrology. IAEA-TECDOC-777, IAEA, Vienna, 209–254.
- Kania J., 2003 – *Geochemical interpretation of thermal fluids from low-temperature wells in Stykkishólmur, W-Iceland and Pырzyce, NW-Poland*. (w) *Geothermal Training in Iceland 2003*. (red. Georgsson L.S.). The United Nations University, Reykjavik, 305–336.
- Kania J., Olafsson M., 2005 – *Chemical characteristics of thermal fluids from Stykkishólmur, Iceland*. (w) *Geothermal energy: the domestic, renewable, green option* (red.: Horne R., Okandan E.). Congress Proceedings. International Geothermal Association (IGA) i Turkish Geothermal Association (TGA). Paper No. 0879: 1–9.
- Kania J., Karlikowska J., Szczepańska J., Witczak S., Duliński M., Różański K., Jackowicz-Korczyński M., Zuber A., 2003 – *GZWP451, Bogucice: strefowość i modele przepływu*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. XI, cz. 1 (red.: Piekarek-Jankowska H., Jaworska-Szulc B.). Politechnika Gdańska, Gdańsk, 335–342.

- Kania J., Witczak S., Różański K., Zuber A., 2004 – *Groundwater flow and transport model calibration using environmental tracers*. (w) *Finite Element Models, MODFLOW, and More: Solving Groundwater Problems*. IAHS & AISH, Karlovy Vary, 151–154.
- Kania J., Witczak S., Duliński M., Kapusta M., Różański K., Jackowicz-Korczyński M., Śliwka I., Zuber A., 2005 – *Kalibracja i walidacja modelu przepływu i migracji oraz korekty modelu koncepcyjnego GZWP-451 z wykorzystaniem znaczników*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. XII (red. Sadurski A., Krawiec A.). Uniw. M. Kopernika, Toruń, 317–322.
- Kapuściński J., Nagy S., Długosz P., Biernat H., Bentkowski A., Zawisza L., Macuda J., Bujakowska K., 1997 – *Zasady i metodyja dokumentowania zasobów wód termalnych i energii geotermalnej oraz sposoby odprowadzania wód zużytych. Poradnik metodyczny*. MOŚZNiL, Warszawa.
- Karpińska-Rzepa A., Różański K., Witczak S.T., Wójcik R., 2005 – *Transport of anthropogenic pollutants through the unsaturated zone traced by isotope and chemical indicators: a case study from southern Poland*. Geophysical Research Abstracts, Vol. 7, 09107, 2005. SRef-ID: 1607-7962/gr/EGU05-A-09107. European Geosciences Union.
- Kattan Z., 1997 – *Chemical and environmental isotope study of precipitation in Syria*. J. of Arid Environments, 35(4), 601–615.
- Katz B.G., Lee T.M., Plummer L.N., Busenberg E., 1995 – *Chemical evolution of groundwater near a sinkhole lake, southern Florida I. Flow pattern, age of groundwater, and influence of lake water leakage*. Water Resour. Res., 31(6), 1549–1564.
- Katz B.G., Chelette A.R., Pratt T.R., 2004 – *Use of chemical and isotopic tracers to assess nitrate contamination and ground-water age, Woodville Karst Plain, USA*. J. Hydrol., 289, 36–61.
- Kaufman S. Libby W.F., 1954 – *The natural distribution of tritium*. Phys. Rev., 93, 1337–1344.
- Kaufman W.J., Orlob G.T., 1956 – *Measuring ground water movement with radioactive and chemical tracers*. J. Am. Assoc. Waterworks, 48, 559–572.
- Kaufmann R.S., Long L.S., Campbell D.J., 1988 – *Chlorine isotope distribution in formation waters, Texas and Louisiana*. AAPG Bull., 72, 839–844.
- Kaufmann R.S., Frapce S.K., McNutt R., Eastoe C., 1993 – *Chlorine stable isotope distribution of Michigan Basin formation waters*. Appl. Geochem., 8, 403–407.
- Kazimierski B., Macioszczyk T., 1988 – *Czasy przebywania wody w poziomach trzeciorzędowych centralnego rejonu niecki mazowieckiej jako analityczne wskaźniki wieku wody*. (w) *Aktualne problemy hydrogeologii*, cz. III. Inst. Morski, Gdańsk, 31–45.
- Kazimierski B., Sadurski A., red., 1999 – *Monitoring osłony ujęć wód podziemnych. Metody badań*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- Käss W., 1998 – *Tracing Technique in Geohydrology*. Balkema, Rotterdam.
- Keeling C.D., 1958 – *The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas*. Geochim. Cosmochim. Acta, 13, 322–334.
- Kelly R. P., Moran S. B., 2002 – *Seasonal changes in groundwater input to a well-mixed estuary estimated using radium isotopes and implications for coastal nutrient budgets*. Limnol. Oceanogr., 47(6), 1796–1807.
- Kemp W.J.M., Appelo C.A.J., Walraevens K. van der, 2000 – *Inverse modelling and radiocarbon dating of palaeogroundwaters: The Tertiary Ledo–Paniselian aquifer in Flanders, Belgium*. Water Resour. Res., 38(5), 1277–1287.
- Kendall C., 1998 – *Tracing sources and cycling of nitrate in catchments*. (w) *Isotope Tracers in Catchment Hydrology* (red.: Kendall C., McDonnell J.J.). Elsevier, Amsterdam, 519–576.
- Kendall C., Aravena R., 2000 – *Nitrate isotopes in groundwater systems*. (w) *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (red.: Cook P.G. Herczeg A.L.). Kluwer Academic Publishers, Boston, 261–299.
- Kendall C., McDonnell J.J. (red.), 1998 – *Isotopes in Catchment Hydrology*. Elsevier, Amsterdam
- Kerrick R., 1987 – *Stable isotope studies of fluids in the crust*. (w) *Short Course in Stable Isotope Geochemistry of Low Temperature Fluids* (red. Kyser T.K.), Mineralogical Association of Canada, Sas-

- katoon, 258–286.
- Kharaka Y.K., Berry F.A.F., 1973 – *Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes. I. Experimental investigation*. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 2577–2603.
- Kharaka Y.K., Carothers W.W., 1986 – *Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of deep basin brines*. (w) *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 2. *The Terrestrial Environment B* (red.: Fritz P., Fontes J.Ch.), Elsevier, Amsterdam, 305–360.
- Kim G., Hwang D.-W., 2002 – *Tidal pumping of groundwater into the coastal ocean revealed from submarine  $^{222}\text{Rn}$  and  $\text{CH}_4$  monitoring*. Geoph. Res. Lett., 29(14), 23–1–23–4.
- Kim Y., Istok J.D., Semprini L., 2004 – *Push-pull tests for assessing in situ aerobic cometabolism*. Ground Water, 42(3), 329–337.
- Kincaid T. R., 1998 – *River water intrusion to the unconfined Floridan aquifer*. Environm. Engin. Geosci., 4(3), 361–374.
- Kipfer R., Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Stute M., 2002 – *Noble gases in lakes and ground waters*. (w) *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry* (red.: Porcelli D., Ballentine C.J., Wieler R.). Reviews in Mineralogy and Geochemistry 47, Mineralogical Society of America, Washington DC, 615–700.
- Kirchner J., Feng X., Neal C., 2000 – *Fractal stream chemistry and its implications for contaminant transport incatchments*. Nature, 403, 524–527.
- Kirk S.T., Campana M.E., 1990 – *A deuterium calibrated groundwater flow model of a regional carbonate-alluvial system*. J. Hydrol., 119, 357–388.
- Kleczkowski A.S., Nguyen-Manh-Ha, 1977a – *The effect of the Balic water on the chemical composition of ground water*. Biuletyn PAN, Seria Nauk o Ziemi, 25(1), 31–38.
- Kleczkowski A.S., Nguyen-Manh-Ha, 1977b – *Laboratory investigations of the effect of infiltrating sea water on the chemical composition of ground water*. Biuletyn PAN, Seria Nauk o Ziemi, 25(1), 39–46.
- Kleczkowski A.S. i in., 1990 – *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) wymagających szczególnej ochrony*. CPBP 04.10. Ochrona i kształtowanie środowiska przyrodniczego. Wyd. AGH, Kraków.
- Klimentov P.P., Kononov W.M., 1978 – *Metodika gidrogeologiczieskich issledovanij*. Vysshaja Szkoła. Moskva.
- Knauth L.P., 1988 – *Origin and mixing history of brines, Paulo Duro basin, Texas, U.S.A.* Appl. Geoch., 3, 455–474.
- Knauth L.P., Beeunas M.A., 1986 – *Isotope geochemistry of fluid inclusions in Permian halite with implications for the isotope history of ocean water and the origin of saline formation waters*. Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 419–433.
- Knutsson G., Forsberg H.G., 1967 – *Laboratory evaluation of  $^{51}\text{Cr}$ -EDTA as a tracer for groundwater flow*. (w) *Isotopes in Hydrology*. IAEA, Vienna, 629–652.
- Koh D.C., Plummer N.L., Solomon D.K., Busenberg E., Kim Y.J., Chang H.W., 2006 – *Application of environmental tracers to mixing, evolution, and nitrate contamination of ground water in Jeju Island, Korea*. J. Hydrol., 327(1–2), 258–275.
- Konikov L.F., 1996 – *Numerical models of groundwater flow and transport*. (w) *Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrogeology*. IAEA-TECDOC-910, IAEA, Vienna, 59–112.
- Korom S.F., 2000 – *An adsorption isotherm for bromide*. Water Resour. Res., 36(7), 1969–1974.
- Kovac L., Drost W., 1992 – *Statistical analysis of stable isotope and single well point dilution data for the determination of groundwater flow direction in the Reuss Valley (Switzerland)*. (w) *Tracer Hydrogeology* (red.: Hötzl H., Werner A.). Balkema, Rotterdam, 193–196.
- Kowalczyk A., 2003 – *Formowanie się zasobów wód podziemnych w utworach węglanowych triasu śląsko-krakowskiego w warunkach antropopresji*. Pr. Nauk. UŚ, nr 112, Katowice.

- Kowalczyk A., Rubin K., Treichel W., Wróbel J., 2002 – *Odnawialność wód podziemnych szczelinowo–krasowego zbiornika Lubliniec–Myszków w świetle badań izotopowych*. Biul. PIG 404, Hydrogeologia, z. IV, 51–66.
- Kozerski B., Kwaterkiewicz A., 1984 – *Przepływ wód podziemnych w rejonie delty Wisły*. Arch. Hydrot., 31, 231–255.
- Kozerski B., Kwaterkiewicz A., 1988 – *Przyczyny i stan zasolenie wód podziemnych czwartorzędu w rejonie Gdańska* (w) *Aktualne problemy hydrogeologii*, Cz. I. Instytut Morski, Gdańsk, 93–104.
- Kozłowski J., 1997 – *Zjawisko mieszania się wód na przykładzie wybranych złóż wód leczniczych w Polsce*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. VIII (red.: Górski J., Liskowska E.). J. Wojewoda, Wrocław, 349–352.
- Krawiec A., 1999 – *Nowe wyniki badań izotopowych i chemicznych wód leczniczych Ciechocinka*. Prz. Geol., 47, 255–260.
- Krawiec A., 2005 – *Wyniki badań izotopowych i hydrochemicznych wód leczniczych z otworu Piła IG-1 w Kotuniu*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. XII (red. Sadurski A., Krawiec A.). Uniw. M. Kopernika, Toruń, 815–818.
- Krawiec A., Rübel A., Sadurski A., Weise S.M., Zuber A., 2000 – *Preliminary hydrochemical, isotope, and noble gas investigations on the origin of salinity in coastal aquifers of Western Pomerania, Poland*. (w) *Hydrogeology of the Coastal Aquifers*. Uniwersytet Toruński, Toruń, 87–93.
- Krawiec A., Zuber A., Wawrzyniak M., Rübel A., Weise S.M., 2005 – *Wstępne wyniki badań hydrogeochemicznych, izotopowych i gazów szlachetnych w ujęciach wód podziemnych Świnoujścia*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. XII (red. Sadurski A., Krawiec A.). Uniw. M. Kopernika, Toruń, 871–872.
- Kreft A., 1983 – *Problemy modelowania matematycznego dyspersji hydrodynamicznej*. Zesz. Nauk. AGH, Nr 958, Mat.-Fiz.-Chem. 61. Kraków.
- Kreft A., Zuber A., 1972 – *Radiometryczny pomiar wydatku strumienia dla określenia ucieczek wody do kopalni*. Nukleonika, 15, 305–312.
- Kreft A., Zuber A., 1978 – *On the physical meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions*. Chem. Eng. Sci., 33, 1471–1480.
- Kreft A., Zuber A., 1986 – *Comments on "Flux-averaged and volume-averaged concentrations in continuum approaches to solute transport"* by J.C. Parker and M. Th. van Genuchten. Water Resour. Res., 22, 1517–1528.
- Kreft A., Lenda A., Turek B., Zuber A., Czauderna K., 1974 – *Determination of effective porosities by the two-well pulse method*. (w) *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology 1974*. IAEA, Vienna, 295–312.
- Krotowicz J., 1968 – *Tryt w badaniach hydrogeologicznych*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Krouse H.R., 1980 – *Sulphur isotopes in our environment*. (w) Fritz P., Fontes J.Ch. (red.). *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 1. *The Terrestrial Environment*, A., Elsevier, Amsterdam, 435–471.
- Krouse H.R., Grinienko V.A. (red.), 1991 – *Stable Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment*. SCOPE 43, John Wiley & Sons, Singapore 1991.
- Krouse H.R., Mayer B., 2000 – *Sulphur and oxygen isotopes in sulphate*. (w) *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (red.: Cook P.G., Herczeg A.L.). Kluwer Academic Publishers, Boston, 195–231.
- Krouse H.R., Vial Ch.A., Eliuk L.S., Ueda A., Halas S., 1988 – *Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs*. Nature, 333, 415–419.
- Krumbein W.C., Graybill F.A., 1965 – *An Introduction to Statistical Models in Geology*. McGraw-Hill, New York.

- Krzycki J.A., Kenealy W.R., DeNiro M.J., Zeikus J.G., 1987 – *Stable carbon isotope fractionation by Methanosarcina barkeri during methanogenesis from acetate, methanol, or carbon dioxide-hydrogen*. Appl. Environ. Microbiol., 53(10), 2597–2599.
- Kulma R., Haładus R., Kania J., 2001 – *Badania modelowe warunków krążenia i wymiany wody w zbiorniku GZWP 451 – subzbiornik Bogucice*. Zakład Hydrogeologii i Ochrony Wód AGH, Kraków (niepublikowana).
- Kusakabe M., Robinson B.W., 1977 – *Oxygen and sulfur isotope equilibria in the BaSO<sub>4</sub>–HSO<sub>4</sub><sup>–</sup>–H<sub>2</sub>O system from 110 to 350 °C and applications*. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1033–1040.
- Kwaterkiewicz A., Sadurski A., Zuber A., 1999 – *Wiek wód podziemnych rejonu Leby i geneza ich zasolenia*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. IX (red. Krajewski S., Sadurski A.), PIG, Warszawa, 187–193.
- Kwaterkiewicz A., Sadurski A., Zuber A., 2000 – *Origin of salinity in coastal aquifers of Leba region as indicated by environmental isotopes*. (w) *Hydrogeology of the Coastal Aquifers* (red. Sadurski A.). Uniwersytet Toruński, Toruń, 169–174.
- Kyser T.K. 1987 – *Equilibrium fractionation factors for stable isotopes*. (w) *Short Course in Stable Isotope Geochemistry of Low Temperature Fluids* (red. Kyser T.K.), Mineralogical Association of Canada, Saskatoon, 1–84.
- Lachniet M.S., Paterson W.P., 2002 – *Stable isotope values of Costa Rican surface waters*. J. Hydrol., 260(1–4), 135–150.
- Lal D., Nijampurkar V.N., Rama S., 1970 – <sup>32</sup>Si hydrology. (w) *Isotope Hydrology*, IAEA, Vienna, 847–868.
- Lally A.E., 1992 – *Chemical procedures*. (w) *Uranium Series Disequilibrium* (red.: Ivanovich M., Harmon R.S.). Oxford University Press, 95–126
- LaMoreaux P.E. (red.), 1989 – *Hydrology of Limestone Terranes. Annotated Bibliography of Carbonate Rocks*. IAH, Intern. Contributions to Hydrogeology, Vol. 10.
- LaMoreaux P.E. (red.), 1993 – *Annotated Bibliography of Karst Terranes*. IAH, Intern. Contributions to Hydrogeology, Vol. 14.
- Land L.S., Prezbindowski D., 1981 – *The origin and evolution of saline formation waters: Lower Cretaceous carbonates, south central Texas, U.S.A.* J. Hydrol., 64, 51–74.
- Lapevic P.A., Novakowski K.S., Sudicky E.A., 1999 – *The interpretation of a tracer experiment conducted in a single fracture under conditions of natural groundwater flow*. Water Resour. Res., 35(8), 2301–2312.
- Lasa J, Mochalski P, Łokas E. 2002. *Determination of argon in air and water*. Chemia Analityczna, 47, 839–845.
- Lasa J, Mochalski P, Pusz J., 2004. *Evaluation of a pulse-discharge helium detector for the determination of neon concentrations by gas chromatography*. J. Chromatogr., A 1035, 261–264.
- Leap D.I., Kaplan D.G., 1988 – *A single-well tracing method for estimating regional advective velocity in a confined aquifers. Theory and preliminary laboratory verification*. Water Resour. Res., 24(2), 993–998.
- Lebecka J., Turek B., Zuber A., Barański L., 1968 – *Próby zastosowania metod jedno-otworowych do określania ucieczek wody przez zapory*. Nukleonika, 13(4–5), 451–460.
- Leduc C., Favreau G., Guero A., Daddy Gaoh A., 2006 – *Comment on “Estimating groundwater mixing ratios and their uncertainties using a statistical multi parameter approach” by Rueedi, J., Purtschert, R., Beyerle, U., Alberich, C., Kipfer, R.*, J. Hydrol., 2005, 305, 1–14. J. Hydrol., 318, 3–6.
- Lehmann B.E., Loosli H.H., Rauber D., Thonnard N., Willis R.D., 1991 – <sup>81</sup>Kr and <sup>85</sup>Kr in ground water, Milk River aquifer, Alberta, Canada. Appl. Geochem., 6, 419–423.
- Lehmann B.E., Davis S.N., Fabryka-Martin J.T., 1993 – *Atmospheric and subsurface sources of stable and radioactive nuclides used for groundwater dating*. Water Resour. Res., 29, 2027–2040.

- Lehmann B.E., Loosli H.H., Purtschen R., Andrews J.N., 1995 – *A comparison of chloride and helium concentrations in deep groundwaters*. (w) *Isotopes in Water Resources Management*, Vol. 1. IAEA, Vienna, 3–17.
- Lehmann, B.E., Love, A., Purtschert, R., Collon, P., Loosli, H.H., Kutschera, W., Beyerle, U., Aeschbach–Hertig, W., Kipfer, R., Frapet, S.K., Herzeg, A., Moran, J., Tolstikhin, I.N., Groeinger, M., 2003 – *A comparison of groundwater dating with Kr–81, Cl–36 and He–4 in four wells of the Great Artesian Basin, Australia*. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 211, 237–250.
- Lenda A., Zuber A., 1970 – *Tracer dispersion in groundwater experiments*. (w) *Isotope Hydrology 1970*. IAEA, Vienna, 619–641.
- Leontiadis I.L., Vergis S., Christodoulou Th., 1996 – *Isotope hydrology study of areas in Eastern Macedonia and Thrace, Northern Greece*. *J. Hydrol.*, 182 (1–4), 1–17.
- Lerner D.N., Issar A. S., Summers I., 1990 – *Groundwater Recharge. A Guide to Understanding and Estimating Natural Recharge*. IAH International Contribution to Hydrogeology, Vol. 8, Verlag Heinz Heise. Hannover.
- Leśniak P., 1979 – *Pochodzenie wód zmineralizowanych płaszczowiny magurskiej w rejonie Wysowej w świetle badań chemicznych i izotopowych*. *Arch. Inst. Nauk Geol. PAN*, Warszawa (niepublikowane).
- Leśniak P.M., 1980 – *The origin of the chloride waters at Wysowa, West Carpathians – chemical and isotopic approach*. *Acta Geol. Pol.*, 30, 519–550.
- Leśniak P.M., 1985 – *Open CO<sub>2</sub>-underground water system in the West Carpathians (south Poland) – chemical and isotopic evidence*. *Chem. Geol.*, 49, 275–286.
- Leśniak P.M., 1998 – *Origin of carbon dioxide and evolution of CO<sub>2</sub>-rich waters in the West Carpathians, Poland*. *Acta Geol. Pol.*, 48, 343–366.
- Leśniak P.M., 2005 – *Solanki, pochodzenie i niektóre metody badania*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. XII (red. Sadurski A., Krawiec A.). Uniw. M. Kopernika, Toruń, 19–24.
- Leśniak T., Motyka J., Zuber A., 1995 – *Zagrożenie źródeł czatkowickich przez eksploatację wapieni dolnokarbońskich w rejonie Krzeszowic*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. VII, Wyd. PROFIL, Kraków, 113–118.
- Leśniak P.M., Sakai H., Ishibashi J., Wakita H., 1997 – *Mantle helium signal in the West Carpathians, Poland*. *Geochem. J.*, 31, 383–394.
- Libby W.F., 1946 – *Atmospheric helium three and radiocarbon from cosmic radiation*. *Phys. Rev.*, 69, 671–672.
- Libby W.F., Begemann F., 1957 – *Continental water balance, ground water inventory and storage times, surface ocean mixing rates and world-wide water circulation patterns from cosmic-ray and bomb tritium*. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 12, 4, 277–296.
- Lippmann J., Stute M., Torgersen T., Moser D.P., Hall J.A., Lin L., Borcsik M., Bellamy R.E.S., Onstott T.C., 2003 – *Dating ultra-deep mine waters with noble gases and <sup>36</sup>Cl, Witwatersrand Basin, South Africa*. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 67(23), 4597–4619.
- Lis J., Hałas S., 1980 – *Preliminary results of stable carbon isotope studies in Sudetic and Carpathian mineral waters*. *Z.F.I. Mitteilungen*, Nr 29, 69–82.
- Liu X., Fehn U., Teng R.T.D., 1997 – *Oil formation and fluid convection in Railroad Valley, NV: a study using cosmogenic isotopes to determine the onset of hydrocarbon migration*. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, B123, 356–360.
- Llamas M.R., Simpson E.S., Alfaro P.E.M., 1982 – *Ground-water age distributions in Madrid basin, Spain*. *Ground Water*, 20(6), 688–694.
- Lloyd R.M., 1968 – *Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system*. *J. Geophys. Res.*, 73, 6099–6110.
- Longstaffe F.J., 1987 – *Stable isotope studies of diagenetic processes*. (w) *Short Course in Stable Isotope*

- Geochemistry of Low Temperature Fluids* (red. Kyser T.K.), Mineralogical Association of Canada, Saskatoon, 187–257.
- Loosli H.H., 1983 – *A dating method with argon–39*. Earth Planet. Sci. Lett., 63, 51–62.
- Loosli H.H., 1992 – *Applications of  $^{37}\text{Ar}$ ,  $^{39}\text{Ar}$  and  $^{85}\text{Kr}$  in hydrology, oceanography and atmospheric studies*. (w) *Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies*, IAEA, Vienna, 73–85.
- Loosli H.H., Oeschger H., 1969 –  *$^{37}\text{Ar}$  and  $^{81}\text{Kr}$  in the atmosphere*. Earth Planet. Sci. Lett., 7, 67–71.
- Loosli H.H., Lehmann B.E., Smethie W.M., 2000 – *Noble gas radioisotopes:  $^{37}\text{Ar}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{81}\text{Kr}$* . (w) *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (red.: Cook P.G., Herczeg A.L.) Kluwer Academic Publishers, Boston, 379–396.
- Love A.J., Herczeg A.L., Leaney F.W., Stadter M.H., Dighton J.C., Armstrong D., 1994 – *Groundwater residence time and palaeohydrogeology in the Otway Basin, South Australia:  $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ , and  $^{14}\text{C}$  data*. J. Hydrol. 153, 157–187.
- Lucas L.L., Unterweger M.P., 2000 – *Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium*. J. Res. Nat. Inst. Stand. Techn., 105, 541–549.
- Macioszczyk A., 1987 – *Hydrogeochemia*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Macioszczyk A. (red.), 2006 – *Podstawy hydrogeologii stosowanej*. PWN, Warszawa.
- Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002 – *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. PWN, Warszawa.
- Macioszczyk A., Płochniewski Z., 1997 – *Zagrożenia wód podziemnych występujących utworach oligocenu zanieczyszczeniami, ze szczególnym uwzględnieniem zasolenia neogenicznego*. (w) *Oligoceniński zbiornik wód podziemnych regionu mazowieckiego*. CBK PAN, Warszawa, 86–103.
- Macioszczyk T., 1985 – *Hydrogeologia niecki mazowieckiej w świetle badań modelowych*. (w) *Modelowanie dużych regionalnych systemów hydrogeologicznych* (red. Macioszczyk T.) Wyd. NOT. Warszawa, 9–54.
- Macioszczyk T., 1996 – *Badania modelowe niecki mazowieckiej*. Prz. Geol., 44, 397–400.
- Macioszczyk T., Kazimierski B., 1988 – *Czasy przebywania wody w poziomach trzeciorzędowych centralnego rejonu niecki mazowieckiej, jako analityczne wskaźniki wieku wody*. (w) *Aktualne problemy hydrogeologii*, cz. III. (red. B. Kozerski i in.). Wyd. Instytutu Morskiego, Gdańsk, 31–45.
- Macioszczyk T., Rodzoch A., Frączek E., 1994 – *Projektowanie stref ochronnych źródeł i ujęć wód podziemnych. Poradnik metodyczny*. Ministerstwo Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa, Warszawa.
- MacNamara J., Thode H.G., 1950 – *Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoric sulfur*. Phys. Rev., 78, 307–308.
- Maiss M., Brenninkmeijer C.A.M., 1998 – *Atmospheric  $\text{SF}_6$ : Trends, sources and prospects*. Environ. Sci. Techn., 32, 3077–3086.
- Mallén G., Małoszewski P., Flynn R., Rossi P., Engel M., Seiler K.-P., 2005 – *Determination of bacterial and viral transport parameters in a gravel aquifer assuming linear kinetic sorption and desorption*. J. Hydrol., 306, 21–36.
- Małecka D., 1997 – *Źródła masywu tatrzańskiego*. Acta Universitatis Lodzianis, Pholia Geogr. Phys., 2, 9–26.
- Małecka D., 2003 – *The thermal waters of Podhale, southern Poland: history of research, genesis and utility*. Geological Quarterly, 47(3), 195–210.
- Małecka D., Humnicki W., 1989 – *Rola warunków hydrodynamicznych w kształtowaniu reżimu Wywierzyska Olczyskiego*. Prz. Geol., 2, 78–84.
- Małecka D., Nowicki Z., 2002 – *Skład izotopowy wód podziemnych Tatr i Podhala*. Biuletyn PIG 404, Hydrogeologia, z. IV, 67–83.
- Małecka D., Kuderski D., Żaczekiewicz W., 1985 – *Hydrogeologiczne problemy wywierzyska Goryczkowego w świetle badań stacjonarnych*. (w) *Aktualne problemy hydrogeologii*. Wyd. AGH, Kraków, 575–588.

- Małecki J.J., Nawalany M., Witczak S., Gruszczyński T., 2006 – Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska. *Poradnik metodyczny*. Warszawa.
- Małoszewski P., 1994 – *Mathematical modelling of tracer experiments in fissured aquifers*. Freiburger Schriften zur Hydrologie, 2.
- Małoszewski P., Zuber A., 1982 – *Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers*. J. Hydrol., 57, 207–231.
- Małoszewski P., Zuber A., 1983 – *Theoretical possibilities of the  $^3\text{H}$ – $^3\text{He}$  method in investigations of groundwater systems*. Catena, 10, 189–198.
- Małoszewski P., Zuber A., 1984 – *Interpretation of artificial and environmental tracers in fissured rocks with a porous matrix*. (w) *Isotope Hydrology 1983*. IAEA, Vienna, 635–651.
- Małoszewski P., Zuber A., 1985 – *On the theory of tracer experiments in fissured rocks with a porous matrix*. J. Hydrol., 79, 333–358.
- Małoszewski P., Zuber A., 1989 – *Mathematical models for interpreting tracer experiments in fissured aquifers*. (w) *Isotope Techniques in the Study of the Hydrology of Fractured and Fissured Rocks*. IAEA, Vienna, 287–301.
- Małoszewski P., Zuber A., 1990a – *Mathematical modeling of tracer behavior in short-term tracer experiments in fissured rocks*. Water Resour. Res., 26, 7, 1517–1528.
- Małoszewski P., Zuber A., 1990b – *On the parameter estimation from artificial tracer experiments*. (w) *ModelCARE 90: Calibration and Reliability in Groundwater Modelling*. IAHS Publ. No. 195, 53–62.
- Małoszewski P., Zuber A., 1991 – *Influence of matrix diffusion and exchange reactions on radiocarbon ages in fissured carbonate rocks*. Water Resour. Res., 27, 8, 1937–1945.
- Małoszewski P., Zuber A., 1992 – *On the calibration and validation of mathematical models for the interpretation of tracer experiments in groundwaters*. Adv. Water Resour., 15, 47–62.
- Małoszewski P., Zuber A., 1993a – *Tracer experiments in fractured rocks: Matrix diffusion and the validity of models*. Water Resour. Res., 29(8), 2723–2735.
- Małoszewski P., Zuber A., 1993b – *Principles and practice of calibration and validation of mathematical models for the interpretation of environmental tracer data in aquifers*. Adv. Water Resour., 16, 173–190.
- Małoszewski P., Zuber A., 1996 – *Lumped parameter models for the interpretation of environmental tracer data*. (w) *Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrology*. IAEA–TECDOC–910, IAEA, Vienna, 9–58.
- Małoszewski P., Zuber A., 1997 – *Comment on "Convergent radial dispersion in a double-porosity aquifer with fracture skin: Analytical solution and application to a field experiment in fractured chalk" by Allen F. Moench*. Water Resour. Res., 33(3): 497–500.
- Małoszewski P., Turek B., Zuber A., 1978 – *Zastosowanie barwników fluorescencyjnych jako znaczników w badaniach wód podziemnych i przecieków do kopalń*. XXXVIII Sesja Naukowa AGH. Wyd. Geol., T. II, 275–284.
- Małoszewski P., Rauert W., Stichler W., Herrmann A., 1983 – *Application of flow models in Alpine catchment area using tritium and deuterium data*. J. Hydrol., 66, 99–109.
- Małoszewski P., Moser H., Stichler W., Bertleff B., Hedin K., 1990 – *Modelling of groundwater pollution by river bank filtration using oxygen-18 data*. (w) *Groundwater Monitoring and Management*. IAHS Publ. No. 173, 153–161.
- Małoszewski P., Harum T., Benischke R., 1992a – *Mathematical modelling of tracer experiments in the karst of Lurbach system. Transport Phenomena in Different Aquifers*. Steirische Beiträge zur Hydrologie, Band 43, 116–136.
- Małoszewski P., Harum T., Zojer H., 1992b – *Modelling of environmental tracer data. Transport Phenomena in Different Aquifers*. Steirische Beiträge zur Hydrologie, Band 43, 136–143.

- Małoszewski P., Benischke R., Harum T., Zojer H., 1998 – *Estimation of solute transport parameters in a karstic aquifer using artificial tracer experiments*. (w) *Shallow Groundwater Systems* (red.: Dillon P., Simmers I.). Balkema, Rotterdam, 177–190.
- Małoszewski P., Herrmann A., Zuber A., 1999 – *Interpretation of tracer tests performed in fractured rock of the Lange Bramke basin, Germany*. *Hydrogeol. J.*, 7(2), 209–218.
- Małoszewski P., Stichler W., Zuber A., Rank D., 2002 – *Identifying the flow systems in a karstic-fissured-porous aquifer, the Schneetalpe, Austria, by modelling of environmental  $^{18}\text{O}$  and  $^3\text{H}$  isotopes*. *J. Hydr.*, 256(1/2), 48–59.
- Małoszewski P., Zuber A., Bedbur E., Matthes G., 2003 – *Transport of three herbicides in ground water at Twin Lake test site, Chalk River, Ontario, Canada*. *Ground Water*, 41(3), 376–386.
- Małoszewski P., Büttner G., Apel R., Krafft H., Scholz M., Wagner B., 2005 – *Quantitative evaluation of tracer experiments in alpine karst and porous aquifers in the Berchtesgaden National Park*. *Landchaftsökologie und Umweltforschung*, 48, 11–18. Braunschweig.
- Małoszewski P., Maciejewski S., Stumpp Ch., Stichler W., Trimborn P., Klotz D., 2006 – *Modelling of water flow through typical Bavarian soils: 2. Environmental deuterium transport*. *Hydrol. Sci. J.*, 52(2), 298–313.
- Mamyrin B.A., Tolstikhin I.N., 1984 – *Helium Isotopes in Nature*. (w) *Developments in Geochemistry*, Vol. 3. Elsevier, Amsterdam.
- Manning A.H., Solomon D.K., 2003 – *Using noble gases to investigate mountain-front recharge*. *J. Hydrol.*, 275(3–4), 194–207.
- Marinov N.A., Oradovskaja A.E., Pineker E.W., Džuba A.A., Lomonosov I.S., Borisov W.N., Korolkova M.H., Pietrova N.G., Tolstikhin G.N., Alieksejeva L.P., 1983 – *Osnovy gidrogeologii. Ispolzovanie i ochrana podzemnykh vod*. Nauka. Novosibirsk.
- Marques J.M., Monteiro Santos F.A., Graça R.C., Castro R., Aires-Barros L., Mendes Victor L.A., 2001 – *A geochemical and geophysical approach to derive a conceptual circulation model of  $\text{CO}_2$ -rich mineral waters: A case study of Vilarelho de Raia, northern Portugal*. *Hydrogeol. J.*, 9, 584–596.
- Martian P., Sorenson Jr. K.S., Petrosn L.N., 2003 – *A critique of the internal tracer method for estimating contaminant degradation rates*. *Ground Water*, 41(5), 632–639.
- Mathias S.A., Butler A.P., McIntyre N., Wheater H.S., 2005 – *The significance of flow in the matrix of the Chalk unsaturated zone*. *J. Hydrol.*, 310, 62–79.
- Mattle N., Kinzelbach W., Beyerle U., Huggenberger P., Loosli H.H., 2001 – *Exploring an aquifer system by integrating hydraulic, hydrogeologic and environmental tracer data in a three-dimensional hydrodynamic transport model*. *J. Hydrol.*, 242, 183–196.
- Mayer B., 2005 – *Assessing sources and transformations of sulphate and nitrate in the hydrosphere using isotope techniques*. (w) *Isotopes in the Water Cycle – Past, Present and Future of a Developing Science*. Springer, Dordrecht, The Netherlands, 67–91
- Mayer B., Krouse H.R., 2004 – *Procedures for sulfur isotope abundance studies*. (w) *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques* (red. de Groot P.), Elsevier, Amsterdam, 538–596.
- Mayer B., Krouse H.R., Legge A.H., 1995 – *The fate of sulfur of industrial origin in the pedosphere and hydrosphere near a sour gas plant in Alberta, Canada*. (w) *Water-Rock Interaction* (red. Kharaka Y.K., Chudaev O.V.). Balkema, 207–210.
- Mazor E. 1972 – *Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from noble gases dissolved in groundwaters, Jordan Rift Valley, Israel*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 1321–1336.
- Mazor E., 1976 – *The Ram crater lake. A note on the revival a 2000-year-old groundwater tracing experiment*. (w) *Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology*. IAEA, Vienna, 179–181.
- Mazor E., 1998 – *Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology – The Applied Approach*. Marcel Dekker Inc.

- McGuire K.J., DeWalle D.R., Gburek W.J., 2002 – *Evaluation of mean residence time in subsurface waters using oxygen-18 fluctuations during drought conditions in the mid-Appalachians*. J. Hydrol., 261, 132–149.
- McNutt, R.H., 2000 – *Strontium isotopes*. (w) *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (red.: Cook P.G., Herczeg A.L.). Kluwer Academic Publishers, Boston, 233–261.
- Meigs i Beauheim, 2001 – *Tracer tests in fractured dolomite*, 1. *Experimental design and observed tracer recoveries*. Water Resour. Res., 37(5), 1113–1128.
- Michalec 2006 – *Badania stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  oraz zawartości uranu w wodach mineralnych i leczniczych Karpat* (niepublikowana praca doktorska). WFiIS AGH, Kraków.
- Michel R., Ernst T., Szidat S., Schnabel C., Synal H.-A., 2002 – *Iodine-129 as a long-lived tracer in the environment*. (w) *Study of Environmental Change using Isotope Techniques*, C&SP Papers Series 13/P, International Atomic Energy Agency, Vienna, 336–346.
- Mills W.B., Liu S., Fong P.K., 1991 – *Literature review and model (COMET) for colloid-metals transport in porous media*. Ground Water, 29, 199–208.
- Mizutani Y., Rafter T.A., 1969 – *Oxygen isotopic composition of sulphates: Part 4. Bacterial fractionation of oxygen isotopes in reduction of sulphate and in the oxidation of sulphur*. New Zealand Journal of Science, 12, 60–68
- Mizutani Y., Rafter T.A., 1973 – *Isotopic behaviour of sulphate oxygen in the bacterial reduction of sulphate*. Geochemical Journal, 6, 183–191.
- Mochalski P., 2005 – *Chromatograficzna metoda oznaczania Ne, Ar i N<sub>2</sub> w wodach podziemnych*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. XII (red. Sadurski A., Krawiec A.). Uniw. M. Kopernika, Toruń, 825–828.
- Moench A.F., 1995 – *Convergent radial dispersion in a double-porosity aquifer with fracture skin: Analytical solution and application to a field experiment in fractured chalk*. Water Resour. Res., 31(8), 1823–1835.
- Mojski J.E., 1993 – *Europa w plejstocenie*. Polska Agencja Ekologiczna. Warszawa.
- Mokrik R., Mazeika J., 2002 – *Oxygen isotope composition as late glacial palaeoclimate indicators of groundwater recharge in the Baltic Basin*. (w) *Study of Environmental Change using Isotope Techniques*. C&SP Papers Series 13/P IAEA, Vienna, 91–99.
- Moltyaner G.L., Killey R.W.D., 1988a – *Twin Lake tracer test: Longitudinal dispersivity*. Water Resour. Res., 24, 1613–1627.
- Moltyaner G.L., Killey R.W.D., 1988b – *Twin Lake tracer test: Transverse dispersivity*. Water Resour. Res., 24, 1628–1637.
- Mook, W.G., 2000 – *Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications*. Vol. I. *Introduction*. IHP-V, Technical Documents in Hydrology, No. 39, Vol. I, Unesco, Paris.
- Mook W.G. (red.), 2001 – *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications*, Vol. I–VI. IHP-V (Technical Documents in Hydrology) No. 39, UNESCO, Paris.
- Mook W.G., 2005 – *Introduction to Isotope Hydrology, Stable and Radioactive Isotopes of Hydrogen, Oxygen and Carbon*. IAH/Balkema, Rotterdam.
- Mook W.G., Keeling C.D., 1984 – *Carbon-13 in atmospheric CO<sub>2</sub>*. (w) *ZfI-Mitteilungen*, Akademie der Wissenschaften der DDR, 237–247.
- Mook W.G., Groeneweld D.J., Brouwn A.E., van Ganwijk A.J., 1974 – *Analysis of a runoff hydrograph by means of natural oxygen-18*. (w) *Isotope techniques in Groundwater Hydrology*. IAEA, Vienna, 145–155.
- Mook W.G., Koopmans M., Carter A.F., Keeling C.D., 1983 – *Seasonal latitudinal and secular variations in the abundance and isotopic ratios of atmospheric carbon dioxide. I. Results from land stations*. J. Geophys. Res., 88, 10915–10933.
- Moore W.S., 1998 – *Application of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ , and  $^{224}\text{Ra}$  in coastal waters to assessing coastal mixing rates and groundwater discharge to oceans*. Proc. Indian Acad. Sci. (Earth Planet. Sci.),

- 107(4), 343–349.
- Moore W.S., 1999 – *The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water*. Marine Chemistry, 65, 111–125.
- Moran J.E., Fehn U., Hanor J.S., 1995 – *Determination of source ages and migration patterns of brines from the U.S. Gulf Coast Basin using  $^{129}\text{I}$* . Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 5055–5069.
- Morfis A., Zojer H. (red.), 1986 – *Karst Hydrogeology of the Central and Eastern Peloponnesus (Greece). Steirische Beiträge zur Hydrogeologie*. Jahrgang 1985/86. Springer-Verlag, Wien.
- Morgenstern U., 2000 – *Silicon-32*. (w) *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (red.: Cook P.G., Herczeg A.L.). Kluwer Academic Publishers, Boston, 498–502.
- Morgenstern U., Gellermann R., Hebert D., Börner I., Stolz W., Vaikmae R., Rajamae R., Putnik H., 1995 –  $^{32}\text{Si}$  in limestone aquifers. Chem. Geol., 120, 127–134.
- Moser H., Rauert W., 1980 – *Isotopenmethoden in der Hydrologie*. Gebr. Borntraeger, Berlin.
- Moser H., Stichler W., 1970 – *Deuterium measurements on snow samples from the Alps*. Isotope Hydrology. IAEA Vienna, 43–57.
- Motyka J., 1998 – *A conceptual model of hydraulic networks in carbonate rocks, illustrated by examples from Poland*. Hydrogeol. J., 6, 469–482.
- Motyka J., Zuber A., 1992 – *Przepływ znaczników i polutantów przez węglanowe skały szczelinowate: 1 – Porowatość matrycy jako najważniejszy parametr*. (w) *Problemy hydrogeologiczne południowo-zachodniej Polski*, Wyd. „SUDETY”, Wrocław, 103–110.
- Motyka J., Witzak S., Zuber A., 1994 – *Migration of lignosulfonates in a karstic-fractured-porous aquifer: History and prognosis for a Zn-Pb mine, Pomorzany, southern Poland*. Environmental Geology, 24, 144–149.
- Motyka J., Porwisz B., Rajchel L., Zuber A., 2003 – *Wody mineralne Krzeszowic*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*. T. XI, cz. 1 (red.: Kozerski B., Jaworska-Szulc B.), 129–135.
- Münnich K.O., 1957 – *Messungen des  $\text{C}^{14}$  Gehalten von hartem Grundwasser*. Naturwissenschaften, 44, 32–39.
- Münnich K.O., Roether W., 1967 – *A comparison of carbon-14 and tritium ages of groundwater*. (w) *Radioisotopes in Hydrology*. IAEA, Vienna, 397–406.
- Nakamura K., Takai Y., Wada E., 1990 – *Carbon isotopes of soil gases and related organic matter in an agroecosystem with special reference to paddy fields*. (w) *Geochemistry of Gaseous Elements and Compounds*, Theophrastus Public S.A., Athens, Greece.
- Nałęcki T., Nełęcki P., 1999 – *Prędkość migracji zanieczyszczeń w strefie aeracji utworów piaszczystych*. (w) *Prędkość migracji zanieczyszczeń przez strefę aeracji na podstawie badań polowych i laboratoryjnych* (red. Kleczkowski A.S.). AGH, Kraków, 39–67.
- Namieśnik J., Łukasiak J., Jamrógiewicz Z., 1995 – *Pobieranie próbek środowiskowych do analizy*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- NEA, 1990 – *The International Hydrocoin Project, Level 2: Model validation*. Nuclear Energy Agency (NEA), Paris.
- Neretnieks I., 1980 – *Diffusion in the rock matrix: An important factor in radionuclide retardation?* J. Geoph. Res., 85(B5), 4375–4397.
- Neretnieks I., 1981 – *Age dating of groundwater in fissured rocks: influence of water volume in micropores*. Water Resour. Res., 17, 421–422.
- Neuman S.P., 2004 – *“From models to performance assessments: The conceptualization problems”* by John D. Bredehoff”. Ground Water, 42(5), 785–786.
- Neuman S.P., Winter C.L., Newman C.M., 1987 – *Stochastic theory of field-scale dispersion in anisotropic porous media*. Water Resour. Res., 23(3), 453–466.
- Négrel P.H., Petelet-Giraud E., 2005 – *Strontium isotopes as tracers of groundwater-induced floods: the somme case study (France)*. J. Hydrol., 305(1–4), 99–119.
- Nier A.O., 1950 – *A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen,*

- argon, and potassium. *Phys. Rev.*, 77, 789.
- Nolte E., Krauthan P., Korschinek G., Małoszewski P., Fritz P., Wolf M., 1991 – *Measurements and interpretation of  $^{36}\text{Cl}$  in groundwater, Milk River aquifer, Alberta, Canada*. *Applied Geochem.*, 6, 435–445.
- Nowicki Z., 1988 – *Pochodzenie i migracja wód podziemnych w utworach oligocenu niecki mazowieckiej w świetle badań izotopowych*. Praca doktorska. Arch. Inst. Nauk Geol. PAN, Warszawa (niepublikowane).
- Nowicki Z., 1991 – „*Wiek*” wód podziemnych występujących w utworach oligocenu niecki mazowieckiej na podstawie oznaczeń izotopowych. (w) *Współczesne Problemy Hydrogeologii*. SGGW–AR, Warszawa, Nr. 48, 178–183.
- Nowicki Z., 1992 – *Wyniki badań znacznikowych na terenie Kopalni Soli Wieliczka* Archem International. Warszawa (niepublikowane).
- Nowicki Z., 1999 – *Skład izotopów trwałych wód infiltrujących w późnym plejstocenie i holocenie na obszarze Polski centralnej*. (w) *Współczesne Problemy Hydrogeologii*. T. IX (red.: Krajewski S, Sadowski A.). PIG, Warszawa, 259–266.
- Nowicki Z., Szewczyk J., 2003 – *Ocena miąższości wiecznej zmarzliny na podstawie danych geotermicznych jako element analizy paleohydrogeologicznej*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. XI, cz. 1 (red.: Piekarek-Jankowska H., Jaworska-Szulc B.). Politechnika Gdańska, Gdańsk, 403–410.
- Nurmi P.A., Kurkonen I.T., Lahermo P.W., 1988 – *Geochemistry and origin of saline groundwaters in the Fennoscandian Shield*. *Appl. Geochem.*, 3, 185–203.
- Nüsslein B., Eckert W., Conrad R., 2003 – *Stable isotope biogeochemistry of methane formation in profundal sediments of Lake Kinneret (Israel)*. *Limnol. Oceanogr.*, 48(4), 1439–1446.
- Oliveira J., Burnett W. C., Mazzilli B.P., Braga E.S., Farias L.A., Christoff J., Furtado V.V., 2003 – *Reconnaissance of submarine groundwater discharge at Ubatuba coast, Brazil, using  $^{222}\text{Rn}$  as a natural tracer*. *J. Environm. Radioact.*, 69, 37–52.
- O’Nions R.K., Oxburg E.R., 1988 – *Helium, volatile fluxes and the development of continental crust*. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 90, 331–347.
- Oreskes N.K., Shrader-Frechette K., Belitz K., 1994 – *Verification, validation, and confirmation of numerical models in earth sciences*. *Science*, 263, 641–646.
- Osenbrück K., Lippmann J., Sonntag C., 1998 – *Dating very old pore waters in impermeable rocks by noble gas isotopes*. *Geochem. Cosmochim. Acta* 62(18), 3041–3045.
- Osmond J.K., 1980 – *Uranium disequilibrium in hydrologic studies*. (w) *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. I (red.: Fritz P., Fontes J.Ch.). Elsevier, Amsterdam, 259–282.
- Osmond J.K., Cowart J.B., 1976 – *The theory and uses of natural uranium isotopic variations in hydrology*. *At. Energy Rev.*, 14, 621–667.
- Osmond J.K., Cowart J.B. 1992 – *Groundwater*. (w) *Uranium Series Disequilibrium* (red.: Ivanovich M., Harmon R.S.). Oxford University Press, 290–333.
- Osmond J.K., Cowart J.B., 2000 – *U-series nuclides as tracers in groundwater hydrology*. (w) *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (red.: Cook P.G., Herczeg A.L.). Kluwer Academic Publishers, Boston, 498–502.
- Osmond J.K., Rydell H.S., Kaufman M.I., 1968 – *Uranium disequilibrium in groundwater: an isotope dilution approach in hydrologic investigations*. *Science*, 162, 997–999.
- Oster H., Sonntag C., Münnich K.O., 1996 – *Groundwater age dating with chlorofluorocarbons*. *Water Resour. Res.*, 32, 2989–3001.
- Oszczypko N., Zuber A., 2002 – *Geological and isotopic evidence of diagenetic waters in the Polish Flysch Carpathians*. *Geologica Carpathica*, 53(4), 1–13.
- Ozima M., Podosek F.A., 1983 – *Noble Gas Geochemistry*. Cambridge Univ. Press.
- Ozykurt N.N., Bayari C.S., 2003 – *LUMPED: a Visual Basic code of lumped-parameter models for*

- mean residence time analyses of groundwater systems*. Computer and Geosciences, 29(1), 79–90.
- Paczyński B. (red.), 2002 – *Ocena zasobów dyspozycyjnych wód leczniczych i potencjalnie leczniczych. Poradnik metodyczny*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- Paczyński B., Macioszczyk T., Kazimierski B., Mitrega J., 1996 – *Ustalanie dyspozycyjnych zasobów wód podziemnych. Poradnik metodyczny*. Wyd. MOŚNiL, Warszawa.
- Paloc H., Back W. (red.), 1992 – *Hydrogeology of Selected Karst Regions*. Intern. IAH, Intern. Contributions to Hydrogeology, Vol. 13.
- Pałys J., 1966 – *O genezie solanek w górnym karbonie na Górnym Śląsku*. Roczn. PTG 36, 121–154.
- Panno S.V., 2006 – *Characterization and identification of Na-Cl sources in ground water*. Ground Water, 44(2), 129.
- Panno S.V., Hackley K.C., Hwang H.H., Greenber S.E., Krapec I.G., Landsberger S., O'Kelly D.J., 2006 – *Source identification of sodium and chloride in natural waters: Preliminary results*. Ground Water, 44(2), 176–187.
- Park J. Bethke C.M., Torgersen T., Johson T.M., 2002 – *Transport modeling applied to the interpretation of groundwater <sup>36</sup>Cl age*. Water Resour. Res., 38(5) art. No. 1043
- Parker J.C., van Genuchten M.T., 1984 – *Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments*. Virginia Agric. Exper. Station Bull., 84–3.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 1999 – *User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations*. Water Resources Investigations Rep. 99–4259. USGS, Washington D.C.
- Paull C.K., Lorenson T.D., Borowski W.S., Ussler III W., Olsen K., Rodriguez N.M., 2000 – *Isotopic composition of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> species, and sedimentary organic matter within samples from the Blake Ridge: gas source implications*. (w) Paull C.K., Matsumoto R., Wallace P.J. and Dillon W.P. (Eds), Proc. of the Drilling Program, Scientific Results, Vol. 164, 67–78.
- Payne B.R., 1970 – *Water balance of Lake Chala and its relation to groundwater from tritium and stable isotope data*. J. Hydrol., 61, s. 47–58.
- Payne B.R., 1983 – *Radioisotopes for the estimation of the water balance of lakes and reservoirs*. (w) *Tracer Methods in Isotope Hydrology*. IAEA-TEDOC-291, IAEA, Vienna, s. 157–163.
- Payne B.R., 1990 – *The use of stable isotope tracers for the estimation of the direction of groundwater flow*. J. Hydr., 112, 395–401.
- Pazdro Z., 1983 – *Hydrogeologia ogólna*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Pazdro Z., Kozerski B., 1990 – *Hydrogeologia ogólna*, Wyd. Geol. Warszawa.
- Pearson F.J. Jr., Balderer W., Loosli H.H., Lehmann B.E., Matter A., Peters Tj., Schmassmann, Gautschi A., 1991 – *Applied Isotope Hydrogeology – A Case Study in Northern Switzerland*. Elsevier, Amsterdam.
- Petelet-Giraud E., Luck J.-M., Othman D.B., Negrel P., 2003 – *Dynamic scheme of water circulation in karstic aquifers as constrained by Sr and Pb isotopes. Application to the Hérault watershed, Southern France*. Hydrogeol. J., 11, 560–574.
- Phillips F.M., 2000 – *Chlorine-36*. (w) *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (red.: Cook P.G., Herczeg A.L.), Kluwer Academic Publishers, Boston, 299–346.
- Phillips F.M., Trotman K.N., Bentley H.W., Davis S.N., 1984 – *The bomb-<sup>36</sup>Cl pulse as a tracer for soil water movement near Sorocco, New Mexico*. (w) *Selected Papers on Water Quality and Pollution in New Mexico* (red. Stone W.J.). New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources Hydrologic Report, 7, 271–280.
- Piekarek-Jankowska H., 2003 – *Przejawy podmorskiego drenażu wód podziemnych w Zatoce Gdańskiej*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. XI, cz. 1 (red.: Piekarek-Jankowska H., Jaworska-Szulc B.). Politechnika Gdańska, Gdańsk, 153–163.
- Pilot J., Rösler H.J., Müller P., 1972 – *Zur geochemischen Entwicklung des Meerwassers und mariner*

- Sedimente im Phanerozoikum mittels Untersuchungen von S-, O- und C-Isotopen.* Neue Bergbau-technik 2. Jg. Heft 3, 161–168.
- Plata A., 1972 – *Isotopos en Hidrologia.* Alhambra S.A., Madrid.
- Plata B., 1989 – *Investigation of the origin of the water discharging at the Reocin mine using isotope techniques.* (w) *Isotope Techniques in the Study of the Hydrology of Fractured and Fissured Rocks.* IAEA, Vienna, 239–252.
- Ploethner D., Geyh M.A., 1990 –  $\delta^{18}O$  values as tracer of artificial groundwater recharge downstream of a reservoir. (w) *Memoires of the 22<sup>nd</sup> Congress of IAH, Lausanne, Vol. XXII, Part 1,* 553–539.
- Plummer L.N., 1995 – *Stable isotope enrichment in paleowaters of the southeast Atlantic Coastal Plain, United States.* *Science*, 262, 2016–2020.
- Plummer L.N., Busenberg E., 2000 – *Chlorofluorocarbons.* (w) Cook P.G., Herczeg A.L. (red.) *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology,* Kluwer Academic Publ., Boston, 441–478.
- Plummer L.N., Sprinkle C.L., 2001 – *Radiocarbon dating of dissolved inorganic carbon in groundwater from confined parts of the Upper Floridan aquifer, Florida, USA.* *Hydrogeol. J.*, 9, 127–150.
- Plummer N., Prestemon E.C., Parkhurst D.L., 1994 – *An iterative code (NETPATH) for modelling NET geochemical reactions along a flow PATH – version 2.0.* Water Resources Investigations, Rep. 94–4169. USGS, Washington D.C.
- Plummer L.N., Busenberg E., McConnel J.B., Drenkard S., Schlosser P., Michel R.L., 1998a – *Flow of river water into a karstic limestone aquifer. 1. Tracing the young fraction in groundwater mixtures in the Upper Floridan Aquifer near Valdosta, Georgia.* *Appl. Geochem.*, 13, 995–1015.
- Plummer L.N., Busenberg E., Drenkard S., Schlosser P., Ekwurzel B., Wepperning R., McConnel J.B., Michel R.L., 1998b – *Flow of river water into a karstic limestone aquifer. 2. Dating the young fraction in groundwater mixtures in the Upper Florida Aquifer near Valdosta, Georgia.* *Appl. Geochem.*, 13, 1017–1043.
- Plummer L.N., Ruppert M.G., Busenberg E., Schlosser P., 1999 – *Age of irrigation water in ground water from the Eastern Snake River Plain aquifer, South-Central Idaho.* *Ground Water*, 38(2), 264–283.
- Plummer L.N., Busenberg E., Böhlke J.K., Nelms D.L., Michel R.L., Schlosser P., 2001 – *Groundwater residence times in Shenandoach National Park, Blue Ridge Mountains, Virginia, USA: a multi-tracer approach.* *Chem. Geol.*, 179, 93–111.
- Plummer L.N., Bexfield L.M., Anderholm S.K., Sanford W.E., Busenberg E., 2004 – *Hydrochemical tracers in the middle Rio Grande Basin, USA: 1. Conceptualization of groundwater flow.* *Hydrogeol. J.*, 12, 359–388.
- Pluta I., 2003 – *Pochodzenie siarczanów w wodach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego w świetle badań izotopowych  $\delta^{34}S$  i  $\delta^{18}O$ .* *Prz. Gór.*, Nr 9, 42–54.
- Pluta I., 2005a – *Geneza wód w KWK Morcinek* (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. XII (red.: Sadurski A., Krawiec A.). Uniw. M. Kopernika, Toruń, 57–69.
- Pluta I., 2005b – *Wody kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego – geneza, zanieczyszczenia i metody oczyszczania.* *Pr. Nauk. GIG, Nr 865, GIG, Katowice*
- Pluta I., Hałas S., 2003 – *Identification of acid mine processes in coal mines of the Upper Silesian coal basin by  $\delta^{34}S$  and  $\delta^{18}O$  in sulphates.* (w) Kralik M., Häusler H., Kolesar C. (red.). First Conference on Applied Environmental Geology (AEG'03) in Central and Eastern Europe. Vienna 2003, Umweltbundesamt BE 228, 196–199.
- Pluta I., Zuber A., 1989 – *Uran i rad-226 a geneza solanek GZW.* (w) *Prace Nauk. Inst. Geotechn. Politechn. Wrocław. nr 58, Wrocław,* 505–510.
- Pluta I., Zuber A., 1995 – *Origin of brines in the Upper Silesian Coal Basin (Poland) inferred from stable isotope and chemical data.* *Appl. Geochem.*, 10, 447–460.
- Pluta I., Zuber A., Grabczak J., Ślaski R., Bebek M., 1993 – *Pochodzenie solanek w południowej części*

- GZW na przykładzie KWK Morcinek.* (w) *Współczesne problemy hydrogeologii.* Wyd. „SUDETY”, Wrocław, 95–100.
- Polański A., 1988 – *Podstawy geochemii.* Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Poreda R.J., Cerling T.E., Solomon T.K., 1988 – *Tritium and helium isotopes as hydrologic tracers in a shallow unconfined aquifer.* J. Hydrol., 103, 1–9.
- Porowski A., 2001a – *Charakterystyka czasoprzestrzennej zmienności chemizmu wód zmineralizowanych antykliny iwonickiej.* Prz. Geol., 49(4), 317–325.
- Porowski A., 2001b – *Chemical composition and origin of ionic ratios in the Iwonicz anticline mineralized groundwaters (Polish Outer Carpathians).* Ann. Soc. Geolog. Pol., 71, 123–134.
- Porowski A., 2004 – *Isotopic evidence of the origin of mineralized waters from the Central Carpathian Synclinorium, SE Poland.* Environ. Geol., 46, 661–669.
- Porwisz B., Radwan J., Zuber A., 1999 – *Zasilanie ujęć wód podziemnych rejonu Tylicza.* (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. IX (red.: Krajewski S., Sadurski A.), PIG, Warszawa, 287–291.
- Prohaska K., 1982 – *Formation of saline solutions in diapir stage.* Zesz. Nauk. AGH, Geologia 8, 35–49.
- Przewłocki K., 1975 – *Hydrologic Interpretation of the Environmental Isotope Data in the Eastern Styrian Basin.* Steirische Beiträge zur Hydrologie.
- Przewłocki K., Yurtsever Y., 1974 – *Some conceptual mathematical models and digital simulation approach in the use of tracers in hydrological systems.* (w) *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, 1974, Vol. II, IAEA, Vienna, 425–450.
- Przylibski T. A., 2002 – *Radon w środowisku wód podziemnych i górnej części litosfery.* Wiadomości Chemiczne, 56(11–12), 1003–1033.
- Przylibski T. A., 2005 – *Radon. Składnik swoisty wód leczniczych Sudetów.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Przylibski T. A., Staško S., Szczepanowski S., Modelska M., Dorda J., Kozłowska B., 2002 – *Wstępne wyniki badań koncentracji radu i radonu w wodach podziemnych i powierzchniowych górnej części zlewni Kamienicy (Masyw Śnieżnika, Sudety).* Prz. Geol., 50(5), 436–440.
- Przytuła E., Kazimierski B., Cabalska J., 1999 – *Chemizm wód poziomu oligońskiego centralnej części niecki mazowieckiej – w świetle wyników badań wykonanych w latach 1997–1998 oraz archiwalnych.* (w) *Współczesne problemy hydrogeologii* T. IX (red.: Krajewski S., Sadurski A.), PIG, Warszawa, 299–305.
- Rajchel L., Rajchel J., Szaran J., Hałas S., 2002 – *Sulfur isotopic composition of H<sub>2</sub>S and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> from mineral springs in the Polish Carpathians.* Isotopes Environ. Health Stud., 38(4), 277–284.
- Rajchel L., Zuber A., Duliński M., Rajchel J., 2004 – *Występowanie i geneza wód chlorkowych Soli.* Prz. Geol., 52(12), 1179–1186.
- Rajchel L., Zuber A., Duliński M., Rajchel J., 2005 – *Składy izotopowe i chemiczne oraz wieki wody ze źródeł siarczkowych w polskich Karpatach.* (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. XII (red.: Sadurski A., Krawiec A.). Uniw. M. Kopernika, Toruń, 583–588.
- Rank D., Völkl G., Małozewski P., 1992 – *Flow dynamics in an Alpine karst massif studied by means of environmental isotopes.* (w) *Isotope Techniques in Water Resources Development 1991*, IAEA, Vienna, 327–343.
- Richet P., Bottinga Y., Javoy M., 1977 – *A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules.* Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 5, 65–110.
- Rightmire C.T., 1978 – *Seasonal variation in pCO<sub>2</sub> and <sup>13</sup>C content of soil atmosphere.* Water Resour. Res., 14, 691–692.
- Robertson W.D., Cherry J.A., 1989 – *Tritium as an indicator of recharge and dispersion in a groundwater system in Central Ontario.* Water Resour. Res., 25, 1097–1109.
- Robertson W.D., Schiff S.L., 1994 – *Fractionation of sulphur isotopes during biogenic sulphate reduc-*

- tion below a sandy forested recharge area in south-central Canada. *J. Hydrol.*, 158, 123–134.
- Robinson B.W., 1973 – Sulphur isotope equilibrium during sulphur hydrolysis at high temperatures. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 18, 443–450.
- Roether W., 1967 – Estimating the tritium input to ground water from wine samples: ground water and direct run-off contribution to central European surface waters. (w) *Isotopes in Hydrology*, IAEA, Vienna, 73–90.
- Rogalski R., 1984 – Badania znacznikowe przepływów podziemnych w dolinie Chochotowskiej w Polskich Tatrach Zachodnich. *Prz. Geol.*, Nr 4, 223–228.
- Rogalski R., 1986 – Quantitative interpretation of tracer experiments performed in the karst of the Western Tatra Mts., Poland. (w) 5<sup>th</sup> International Symposium on Underground Water Tracing. Institute of Geology and Mineral Exploration (IGME), Ateny, 321–329.
- Roldão J., Lopes N., Stichler W., Zuber A., 1989 – Artificial and environmental tracers in the study of leakage under a dike of the Samuel Reservoir, Porto Velho, Brazil. (w) *Isotope Hydrology Investigations in Latin America*. IAEA–TECDOC–502, IAEA, Vienna, 103–111.
- Rózański K., 1977 – Określenie możliwości oznaczania kryptonu-85 w wodach podziemnych dla celów datowania. Praca doktorska, Akademia Górniczo–Hutnicza, Kraków.
- Rózański K., 1985 – Deuterium and oxygen-18 in European groundwaters – links to atmospheric circulation in the past. *Chem. Geol.*, 52, 349–363.
- Rózański K., 1987 – Izotopy trwałego tlenu i wodoru w atmosferycznej części cyklu hydrogeologicznego. *Zesz. Nauk. AGH 1098, Fizyka 10*. Wyd. AGH, Kraków.
- Rózański K., Ostrowski A., 1977 – Measurements of atmospheric krypton radioactivity. *Nukleonika*, 22, 343–347.
- Rózański K., Florkowski T., 1979 – Krypton-85 dating of groundwater. (w) *Isotope Hydrology 1978*, Vol. II. IAEA, Vienna, 949–961.
- Rózański K., Duliński M., 1988 – A reconnaissance study of water in the karst of the Western Tatra mountains. *Catena*, 15, 289–301.
- Rózański K., Rzepka, J., 1991 – Modification of D and <sup>18</sup>O content of water samples due to evaporation from leaky containers. *J. Appl. Rad. Isotopes*, 42, 129–133.
- Rózański K., Zuber A., 2000 – Wody infiltracji glacialnej w Europie – mit czy rzeczywistość. *Prz. Geol.*, 48, 796–803.
- Rózański K., Żurek A., 2001 – Identyfikacja pochodzenia azotanów w wodach podziemnych na podstawie ich składu izotopowego. (w) *Współczesne Problemy Hydrogeologii*, X, tom 2, 465–468.
- Rózański K., Sonntag Ch., Münnich K.O., Florkowski T., 1982 – Factors controlling stable isotope composition of modern European precipitation. *Tellus*, 34, 142–150.
- Rózański K., Araguas-Araguas L., Gonfiantini R., 1992 – Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science*, 258, 981–985.
- Rózański K., Araguas-Araguas L., Gonfiantini R., 1993 – Isotopic patterns in modern global precipitation. (w) *Climate Change in Continental Isotopic Records*. Geophysical Monograph, 78, American Geophysical Union, Washington DC, 1–37.
- Rózański K., Froehlich K., Mook W.G., 2001 – *Surface Water. Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications*, Vol. III. IHP-V (Technical Documents in Hydrology), No. 39, UNESCO, Paris.
- Rózkowski A., 1971 – Chemizm wód w utworach trzeciorzędowych Gónośląskiego Zagłębia. *Biul. Inst. Geol.* 249. Z badań hydrogeologicznych w Polsce, T. 1, 7–63.
- Rózkowski A., 1993 – Periglacial waters within the Muchelkalk aquifer in southern Poland. *Prace Nauk. UŚ*, nr 1334, 23–30.
- Rózkowski A., Przewłocki K., 1974 – Application of stable environmental isotopes in mine hydrogeology taking Polish coal basins as an example. (w) *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*,

1974. IAEA, Vienna, 481–502.
- Rózkowski A., Rudzińska T., 1978 – *Model hydrogeologiczny centralnego i północnego okręgu węglowego w Lubelskim Zagłębiu Węglowym*. Kwart. Geol., 22(2).
- Rózkowski A., Wilk Z. (red.), 1989 – *Warunki hydrogeologiczne Lubelskiego Zagłębia Węglowego*. Prace Inst. Geol. CXXXV, Wyd. Geol., Warszawa.
- Rudolph J., Rath H.K., Sonntag C., 1984 – *Noble gases and stable isotopes in <sup>14</sup>C dated paleowaters from central Europe and the Sahara*. (w) *Isotope Hydrology*, 1983. IAEA, Vienna, 467–477.
- Rudzińska T., 1980 – *Profil hydrogeologiczny Centralnego Rejonu Węglowego*. (w) LXXXVIII Sesja naukowa Instytutu Geologicznego, Wyd. Geol., Warszawa, 18–23.
- Rueedi J., Purtschert R., Beyerle U., Alberich C., Kipfer R., 2005 – *Estimating groundwater mixing ratios and their uncertainties using a statistical multi parameter approach*. J. Hydrol., 305, 1–14.
- Sadurski A., 1989 – *Górnokredowy system wód podziemnych Pomorza Wschodniego*. Zesz. Nauk. AGH, Geologia, 46, AGH, Kraków.
- Sakai H., 1968 – *Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes*. Geochem. J., 2, 29–49.
- Sakai H., 1977 – *Sulfate-water isotope thermometry applied to geothermal systems*. Geothermics, 5, 67–74.
- Sakai H., Dickson F.W., 1978 – *Experimental determination of the rate and equilibrium fractionation factors of sulfur isotope exchange between sulfate and sulfide in slightly acid solutions at 300 °C and 1000 bars*. Earth Planet. Sci. Lett., 39, 151–161.
- Sánchez-Vila X., Carrera J., 2004 – *On the striking similarity between the moments of breakthrough curves for a heterogeneous media and a homogeneous media with a matrix diffusion term*. J. Hydrol., 294, 184–175.
- Sandrin S.K., Brusseau M.L., Piatt J.J., Bodour A.A., Blanford W.J., 2004 – *Spatial variability of in situ microbial activity: biotracer tests*. Ground Water, 42(3), 374–383.
- Sanford W.E., 1997 – *Correcting for diffusion in carbon-14 dating of ground water*. Ground Water, 35, 2, 357–361.
- Sanford W.E., Cook P.G., Dighton J.C., 2002 – *Analysis of a vertical dipole tracer test in highly fractured rock*. Ground Water, 40(5), 535–542.
- Sanford W.E., Plummer L.N., McAda D.P., Bexfield L.M., Anderholm S.K., 2004 – *Hydrochemical tracers in the middle Rio Grande Basin, USA: Calibration of a groundwater flow model*. Hydrogeol. J., 12, 389–407.
- Sauter E. J., Laier T., Andersen C. E., Dahlgaard H., Schlüter M., 2001 – *Sampling of sub-seafloor aquifers by a temporary well for CFC age dating and natural tracer investigations*. J. Sea Res., 46, 177–185.
- Savin S.M., Epstein S., 1970 – *The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals*. Geochem. Cosmochim. Acta, 34, 25–42.
- Saxena R.K., Dressie Z., 1984 – *Estimation of groundwater recharge and moisture movement in sandy formations by tracing natural oxygen-18 and injected tritium profiles in the unsaturated zone*. (w) *Isotope Hydrology*, 1983, IAEA, Vienna, 139–150.
- Scheideger A.E., 1963 – *The Physics of Flow through Porous Media*. Univ. of Toronto Press, Toronto.
- Schlosser P., Stute M., Dörr H., Sonntag C., Münnich K.O., 1988 – *Tritium/<sup>3</sup>He dating of shallow groundwater*. Earth and Planetary Science Letters, 89, 353–362.
- Schlosser P., Stute M., Sonntag C., Münnich K.O., 1989 – *Tritogenic <sup>3</sup>He in shallow groundwater*. Earth and Planetary Science Letters, 94, 245–256.
- Schroth M.H., Istok J.D., Haggerty R., 2001a – *In situ evaluation of solute retardation using single-well push-pull tests*. Adv. Water Resour., 24, 105–117.
- Schroth M.H., Kleikemper J., Bollinger C., Bernasconi S.M., Zeyer J., 2001b – *In situ assessment of microbial sulfate reduction in a petroleum-contaminated aquifer using push-pull tests and stable isotope analyses*. J. Cont. Hydrol., 51(3–4), 179–195.

- Schulte U., Strauss H., Bergmann A., Obermann P., 1997 – *Isotopenverhältnisse der Schwefel- und Kohlenstoffspezies aus Sedimenten und tiefen Grundwässern der Niederrheinischen Bucht*. Grundwasser, 3/97, 369–373.
- Schwartz M. C., 2003 – *Significant groundwater input to a coastal plain estuary: assessment from excess radon*. Estuarine, Coastal and Shelf Sci., 56, 31–42.
- Scott M. K., Moran S. B., 2001 – *Ground water input to coastal salt ponds of southern Rhode Island estimated using  $^{226}\text{Ra}$  as a tracer*. J. Environm. Radioact., 54, 163–174.
- Seiler K.-P., Bertleff B., Einsele G., Hoffmann M., Lazik D., Małoszewski P., Plum H., 1995 – *Speicher-Durchfluß-Modelle zur Bewertung des Stoffen- und Stoffaustrags in unterschiedlichen Grundwasser-Zirkulationssystemen*. Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V. (DVWK), Heft 109. Kommissionsvertrieb Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn.
- Shapiro A.M., 2001 – *Effective matrix diffusion in kilometer-scale transport in fractured crystalline rock*. Water Resour. Res., 37(3), 507–522.
- Sheets R.A., Bair E.S., Rowe G.L., 1998 – *Use of  $^3\text{H}/^3\text{He}$  ages to evaluate and improve groundwater flow models in a complex buried-valley aquifer*. Water Resour. Res., 34, 1077–1089.
- Sheppard S.M.F., 1986 – *Characterization and isotopic variations in natural waters*. (w) *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes* (red.: Valley J.V., Taylor Jr H.P., O'Neil J.R.). *Reviews in Mineralogy*, Vol. 16. Mineralogical Society of America, Book Crafters Inc., Chelsea, Michigan 48118, USA, 165–183.
- Sidle W.C., 1998 – *Environmental isotopes for resolution of hydrology problems*. Environmental Monitoring and Assessment, 52, 389–410.
- Siegenthaler U., Schrotter U., Oeschger H., 1983 – *Sauerstoff-18 und Tritium als natürliche Tracer für Grundwasser*. Gas-Wasser-Abwasser, 63, 477–483.
- Sigman D.M., Casciotti K.L., Andreani, M., Barford C., Galanter M., Bohlke J.K., 2001 – *A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater*. Anal. Chem., 73, 4145–4153.
- Simpson E.S., Duckstein I., 1976 – *Finite state mixing-cell models*. (w) *Karst Hydrology and Water Resources*. Vol.2. *Water Resources Publications*, Fort Collins, Colorado, 489–508.
- Singleton M.J., Maher K., DePaolo D.J., Conrad M.E. Dresel P.E., 2006 – *Dissolution rates and vadose drainage from strontium isotope measurements of groundwater in the Pasco Basin, WA unconfined aquifer*. J. Hydrol., 321, 39–58.
- Skagius K., Neretnieks I., 1986 – *Porosities and diffusivities of some nonsorbing species in crystalline rocks*. Water Resour. Res., 22(3), 389–398.
- Sklash M.G., Farvolden R.N., 1979 – *The role of groundwater in storm runoff*. J. Hydrol., 43, 45–65.
- Sklash M.G., Farvolden R.N., Fritz P., 1976 – *A conceptual model of watershed response to rainfall, developed through the use of oxygen-18 as a tracer*. Canadian Journal of Earth Sciences, 13, 271–283.
- Slichter C.S., 1905 – *Field Measurements of the Rate of Movement of Underground Water*. USGS Water Supply Paper 140, Washington.
- Smethie W.M. Jr., Solomon D.K., Schiff S.L., Mathieu G., 1992 – *Tracing groundwater flow in the Borden aquifer using krypton-85*. J. Hydrol., 130, 279–297.
- Smith D.B., Wearn, P.L., Richards H.J., Rowe P.C., 1970 – *Water movement in the unsaturated zone of high and low permeability strata by measuring natural tritium*. (w) *Isotope Hydrology*, 1970. IAEA, Vienna, 73–87.
- Snow D. D., Spalding R. F., 1997 – *Short-term aquifer residence times estimated from  $^{222}\text{Rn}$  disequilibrium in artificially-recharged ground water*. J. Environm. Radioact., 37(3), 307–325.
- Sofer Z., Gat J.R., 1975 – *The isotope composition of evaporating brines: effect of the isotopic activity ratio in saline solutions*. Earth Plan. Sci. Lett., 26, 179–186.

- Solinst Techn. Bull., 2004 – *Advances in multilevel well technology*. Ground Water, 42, 319.
- Solomon D.K., Sudicky E.A., 1991 – *Tritium and helium-3 isotope ratios for direct estimation of special variations in groundwater recharge*. Water Resour. Res., 27, 2309–2319.
- Solomon D.K., Poreda R.J., Schiff S.L., Cherry J.A., 1992 – *Tritium and helium 3 as groundwater age tracers in the Borden aquifer*. Water Resour. Res., 28(3), 741–755.
- Solomon D.K., Schiff S.L., Poreda R.J., Clarke W.B., 1993 – *A validation of the  $^3\text{H}/^3\text{He}$  method for determining groundwater recharge*. Water Resour. Res., 29, 2951–2962.
- Solomon D.K., Hunt A., Poreda J. 1996 – *Source of radiogenic helium-4 in shallow aquifers: implications for dating young groundwater*. Water Resour. Res., 32, 1805–1813.
- Sołtyk W., Walendziak J., 1996 – *Zastosowanie metod izotopowych i pierwiastków śladowych do określania genezy zmian jakości wód podziemnych*. (w) *Problemy hydrogeologiczne południowo-zachodniej Polski* (red. Ciężkowski W., Ossuchowski J.). Dolnośląskie Wyd. Edukacyjne, Wrocław, 107–114.
- Spalding R.F., Exner M.E., 1991 – *Nitrate contamination in the contiguous United States*. (w) *Nitrate Contamination* (red.: Bogardi I., Kuzelka R.D.). Springer Verlag, Berlin, 13–48.
- Sprawozdanie, 1974 – *Sprawozdanie z badań izotopowych dotyczących wycieku w komorze F-II Kopalni Soli w Wieliczce*. IFiTJ AGH (niepublikowane).
- Stichler W., 1997 – *Isotopengehalten Tiefengrundwässern aus Erdöl- und Erdgasbohrungen im süd-deutschen Molassebecken*. Beiträge zur Hydrogeologie, 48(1), 81–88.
- Stichler W., Moser H., 1979 – *An example of exchange between lake and groundwater*. (w) *Isotopes in Lake Studies*. IAEA, Vienna, 115–120.
- Stichler W., Herrmann A., 1983 – *Application of environmental isotope techniques in water balance studies of small basins*. (w): *New Approaches in Water Balance Computations. IAHS-148*, Hamburg, 93–112.
- Stichler W., Małozzewski P., Moser H., 1986 – *Modelling of river water infiltration using oxygen-18 data*. J. Hydrol., 83, 355–365.
- Stichler W., Małozzewski P., Bertlef B., Trapp Ch., Watzel R., Weinsziehr R., 1999 – *Modeling of lake-groundwater interaction based on environmental isotope data*. (w) *Symposium on Isotope Techniques in Water Resources Development and Management*. IAEA, Vienna, CD ROM.
- Sturchio N.C., Du X., Purtschert R., Lehmann B.E., Sultan M., Patterson L.J., Lu Z.-T., Müller P, Bigler T., Bailey K., O'Connor P., Young L., Lorenzo R., Becker R., El Alfy Z., El Kaliouby, Dawood Y., Abdallah A.M.A., 2004 – *One million year old groundwater in the Sahara revealed by krypton-81 and chlorine-36*. Geoph. Res. Lett., 31, 5503–5507.
- Stute M., Deák J., 1989 – *Environmental isotope study ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ , D, noble gases) on deep groundwater circulation systems in Hungary with reference to paleoclimate*. Radiocarbon, 31, 902–918.
- Stute M., Schlosser P., 1993 – *Principles and applications of the noble gas paleothermometer*. (w) *Climate Changes in Continental Isotopic Records* (red.: Swart P.K., Lohmann K.C., McKenzie J., Savin S.). Geoph. Monogr., 78, AGU, Washington DC, 89–100.
- Stute M., Schlosser P., 2000 – *Atmospheric noble gases*. (w) *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (red.: Cook P.G., Herczeg A.L.). Kluwer Academic Publ., Boston, 349–378.
- Stute M., Talma S., 1998 – *Galacial temperatures and moisture transport regimes reconstructed from noble gases and O-18, Stampried aquifer, Namibia*. (w) *Isotope Techniques in the Study of Environmental Change*. IAEA, Vienna, 307–318.
- Stute M., Sonntag C., Deák J., Schlosser P., 1992 – *Helium in deep circulating groundwater in the Great Hungarian Plain: Flow dynamics and crustal and mantle helium fluxes*. Geochim. Cosmochim. Acta, 56, 2051–2067.
- Stute M., Clark J.F., Phillips F.M., Elmore D., 1993 – *Reconstruction of late glacial climates from the*

- groundwater archive:  $Cl$  and  $^{36}Cl$  in the Carizzo aquifer, Texas. (w) *Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere*. IAEA, Vienna, 259–270.
- Stute M., Forster M., Frischkorn H., Serejo A., Clark J.F., Schlosser P., Broecker W.S., Bonani G., 1995 – *Cooling of tropical Brazil (5 °C) during the last glacial maximum*. *Science*, 269, 379–383.
- Suchocki R.K., Land L.S., 1983 – *Isotopic geochemistry of burial-metamorphosed volcanogenic sediments, Great Valley sequence, northern California*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1487–1499.
- Suckow A., Sonntag C., 1993 – *The influence of salt on the noble gas thermometer*. (w) *Isotope Techniques in the Study of Past and Current Changes in the Hydrosphere and Atmosphere*. IAEA, Vienna, 307–318.
- Sudicky E.A., Frind E.O., 1981 – *Carbon-14 dating of groundwater in confined aquifers: Implications of aquitard diffusion*. *Water Resour. Res.*, 17, 1060–1064.
- Sudicky E.A., Frind E.O., 1982 – *Contaminant transport in fractured porous media: analytical solutions for a system of parallel fractures*. *Water Resour. Res.*, 18, 1634–1642.
- Swarzenski P.W., Reich C.D., Spechler R.M., Kindinger J.L., Moore W.S., 2001 – *Using multiple geochemical tracers to characterize the hydrogeology of the submarine spring off Crescent Beach, Florida*. *Chem. Geol.*, 179, 187–202.
- Szczepańska, J., Kmiecik, E., 1998 – *Statystyczna kontrola jakości danych w monitoringu wód podziemnych*. Wydawnictwa AGH, Kraków.
- Szklarczyk T., Witczak S., Nałęcki T., 2004 – *Model hydrogeologiczny subniecki kędzierzyńsko-głubczyckiej (GZWP 332) jako przykład odwzorowania złożonego systemu krążenia wód podziemnych*. (w) *Modelowanie przepływu wód podziemnych* (red.: Gurwin J., Staško S.). *Acta Universitatis Wratislaviensis*, No. 2729. Wyd. Uniw. Wrocław., 253–269.
- Śliwka I., Lasa J., Opoka M., Zuber A., Duliński M., 2001 – *Nowa metoda datowania młodych wód sześćofluorkiem siarki ( $SF_6$ )*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T.X, cz. 2 (red.: Bocheńska T. Staško S.). Uniw. Wrocław., Wrocław, 421–428.
- Śliwka I., Lasa J., Zuber A., Opoka M., Jackowicz-Korczyński M., 2004 – *Headspace extraction method for simultaneous determination of  $SF_6$ ,  $CCl_3F$ ,  $CCl_2F_2$  and  $CCl_2FCClF_2$  in water*. *Chemia Analityczna*, 49, 535–549.
- Šafanda J., Szewczyk J., Majorowicz J., 2004 – *Geothermal evidence of very low glacial temperatures on a rim of the Fennoscandian ice sheet*. *Geoph. Res. Lett.*, 31, art. No. LO7211.
- Šimišek J., Jarvis N.J., van Genuchten M.Th., Gardenas A., 2003 – *Review and comparison of models for describing nonequilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone*. *J. Hydrol.*, 272, 14–35.
- Takaoka N, Mizutani Y., 1987 – *Tritogenic  $^3He$  in groundwater in Takaoka*. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 85, 74–78.
- Tamers M.A., Ronzani C., Scharpenseel H.W., 1969 – *Naturally occurring chlorine-36*. *Atompraxis*, 15, 433–437.
- Taylor G.I., 1953 – *Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube*. *Proc. Roy. Soc., Ser. A* 219, 186–203.
- Taylor G.I., 1954 – *Diffusion and mass transport in tubes*. *Proc. Phys. Soc.*, B67, 857–869.
- Taylor H.P. Jr., 1974 – *The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition*. *Econ. Geol.*, 69, 843–883.
- Taylor H.P. Jr., 1977 – *Water/rock interactions and the origin of  $H_2O$  in granitic batholiths*. *J. Geol. Soc., London*, 133, 509–558.
- Țenu A., Davidescu F.D., 1983 – *Recherches isotopique sur les eaux souterraines des formations poreuses de la partie orientale de la Depresion Pannonienne*. (w): *Isotope Hydrology*, 1983, IAEA, Vienna, 193–206.
- Tescan L., 2002 – *Distributed modelling of flow and transport dynamics in large-scale karst aquifer system by environmental isotopes*. (w) *Use of Isotopes for Analyses of Flow and Transport Dynamics*

- in *Groundwater Systems*, CD-ROM, IAEA-UIAGS/CD 02-00131, IAEA, Vienna.
- Therrien R., Sudicky E.A., 1996 – *Three-dimensional analysis of variably saturated flow and solute transport in discretely-fractured porous media*. *J. Contam. Hydrol.*, 23(1), 1–44.
- Thompson G.M., Hayes J.M., 1979 – *Trichlorofluoromethane in groundwater: A possible tracer and indicator of groundwater age*. *Water Resour. Res.*, 15, 3, 546–554.
- Thonnard N., McKay L.D., Cumbie D.H., Joyner C.F., 1997 – *Status of laser based krypton-85 analysis development for dating of young ground water*. *Geol. Soc. Am. Abstr.*, 29(6), A78.
- Tomascak P.B., 2004 – *Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences*. (w) *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 55, Mineralogical Society of America, 153–195.
- Tompson A.F.B., Gelhar L.W., 1990 – *Numerical Simulation of solute transport in three-dimensional, randomly heterogeneous porous media*. *Water Resour. Res.*, 26(10), 2541–2562.
- Tonarini S., Pennisi M., Leeman W.P., 1997 – *Precise boron isotope analysis of complex silicate rocks using alkali carbonate fusion and ion exchange separation*. *Chem. Geol.*, 142, 129–137.
- Top Z., Brand L.E., Corbett R.D., Burnett W., Chantn J., 2001 – *Helium and radon as tracers of groundwater input into Florida Bay*. *J. Coastal Res.*, 17(4), 859–868.
- Toran L., Harris R.F., 1989 – *Interpretation of sulphur and oxygen isotopes in biological and abiological sulphide oxidation*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2341–2348.
- Torgersen T., 1989 – *Terrestrial helium degassing fluxes and the atmospheric helium budget: Implications with respect to the degassing processes of continental crust*. *Chem. Geol. (Isotope Geosci. Sect.)*, 79, 1–14.
- Torgersen T., Clarke W.B., 1985 – *Groundwater dating with helium isotopes, I. An evaluation of sources and the continental flux of crustal <sup>4</sup>He in the Great Artesian Basin, Australia*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1211–1218.
- Torgersen T., Ivey G.N., 1985 – *Helium accumulation in groundwater II: A model for the crustal <sup>4</sup>He degassing flux*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2425–2452.
- Torgersen T., Top Z., Clarke W.B., Jenkins W.J., Broecker W.S., 1977 – *A new method for physical limnology – tritium-helium-3 ages – results for lakes Erie, Huron and Ontario*. *Limnology and Oceanography*, 22, 181–193.
- Torgersen T., Clarke W.B., Jenkins W.J., 1979 – *The tritium/helium-3 method in hydrology*. (w) *Isotope Hydrology*, 1978, Vol. II. IAEA, Vienna, 917–930.
- Torgersen T., Kennedy B.M., Hiyagon H., Chiou K.Y., Reynolds J.H., Clarke H.B., 1989 – *Argon accumulation and the crustal degassing flux of <sup>40</sup>Ar in the Great Artesian basin, Australia*. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 92, 43–56.
- Torgersen T., Habermehl M.A., Phillips F.M., Elmore D., Kubik P., Jones B.G., Hemmick T., Gove H.E., 1991 – *Chlorine 36 dating of very old groundwater, 3. Further studies on the Great Artesian Basin, Australia*. *Water Resour. Res.*, 27, 3201–3213.
- Torgersen T., Drenjard S., Stute M., Schlosser P., Schapiro A., 1995 – *Mantle helium in groundwater of the eastern North America: Time and space constrains on sources*. *Geology*, 23, 675–678.
- Tracer Studies, 2001 – *Tracer Studies in the Unsaturated Zone and Groundwater (Investigations 1996–2001)*. Beiträge zur Hydrogeologie. Jahrgang 2001. Joanneum Research, Graz.
- Transport Phenomena, 1992 – *Transport Phenomena in Different Aqifers (Investigations 1987–1992)*. Steirische Beiträge zur Hydrogeologie. Jahrgang 2001. Joanneum Research, Graz.
- Trembacowski A., 1991 – *Sulphur and oxygen isotopes behaviour in sulphates of atmospheric groundwater system, observation and model*. *Nordic Hydrology*, 22, 49–66.
- Trembacowski A., Hałas S., 1983 – *Oxygen and sulfur isotope ratios in sulfate from atmospheric precipitations, The Book of Extended Synopsis*. IAEA, Vienna, 175.
- Trembacowski A., Świeca A., 2002 – *Sulphur and oxygen isotopic composition of sulphates in springs feeding the Wieprz River and other springs of Lublin Upland and Roztocze*. *Isotopes Environ. Health*

- Stud., 38, 285–306.
- Turkievich A., Winsberg L., Flotow H., Adams R.M., 1997 – *The radioactivity of atmospheric krypton in 1949–1950*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 94, 7807–7810.
- Vaikmäe R., Vallner L., Loosli H.H., Blaser P.C., Juillard-Tardent M., 2001 – *Plaeogroundwater of glacial origin in the Cambrian-Vendian aquifer of northern Estonia*. (w) *Palaeogroundwaters in Coastal Europe: evolution of groundwater since the late Pleistocene* (red.: Edmunds, W.M., Milne C.J.). Geological Society, London, Special Publication, 189, 17–29.
- van Warmerdam E.M., Frapé S.K., Aravena R., Drimmie R.J., Flatt H., Cherry J.A., 1995 – *Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents*. Appl. Geochem., 10, 547–552.
- Vandebohede A., Lebbe L., 2006 – *Double forced gradient test: Performance and interpretation of a field test using a new solute transport model*. J. Hydrol., 317, 155–170.
- Vengosh A., Spivack A.J., 2000 – *Boron isotopes in groundwater*. (w) *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (red.: Cook P.G., Herczeg A.L.), Kluwer Academic Publishers, Boston, 479–485.
- Vengosh A., Chivas A.R., McCulloch M.T., 1989 – *Direct determination of boron and chlorine isotopes in geological materials by negative thermal-ionization mass spectrometry*. Chem. Geol. (Isotope Geoscience Sect.), 79, 333–343.
- Vitvar T., 1998 – *Water Residence Times and Runoff Generation in a Small Prealpine Catchment*. Zürcher Geographische Schriften, H. 71. Geographisches Institut ETH, Zurich.
- Voerkelius S., Schmidt H.L., 1990 – *Natural oxygen and nitrogen isotope abundance of compounds involved in denitrification*. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 60, 364–366.
- Vogel J.C., Ehhalt D., 1967 – *The use of the carbon isotopes in groundwater studies*. (w) *Radioisotopes in Hydrology*. IAEA, Vienna, 383–395.
- Voss C.I., Wood W.W., 1994 – *Synthesis of geochemical, isotopic and groundwater modelling analysis to explain regional flow in a coastal aquifer of southern Oahu, Hawaii*. (w) *Mathematical models and their applications to isotope studies in groundwater hydrology*. IAEA–TECDOC–777, IAEA, Vienna, 147–178.
- Walker S.J., Weiss R.F., Salameh P.K., 2000 – *Reconstructed histories of the annual mean atmospheric mole fractions for the halocarbons CFC-11, CFC-12, CFC-113 and carbon tetrachloride*. J. Geoph. Res., 105(C6), 14285–14296.
- Wassenaar L.I., 1995 – *Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  in  $\text{NO}_3^-$* . Appl. Geochem., 10, 391–405.
- Weaver T.R., 2000 – *Stable isotopes of chlorine*. (w) *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (red.: Cook P.G., Herczeg A.L.), Kluwer Academic Publishers, Boston, 492–498.
- Wei H.F., Ledoux E., de Marsily, G., 1990 – *Regional modelling of groundwater flow and salt and environmental tracer transport in deep aquifers in the Paris basin*. J. Hydrol., 120, 341–358.
- Weise S.M., Moser H., 1987 – *Groundwater dating with helium isotopes*. (w) *Isotope Techniques in Water Resources Development*. IAEA, Vienna, 105–126.
- Weise S.M., Stichler W., 1997 – *Edelgasisotopen-Methoden als Werkzeug zur Untersuchung tiefreichender Grundwasser-Fließsysteme am Beispiel des süddeutschen Molassebeckens*. Beiträge zur Hydrogeologie, 48(1), 69–79.
- Weise S.M., Faber P., Stute M., 1992a – *Neon-21 – A possible tool for dating very old groundwaters?* (w) *Isotope Techniques in Water Resources Development*, 1991. IAEA, Vienna, 179–188.
- Weise S.M., Eichinger L., Forster M., Salvamoser J., 1992b – *Helium-3 and krypton-85 dating of shallow groundwater: diffusive loss and correlated problems*. (w) *Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies*, IAEA, Vienna, 147–162.
- Weise S.M., Drescher J., Schäfer K., Kirtsen T., Hansmann J., Kamm C., Kamm H., Machon L., 1995 – *Gas composition and noble gas isotope-derived model ages of the KTB-“4000 m fluid”*. Scientific Drilling, 5, 111–118.

- Weiss W., Sartorius, H., Stockburger H., 1992 – *The global distribution of atmospheric krypton-85: a data base for the verification of transport and mixing models.* (w) *Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies*, IAEA, Vienna, 29–62.
- Welhan J.A., 1987 – *Stable isotope hydrology.* (w) *Short Course in Stable Isotope Geochemistry of Low Temperature Fluids* (red. Kyser T.K.), Mineralogical Association of Canada, Saskatoon, 129–161.
- Werner A., 1998 – *TRACI – An example for mathematical tracing interpretation model.* (w) Käss W., *Tracing Technique in Geohydrology*. Balkema, Rotterdam, 376–381.
- White D.E., Barnes I., O'Neil J.R., 1973 – *Thermal and mineral waters of nonmeteoric origin, California Coast Ranges.* Geol. Soc. Am. Bull., 84, 547–560.
- Wilcox W.M., Solo-Gabriel H.M., Stenberg I.O., 2004 – *Use of stable isotopes to quantify flows between the Everglades and urban areas in Miami-Dade, Florida.* J. Hydrol., 293, 1–19.
- Wilson J.F., 1968 – *Fluorometric procedures for dye-tracing.* U.S. Geol. Survey Techniques of Water-Resources Investigations. Book 3, Ch. A12.
- Wilson R.D., Mackay D.M., 1993 – *The use of sulfur hexafluoride as a conservative tracer in saturated sandy media.* Ground Water, 31, 719–724.
- Wilson R.D., Mackay D.M., 1996 – *SF<sub>6</sub> as a conservative tracer in saturated media with high intragranular porosity of high organic carbon content.* Ground Water, 34, 241–249.
- Wilson A.M., Fenstemaker T., Sharp Jr. J.M., 2003 – *Abnormally pressured beds as barriers to diffusive solute transport in sedimentary basins.* Geofluids, 3, 203–212.
- Wischusen J.D.H., Fifield L.K., Cresswell R.G., 2004 – *Hydrogeology of Palm Valley, central Australia; a Pleistocene flora refuge?* J. Hydrol., 293, 20–46.
- Witczak S., 2005 – *Problemy implementacji dyrektyw Unii Europejskiej dotyczących ochrony jakości wód podziemnych.* (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. XII (red. Sadurski A., Krawiec A.). Uniw. M. Kopernika, Toruń, 57–69.
- Witczak S., Adamczyk A., 1994 – *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metody ich oznaczania.* Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ, tom I.
- Witczak S., Adamczyk A., 1995 – *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metody ich oznaczania.* Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ, tom II.
- Witczak S., Szczepańska J., Duda J., Różański K., Zuber A., 2001 – *Naturalne tło hydrochemiczne wód podziemnych: Podstawa zarządzania zbiornikami wodonośnymi.* Zeszyty Naukowe AGH, Geologia, 27(2–4), 501–511.
- Witczak, S., Duńczyk L., Motyka J., Oszczytko N., 2002 – *Regionalny wielowarstwowy model pola hydrodynamicznego w utworach fliszu karpackiego na przykładzie zlewni Kryniczanki.* Biuletyn PIG, 404, Hydrogeologia, z. IV, 263–289.
- Witczak S., Kania J., Różański K., Zuber A., 2004 – *Modeling flow and transport in a porous groundwater system with the aid of SF<sub>6</sub> and tritium.* (w) *Groundwater Flow Understanding from Local to Regional Scales.* CD-ROM, XXXIII Congress IAH & 7<sup>th</sup> Congress ALHSUD, Zacatacas, Mexico ISBN: 970-32-1749-4.
- Witczak S., Szklarczyk T., Kmieciak E., Szczepańska J., Zuber A., Różański K., Duliński M., 2006 – *Hydrodynamic modeling, environmental tracers and hydrochemistry of a confined sandy aquifer.* Geological Quarterly (w druku).
- Wood W.W., Kraemer T.F. Hearn P.P. Jr., 1990 – *Intragranular diffusion: an important mechanism influencing solute transport in clastic aquifers?* Nature, 247, 1569–1572.
- Yang H.-S., Hwang D.-W., Kim G., 2002 – *Factors controlling excess radium in the Nakdong River estuary, Korea: submarine groundwater discharge versus desorption from riverine particles.* Marine Chemistry, 78, 1–8.
- Yeh H.-V., 1980 – *D/H ratios and late stage dehydration of shales during burial.* Geochim. Cosmochim.

- Acta, 44, 341–352.
- Yeh H.-V., Savin S.M., 1976 – *The extent of oxygen isotope exchange between clay minerals and sea-water*. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 741–748.
- Yehdegho B., Róžański K., Zojer H., Stichler W., 1997 – *Interaction of dredging lakes with adjacent groundwater field: an isotope study*. J. Hydrol., 192, 247–270.
- Yurtsever Y., Gat J.R., 1981 – *Atmospheric waters*. (w) *Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle* (red.: Gat J.R., Gonfiantini R.). Technical Rep. Ser. No 210, IAEA, Vienna, 103–142.
- Zahn M.T., Seiler K.-P., 1992 – *Field studies on the migration of arsenic and cadmium in a carbonate gravel aquifer*. J. Hydrol., 133, 201–214.
- Zaikowski A., Kosanke B.J., Hubbard N., 1987 – *Noble gas composition of deep brines from the Palo Duro Basin, Texas*. Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 73–84.
- Ziegler, K., Howarth, R.J., Coleman, M.L., 2001 – *Palaeohydrodynamics of fluids in the Brent Group (Osberg Field, Norwegian North Sea) from chemical and isotope compositions of formation waters*. Appl. Geochem., 16, 609–632.
- Zlotnik V.A., Logan J.D., 1996 – *Boundary conditions for convergent radial tracer tests and effect of well bore hole mixing volum.* Water Resour. Res., 32(7), 2323–2328.
- Zoellmann K., Aeschbach-Hertig W., 2001 – <http://www.baum.ethz.ch/soft/boxmodel.html>
- Zoellmann K., Kinzelbach W., Fulda C., 2001 – *Environmental tracer transport ( $^3\text{H}$  and  $\text{SF}_6$ ) in the saturated and unsaturated zones and its use in nitrate pollution management*. J. Hydrol., 240, 187–205.
- Zuber A., 1970 – *A method for determining leakage velocities through the bottom of reservoirs*. (w) *Isotope Hydrology, 1970*. IAEA, Vienna, 761–771.
- Zuber A., 1971 – *Dyspersja znacznika przy przepływach przez ośrodki porowate w aspekcie zastosowań hydrogeologicznych*. Zesz. Nauk. AGH, Nr 302, AGH, Kraków.
- Zuber A., 1974 – *Theoretical possibilities of the two-well pulse method*. (w) *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology, 1974*. IAEA, Vienna, 277–294.
- Zuber A., 1981 – *Pomiary przecieków wody przez zaporę boczną Nr 1 ze zbiornika retencyjnego w Poraju*. Sprawozdanie IFiTJ AGH dla Huty Częstochowa (niepublikowane).
- Zuber A., 1983 – *On the environmental isotope method for determining the water balance components of some lakes*. J. Hydrol., 61, 409–427.
- Zuber A., 1986a – *Mathematical models for the interpretation of environmental radioisotopes in groundwater systems*. (w) Fritz P., Fontes J.Ch. (red.) – *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 2. The Terrestrial Environment B. Elsevier, Amsterdam, 1–59.
- Zuber A., 1986b – *Review of existing mathematical models for interpretation of tracer data in hydrology*. (w) *Mathematical Models for Interpretation of Tracer Data in Groundwater Hydrology*. IAEA–TECDOC–381. IAEA, Vienna, 69–113.
- Zuber A., 1986c – *On the interpretation of tracer data in variable flow systems*. J. Hydrol., 86, 45–57.
- Zuber A., 1987 – *O pochodzeniu wód typu zuber*. (w) *25 Lat Górnictwa Uzdrowiskowego*. Wyd. AGH, Kraków, 37–51.
- Zuber A., 1999 – *Interpretacja wieków trytowych wód podziemnych prostymi modelami matematycznymi*. Prz. Geol., 47(6), 571–573.
- Zuber A., Ciężkowski W., 1997 – *Regional parameters of some fissured aquifers in the Bohemian Massif obtained from environmental tracer data*. Acta Universitatis Wratislaviensis, No 2052, Hydrogeology, 181–197.
- Zuber A., Ciężkowski W., 1999 – *Parametry systemów wód podziemnych w Górach Bystrzyckich*. (w) *Współczesne Problemy Hydrogeologii*. T. IX (red.: Krajewski S., Sadurski A.). PIG, Warszawa, 373–378.
- Zuber A., Duliński M., 2005 – *Badania izotopowe wód kopalnianych Wieliczki wykonane w latach 1973–2004: rezultaty i ich interpretacja*. Opracowanie dla Kopalni Soli Wieliczka. WFiIS AGH, Kraków 2004 (niepublikowane).

- Zuber A., Grabczak J., 1985 – *Pochodzenie niektórych wód mineralnych Polski południowej w świetle dotychczasowych badań izotopowych.* (w) *Aktualne problemy hydrogeologii.* Wyd. AGH, Kraków, 135–148.
- Zuber A., Grabczak J., 1991 – *O pochodzeniu solanek mezozoiku Polski centralnej i północnej.* (w) *Współczesne Problemy Hydrogeologii.* Wyd. SGGW–AR, Warszawa, 202–207.
- Zuber A., Małozzewski P., 2001 – *Lumped parameter models.* (w) *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle* (red.: Mook W.G.), IHP, Technical Documents in Hydrology, No. 39. Vol. VI, Modelling. IAEA/UNESCO, Paris, 5–36.
- Zuber A., Michalczyk Z., 2001 – *Odporność kredy lubelskiej na zanieczyszczenia antropogeniczne według danych trytowych.* (w) *Współczesne problemy hydrogeologii.* Uniwersytet Wrocławski, Wrocław, 107–114.
- Zuber A., Motyka J., 1992 – *Przepływ znaczników i polutantów przez węglanowe skały szczelinowate: 2 Weryfikacja doświadczalna w skali regionalnej.* (w) *Problemy hydrogeologiczne południowo-zachodniej Polski,* Wyd. „SUDETY”, Wrocław, 111–118.
- Zuber A., Motyka J., 1994 – *Matrix porosity as the most important parameter of fissured rocks for solute transport at large scales.* *J. Hydrol.*, 158, 19–46.
- Zuber A., Motyka J., 1997 – *Relacje między przewodnością hydrauliczną a parametrami migracji w skałach krasowo-szczelinowych-porowych.* (w) *Współczesne problemy hydrogeologii,* J. Wojewoda, Wrocław, 495–497.
- Zuber A., Motyka J., 1998 – *Hydraulic parameters and solute velocities in triple-porosity karstic-fissured-porous carbonate aquifers: case studies in southern Poland.* *Environ. Geol.*, 34, 243–250.
- Zuber A., Pluta I., 1989 – *Wskaźniki izotopowe i chemiczne genezy solanek karbonu GZW.* (w) *Pr. Nauk. Inst. Geotechn. Politechn. Wrocł.* Nr 58, Wrocław, 497–504.
- Zuber A., Turek B., Małozzewski P., 1976 – *Znacznikowe badania prędkości filtracji przez zaporę we Włocławku* (niepublikowana). Sprawozdanie IFiTJ AGH.
- Zuber A., Grabczak J., Kolonko M., 1979 – *Environmental and artificial tracers in investigations of leakages to salt mines.* (w) *Isotope Hydrology,* 1978. Vol. I, 45–63.
- Zuber A., Małozzewski P., Turek B., 1980 – *Znacznikowe badania prędkości filtracji przez zaporę i w jej podłożu na stopniu wodnym we Włocławku.* IFiTJ AGH, Kraków (niepublikowana).
- Zuber A., Kleczkowski A.S., Myszka J., Witczak S., 1985 – *Wydajność i mineralizacja ujęcia wody z wysokiego tarasu Wisły na wschód od Krakowa w świetle badań izotopowych.* (w) *Aktualne problemy hydrogeologii.* Wyd. AGH, Kraków, 187–195.
- Zuber A., Małozzewski P., Stichler W., Herrmann A., 1986 – *Tracer relations in variable flow.* (w) 5<sup>th</sup> International Symposium on *Underground Water Tracing.* Institute of Geology and Mineral Exploration (IGME), Ateny, 355–360.
- Zuber A., Kozerski B., Sadurski A., Kwaterkiewicz A., Grabczak J., 1990 – *Origin of brackish waters in the Quaternary aquifer of the Vistula delta.* (w) *Proceedings, 11<sup>th</sup> Salt Water Intrusion Meeting (SWIM 11)* (red.: Kozerski B., Sadurski A.). Techn. Univ. of Gdańsk, Gdańsk, 240–262.
- Zuber A., Grabczak J., Śliwka I., 1992 – *Wyniki analiz izotopowych i znacznikowych w próbach wód z Kopalni Soli Wieliczka pobranych w 1991 r.* S.P.C. Intergeo, Kraków (niepublikowane).
- Zuber A., Weise S.M., Osenbrück K., Grabczak J., Ciężkowski W., 1995 – *Age and recharge area of thermal waters in Łądek Spa (Sudeten, Poland) deduced from environmental isotope and noble gas data.* *J. Hydrol.*, 167, 327–349.
- Zuber A., Weise S.M., Osenbrück K., Mateńko T., 1997a – *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 recharge.* *Appl. Geochem.*, 12, 643–660.
- Zuber A., Osenbrück K., Weise S.M., Pajnowska H., Grabczak J., 1997b – *Wstępne określenie wieku i temperatury zasilania wód w piaskach oligocenu niecki mazowieckiej metodami gazów szlachetnych.* (w) *Współczesne Problemy Hydrogeologii,* J. Wojewoda, Wrocław, 409–411.

- Zuber A., Ciężkowski W., Duliński M., Grabczak J., 1999 – *Wiek i położenie obszarów zasilania wód mineralnych Krynicy oszacowane ze zmian czasowych stężeń trytu oraz wartości  $\delta^{18}O$  i  $\delta D$* . Prz. Geol., 47(6), 574–583.
- Zuber A., Grabczak J., Garlicki A., 2000a – *Catastrophic inflows to Polish salt mines as related to the origin of water determined isotopically*. Environ. Geol., 39, 299–311.
- Zuber A., Weise S.M., Osenbrück K., Pajnowska H., Grabczak J., 2000b – *Age and recharge pattern of the Mazovian basin (Poland) as indicated by environmental tracers*. J. Hydrol., 233, 174–188.
- Zuber A., Sadurski A., Weise S.M., Rübél A., Osenbrück K., Grabczak J., 2000c – *Isotope and noble gas data of the Gdańsk Cretaceous Aquifer, Northern Poland*. (w) *Hydrogeology of the Coastal Aquifers* (red. Sadurski A.). Uniwersytet Toruński, Toruń, 181–186.
- Zuber A., Michalczyk Z., Małoszewski P., 2001a – *Great tritium ages explain the occurrence of good-quality groundwater in a phreatic aquifer of an urban area, Lublin, Poland*. Hydrogeol. J., 9(5), 451–460.
- Zuber A., Sadurski A., Weise S.M., Rübél A., Osenbrück K., Grabczak J., 2001b – *Badania izotopowe i gazów szlachetnych kredy gdańskiej*. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*. Uniwersytet Wrocławski (red.: Bocheńska T., Staško S., Wąsik M.), Wrocław, 115–123.
- 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 isotope, noble gas and chemical data*. J. Hydrol., 286(1–4), 87–112.
- Zuber A., Witczak S., Różański K., Śliwka I., Opoka M., Mochalski P., Kuc T., Karlikowska J., Kania J., Jackowicz-Korczyński M., Duliński M., 2005a – *Groundwater dating with  $^3H$  and  $SF_6$  in relation to mixing pattern, transport modeling and hydrochemistry*. Hydrol. Proc., 19, 2247–2275.
- Zuber A., Osenbrück K., Weise S.M., Kowalczyk A., Rubin K., 2005b – *Rezultaty badań gazów szlachetnych w GZWP-327, Lubliniec–Myszków*. (w) *Hydrogeologia obszarów zurbanizowanych i uprzemysłowionych*, t. 2 (red.: Kowalczyk A., Rózkowski A.). Pr. Wydz. Nauk o Ziemi UŚ, nr 37, 189–196.
- Zubrzycki A., 2002 – *Origin and evolution of Lower Jurassic formation waters from the West Pomerania, Poland*. Wiertnictwo Nafta Gaz 19(1), 285–296.

# Aneks I

## Podstawy teoretyczne metod znaczników środowiskowych

### I.1. Metoda izotopów trwałych tlenu i wodoru

#### I.1.1. Typy genetyczne wód podziemnych według ich składu izotopowego

Naturalny wodór składa się z dwóch trwałych izotopów, tj. prawie całkowicie z wodoru normalnego ( $^1\text{H}$ ), zwanego protem, i z ok. 0,015 % wodoru ciężkiego, oznaczanego jako ( $^2\text{H}$ ), lub D, zazwyczaj zwanego deuterem. Oprócz izotopów trwałych w wodrze naturalnym występuje również najcięższy izotop ( $^3\text{H}$ ), zwany trytem, który jest radioaktywny, a jego stężenie wagowe jest zanedbywalnie małe. Naturalny tlen składa się z mieszaniny trzech trwałych izotopów: ok. 99,76%  $^{16}\text{O}$ , ok. 0,04%  $^{17}\text{O}$  i ok. 0,20%  $^{18}\text{O}$ . Składy izotopowe mogą być wyrażane przez stosunki izotopowe, np.  $^{18}R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  i  $^2R = ^2\text{H}/^1\text{H}$ . Stosunki te wyrażane są jako względne odchylenia od standardu, którym obecnie jest VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), praktycznie identyczny z uprzednio używanym standardem (SMOW) (Coplen, 1996), a oba w dobrym przybliżeniu reprezentują średni skład izotopowy oceanu, będącego głównym rezerwuarem wody na Ziemi. Tak wyrażone stosunki są zdefiniowane wzorem (I.1) ( $\sigma$ ), wyrażonym w ‰

$$\delta = \frac{R_{\text{próbka}} - R_{st}}{R_{st}} \cdot 1000. \quad (\text{I.1})$$

Dla tak wyrażonych stosunków izotopowych tlenu i wodoru stosuje się odpowiednio zapisy  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  (dawniej także  $\delta\text{D}$ ) lub w uproszczeniu  $^{18}\delta$  i  $^2\delta$ . Ujemna wartość  $\delta$  oznacza zubożenie badanej próbki w cięższy izotop względem standardu. Im bardziej ujemna jest wartość  $\delta$ , tym bardziej woda jest zubożona w ciężki izotop. Powtarzalność (precyzja) oznaczeń składu izotopowego próbek wód słodkich wynosi zazwyczaj 0,1‰ dla  $\delta^{18}\text{O}$  i 1‰ dla  $\delta^2\text{H}$ . Precyzja oznaczeń solanek i ługów jest często 2–3 razy gorsza.

Występujące w przyrodzie różnice w stosunkach izotopów tlenu i wodoru są wywołane frakcjonowaniem w warunkach fizycznej lub chemicznej równowagi termodynamicznej, frakcjonowania nierównowagowego (kinetycznego), migracją dyfuzyjną cząsteczek wody oraz z jednokierunkowymi reakcjami chemicznymi i biochemicznymi. W cyklu hydrologicznym dominują procesy frakcjonowania związane ze zmianami fazowymi.

Skład izotopów trwałych tlenu i wodoru ma podstawowe znaczenie w określaniu genezy wód, jak na przykład ilustruje to rysunek 1.13 w rozdz. 1.3.1. Jednak terminologia dotycząca genezy wód nie jest ujednolicona, a nieporozumienia często dotyczą takich terminów, jak wody współczesne, glacialne, paleoinfiltracyjne i metamorficzne. Różne definicje nie stanowią istotnego problemu, jeżeli są przez autorów podane, co nie zawsze ma miejsce. Większość autorów przez wody współczesne rozumie wody zawierające tryt, tzn. zasilane po 1952 r., a inni jako wody współczesne definiują często wody zawierające chemiczne składniki wskazujące na zasilanie w epoce przemysłowej, a jeszcze inni wody ostatniego cyklu hydrogeologicznego, tzn. zasilane po ostatniej transgresji morskiej na badanym obszarze. Niektórzy autorzy wodami paleoinfiltracyjnymi nazywają wody zasilane w klimatach odmiennych od współczesnego, co jest nieprecyzyjną definicją, biorąc pod uwagę możliwość występowania wód interglacialnych oraz zmian klimatycznych w okresie holocenu. Na przykład wody współczesne w Omanie mają w obszarze zasilania skład izotopowy powyżej SMOW, a wodami paleoinfiltracyjnymi nazwane zostały znalezione wody artezyjskie, mające  $\delta^{18}\text{O} = -5\%$  i  $\delta^2\text{H} = -35\%$ , zasilane według metody  $^{14}\text{C}$  w okresie od 15 tys. do 4 tys. lat temu, czyli w innym klimacie obejmującym również holocen (Clark i Fritz, 1997). Czasami wody paleoinfiltracyjne rozumiane są jako wody zasilane w zimniejszym klimacie bezpośrednio przed holocenem, bez rozszerzania tego pojęcia na wody starsze. Jeszcze inni przez wody paleoinfiltracyjne rozumieją wody poprzednich cykli hydrogeologicznych.

Podane poniżej ogólne definicje genetyczne wód podziemnych są niezbędne dla ciągłości rozważań zawartych w niniejszym aneksie, dotyczącym jedynie składów izotopowych wód. Bardziej szczegółowe ich omówienie, oparte na zastosowaniu również innych znaczników oraz liczne przykłady wód podziemnych z obszaru Polski, zawarto w rozdz. 2.9.

Przez **wody meteoryczne** rozumie się wody opadowe, dla których głównym źródłem są oczywiście oceany. Składy izotopowe wód opadowych na diagramach  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$  zazwyczaj układają się wzdłuż linii nazywanej światową linią opadów (WMWL), wyrażoną w dobrym przybliżeniu równaniem  $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$  (p. rys. 1.13). Z wód pochodzenia opadowego wygodnie jest wyróżniać wody **infiltracji bezpośredniej, rzecznej, jeziornej i lodowcowej**.

Wody **infiltracji holocenijskiej** mają zazwyczaj skład izotopowy zbliżony do średniego rocznego składu izotopowego opadów w danym rejonie. Wody te dzielą się na **wody współczesne**, tzn. zawierające znaczniki i/lub zanieczyszczenia antropogeniczne, oraz **wcześniejsze wody holocenijskie** (czasem nazywane skrótowo **wodami holocenijskimi**).

Wody współczesne są często zmieszane z wodami starszymi lub nieinfiltracyjnymi, a ich rozpoznanie wymaga zazwyczaj kompleksowego zastosowania różnych znaczników.

Przez **wody wieku glacialnego** (skrótowo wody glacialne) rozumie się wody o składzie izotopowym wyraźnie lżejszym niż wody współczesne, a więc zasilane w klimacie chłodniejszym od współczesnego, jeżeli można wykluczyć zasilanie z obszaru górskiego (np. przez infiltrację wody rzecznej spływającej z obszaru górskiego). Inne znaczniki muszą potwierdzać znaczny wiek tych wód lub niższą temperaturę zasilania. Na obszarze Polski są to najczęściej wody zasilane w końcowych etapach ostatniego zlodowacenia. Do wód wieku glacialnego należy też zaliczyć wody z topniejących lodowców (ang. *glacial meltwater*), które mogą być zachowane w niektórych systemach podziemnych. Definicja wód wieku glacialnego i ich istnienie na obszarze Polski jest przedmiotem kontrowersji (p. Aneks I.1.4).

**Wody infiltracji interglacialnej** są wodami mającymi skład izotopowy zbliżony do wód holocenijskich, przy tym inne znaczniki powinny potwierdzać ich znaczny wiek.

Wody wieku glacialnego i interglacialne zalicza się do **wód plejstocenijskich**, chociaż niektórzy autorzy przez wody plejstocenijskie rozumieją wody z okresu ostatniego zlodowacenia. Jednak termin ten jest niezbyt precyzyjny, gdyż nie pozwala odróżnić wód zasilanych w różnych okresach klimatycznych plejstocenu.

Wszystkie wymienione wody wygodnie jest czasem zaliczać według starej terminologii do **wód czwartorzędowych**, dla odróżnienia od wód **przedczwartorzędowych**.

W okresach bezpośrednio przedplejstocenijskich, klimat Ziemi był na ogół w dłuższych okresach znacznie cieplejszy, wskutek czego zachowane na obszarze Polski wody infiltracyjne tych okresów mają wyraźnie cięższe składy izotopowe niż wody holocenijskie i plejstocenijskie. Dotychczas nie znaleziono wód z przedplejstocenijskich okresów glacialnych i dlatego przez **wody infiltracji przedplejstocenijskiej** rozumie się wody o składzie izotopowym znajdującym się na linii opadów (WMWL) lub blisko tej linii, ale o wartościach  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  wyraźnie wskazujących na cięższe izotopowo składy (mniej ujemne wartości) niż wody infiltracji czwartorzędowej. Taka interpretacja musi jednak opierać się na dodatkowych przesłankach, ponieważ taki sam skład izotopowy mogą mieć wody mieszane, powstające ze zmieszania wód infiltracyjnych różnego wieku z sedymentacyjnymi wodami morskimi lub ze współczesnymi wodami morskimi w strefach przybrzeżnych. Na przykład wody Bałtyku, będące rezultatem mieszania się wód oceanu i wód rzecznych, mają właśnie takie pośrednie składy izotopowe (Fröhlich i in., 1987; rozdz. 2.9).

Termin infiltracyjne wody przedplejstocenijskie obejmuje kilka typów wód, które w sprzyjających warunkach mogą być dokładniej zidentyfikowane. Na przykład wody infiltracji przedplejstocenijskiej, będące w kontakcie hydraulicznym z wodami czwartorzędowymi (np. w tym samym systemie, ale głębiej i dalej od obszaru zasilania), są zazwyczaj **wodami przedplejstocenijskimi ostatniego cyklu hydrogeologicznego** (tzn. zasilane po ostatniej transgresji morskiej w danym rejonie).

Przez **wody pochodzenia morskiego** (ang. *marine waters*) rozumie się zwykle wody oceaniczne. Przez **wody sedymentacyjne** (lub synsedymentacyjne), morskie lub lądowe rozumie się wody uwięzione w przestrzeniach porowych (ang. *connate water*) w procesie tworzenia się osadów. Stare wody synsedymentacyjne zazwyczaj są pogrzebane, chociaż mogą być wyciskane do innych utworów i/lub mieszać się adwekcyjnie lub dyfuzyjnie z wodami infiltracyjnymi i dehydratacyjnymi. Nieprzetworzone **morskie wody sedymentacyjne** są rozpoznawalne przez podobieństwo składu izotopowego zbliżonego do SMOW. Jednak oceaniczne wody sedymentacyjne mają zazwyczaj zmieniony skład izotopowy w sposób charakterystyczny dla odparowanej wody oceanicznej lub zmienione wartości  $\delta^{18}\text{O}$  w kierunku dodatnich wartości wskutek wymiany ze skałami w wysokich temperaturach (Aneks I.1.5). Nieprzetworzone wody mórz śródlądowych mają składy izotopowe położone blisko linii opadów, ale po prawej jej stronie i znacznie poniżej wartości SMOW. Przetworzenie takich wód zachodzi podobnie jak wód oceanicznych. Wody wyraźnie odseparowane nieprzepuszczalnymi utworami od aktywnego obiegu są **pogrzebanymi wodami** (ang. *buried waters*) paleoinfiltracyjnymi lub sedymentacyjnymi poprzednich cykli.

Wody oceaniczne w przeszłości ulegały pewnym zmianom związanym głównie z wahaniami wielkości czap lodowych. Istnieją zróżnicowane poglądy na skład izotopowy oceanów w dalekiej przeszłości geologicznej (ponad 250 mln lat temu), jednak według najnowszych poglądów skład oceanu światowego był w przybliżeniu stały nawet przez ostatnie 2500 mln lat. Krótki przegląd tego problemu podał Sheppard (1986). Skład izotopowy wód porowych osadów kenozoicznych oceanu światowego waha się w granicach od ok.  $-3$  do ok.  $+2,5\%$  dla  $\delta^{18}\text{O}$  i od ok.  $-8$  do ok.  $+16\%$  dla  $\delta^2\text{H}$  (Longstaffe, 1987).

Nieporozumienia powoduje termin wody metamorficzne. W literaturze izotopowej przez **wody metamorficzne** najczęściej rozumie się wody uwolnione z minerałów skałotwórczych podlegających metamorfizmowi lub będące w równowadze z takimi minerałami (Sheppard, 1986). Czasami przez wody metamorficzne rozumiane są także wody infiltracyjne i/lub sedymentacyjne biorące udział w procesach metamorfizmu.

Oczekiwane składy izotopowe dehydratacyjnych wód metamorficznych są oszacowane ze składów izotopowych skał dla znanych współczynników frakcjonowania izotopowego i typowej temperatury procesów metamorficznych. Według Shepparda (1986) zakresy składów izotopowych tych wód mieszczą się w zakresie od ok.  $+3$  do ok.  $+20\%$  dla  $\delta^{18}\text{O}$  i od ok.  $0$  do ok.  $-70\%$  dla  $\delta^2\text{H}$ . Zazwyczaj jednak górne granice są podawane odpowiednio jako ok.  $+5\%$  i  $-30\%$ . Niskiej temperaturze dehydratacji odpowiadają niższe wartości  $\delta^{18}\text{O}$  (od ok.  $+3$  do ok.  $+7\%$ ) i wyższe wartości  $\delta^2\text{H}$  (od ok.  $0$  do ok.  $-30\%$ ). Wymienione wyżej wody diagenetyczne mają składy izotopowe zazwyczaj w granicach od ok.  $+5$  do ok.  $+7\%$  dla  $\delta^{18}\text{O}$  i od ok. od ok.  $-25\%$  do ok.  $-30\%$  dla  $\delta^2\text{H}$ .

Rzadziej stosowany jest termin **wody diagenetyczne**, chociaż ich występowanie jest znacznie częstsze niż wód metamorficznych. Są to wody uwolnione z uwodnionych minerałów ilastych w procesach późnej diagenety. Często są one zaliczane do

omówionych wód metamorficznych, co powoduje nieporozumienia. Gdy przyjmie się temperaturę późnej diagenety jako bliską wczesnemu metamorfizmowi, wtedy mają one skład izotopowy zbliżony do podanych wartości charakterystycznych dla niskotemperaturowego metamorfizmu. Aby uniknąć kontrowersji, lub w razie niepewności co do dominującego efektu, można stosować wspólny termin wody **dehydratacyjne**. Do wód dehydratacyjnych należy zaliczyć także wody uwalniane z gipsów przy ich przechodzeniu w anhydryty. Związane wody gipsów pochodzenia morskiego mają zazwyczaj zmieniony skład izotopowy wskutek wymiany izotopowej z późniejszymi wodami infiltracyjnymi (Hałas i Krouse, 1982).

**Wody juwenilne**, tzn. pochodzące z płaszcza lub jądra Ziemi, nie zostały nigdy stwierdzone w obszarze hydrosfery, a więc termin ten został raczej zaniechany. Przez **wody magmowe** rozumie się wody w równowadze z magmą niezależnie od ich pochodzenia. Ich skład izotopowy został obliczony ze składów minerałów skał magmowych, stosując współczynniki frakcjonowania minerał-skała dla temperatury w zakresie ok. 700–1200 °C (Sheppard, 1986). Wody uwolnione ze skał zagłębiających się w górnym płaszczu Ziemi (nazwane „*andesitic waters*”) mają skład izotopowy  $\delta^{18}\text{O} = (8 \pm 2)\text{‰}$  i  $\delta^2\text{H} = (-20 \pm 10)\text{‰}$  i w niektórych rejonach wulkanicznych stanowią domieszkę do wód infiltracyjnych, tworząc wody mieszane (np. Clark i Fritz, 1997, IAEA-IHLS, 2004).

Termin **wody termalne** nie jest pojęciem genetycznym, a więc wody te mogą być pochodzenia infiltracyjnego, paleoinfiltracyjnego, magmowego, morskiego lub mieszanego. Na diagramach  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$  nawet wody termalne pochodzenia infiltracyjnego zazwyczaj różnią się od współczesnych wód infiltracyjnych danego rejonu wskutek wymiany izotopowej tlenu.

**Wody organiczne** (Sheppard, 1986) powstają wskutek bezpośrednich lub pośrednich przekształceń materii organicznej w różnych procesach. Występowanie czystych wód organicznych w formacjach geologicznych jest bardzo mało prawdopodobne, mogą one jednak stanowić domieszkę innych wód, zmieniając nieco ich skład izotopowy.

Sheppard (1986) zaproponował także termin **wody egzotyczne** (ang. *exotic water*) dla wód spoza badanego systemu, zazwyczaj o trudnym do identyfikacji pochodzeniu. Termin ten nie został powszechnie przyjęty, chociaż wydaje się on przydatnym dla ogólnego określenia rzadkich przejawów wód o nietypowych i niewyjaśnionych składach izotopowych.

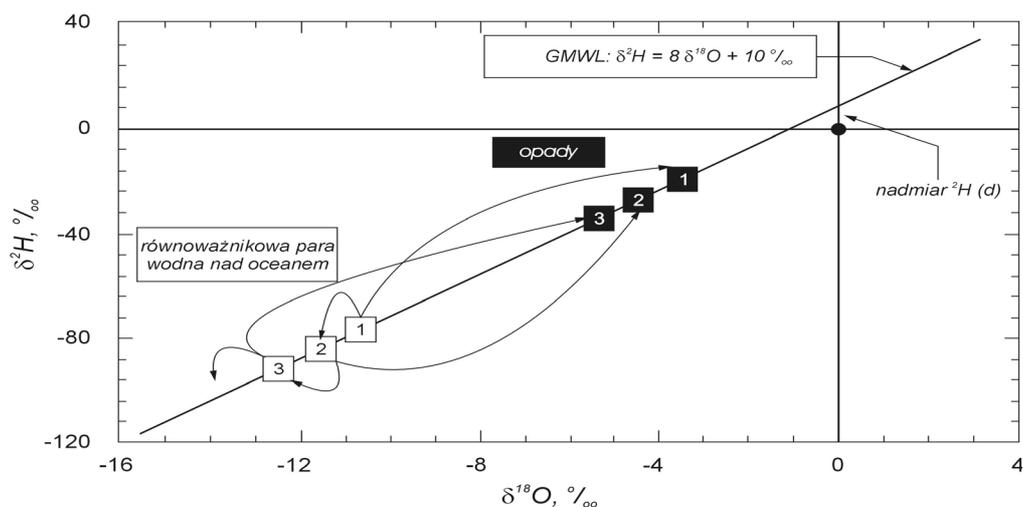
W literaturze światowej rzadko stosowany jest termin **wody reliktowe** (ang. *fossil waters*), które można zdefiniować jako pozostałości jakiegoś zdarzenia lub procesu, mającego miejsce w przeszłości geologicznej. W tym sensie wody reliktowe obejmują wszystkie wody wyraźnie starsze niż wody współczesne, a więc jest to termin stanowiący zbyt mało precyzyjny, biorąc pod uwagę możliwości interpretacyjne metod hydrochemicznych, a zwłaszcza izotopowych. Jednak udanym przykładem zastosowania podobnego terminu było nazwanie wodami młodoreliktowymi zasolonych wód zachowanych w morskich osadach holocenów delty Wisły (Kozerski i Kwaterkiewicz, 1984).

Termin **wody złożowe** (ang. *formation water*) nie ma znaczenia genetycznego. Z definicji oznacza on wodę znajdującą się w badanej formacji bez udziału płynów wiertniczych i jest chętnie używany do ogólnego określenia głębokich wód o zwiększonej mineralizacji.

Skład izotopowy wód jest pomocny w badaniach paleoklimatycznych, jeżeli innymi metodami można określić ich wiek. Dla znanej przeszłości klimatycznej danego regionu skład izotopowy służy do identyfikacji okresu klimatycznego, w którym badana woda była zasilana, czyli w pewnym sensie do określenia wieku wody.

### I.1.2. Wody opadowe i zwykle wody podziemne

Składy izotopowe opadów znane są głównie dzięki pracom zapoczątkowanym przez Craiga (1961) i Dansgaard (1964) oraz pomiarom prowadzonym na stacjach obserwacyjnych sieci światowej (Yurtsever i Gat, 1981; Różański i in., 1982, 1993). Głównym źródłem wody w atmosferze jest parowanie z oceanu, zachodzące w strefach zwrotnikowych, a więc logiczne jest rozpatrywanie wody i zmian jej składu izotopowego w cyklu hydrologicznym w stosunku do oceanu. Na rysunku I.1 pokazano



Rys. I.1. Schemat ewolucji składu izotopowego opadu i oceanicznej pary wodnej (Mook, 2000, 2001).

Z oceanu o składzie izotopowym  $\delta^{18}\text{O} = 0$  i  $\delta^2\text{H} = 0$  powstaje w procesie parowania para wodna o składzie izotopowym oznaczonym pustym kwadratem z cyfrą 1. Z pary tej, w wyniku procesu częściowej kondensacji, powstaje pierwszy opad (pełny kwadrat oznaczony cyfrą 1), natomiast skład izotopowy pozostałej pary wodnej przesuwa się wzdłuż światowej linii opadów w kierunku bardziej ujemnych wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  (pusty kwadrat oznaczony cyfrą 2). Z tejubożonej izotopowo pary powstaje następna porcja opadu (pełny kwadrat oznaczony cyfrą 2) itd.

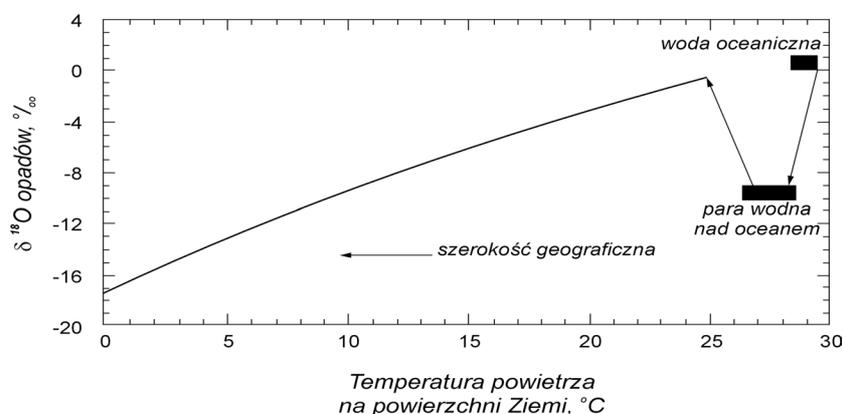
schematycznie zmiany składu izotopowego tlenu i wodoru zachodzące w procesie parowania z oceanu w strefach zwrotnikowych i w trakcie kolejnych opadów w miarę wędrówki wilgotnych mas powietrza w kierunkach biegunów, w głąb kontynentów i/lub na coraz to większe wysokości. Zmiany składów izotopowych związanych z tymi procesami zależą też od pory roku i noszą nazwy **efektów: szerokości geograficznej, kontynentalnego** (odległość od oceanu), **wysokościowego** i **sezonowego**. Inne efekty mają mniejsze znaczenie na obszarze Polski i zostały pominięte.

Światowa linia wód opadowych (WMWL – *World Meteoric Water Line*, lub GMWL – *Global Meteoric Water Line*) zdefiniowana przez Craiga (1961) pokazana jest na rys. I.1. Analiza statystyczna uśrednionego wieloletniego składu izotopowego wód opadowych dla okresu 1961–1987 mierzonych w 219 stacjach światowej sieci obserwacji opadów koordynowanej przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej z siedzibą w Wiedniu (<http://www.iaea.org>, *GNIP Data*) prowadzi do poniższego równania, które w ramach podanych niepewności dopasowania jest bliskie równaniu Craiga (Róžański i in., 1993).

$$\delta^2\text{H} = (8,17 \pm 0,06)\delta^{18}\text{O} + (10,35 \pm 0,65).$$

Dodatkowym parametrem, ułatwiającym zwłaszcza identyfikację lokalnych wód opadowych w stosunku do światowej linii wód opadowych, jest tzw. nadmiar deuteru (ang. *deuterium excess*) zdefiniowany jako (Dansgaard, 1964):

$$d = \delta^2\text{H} - 8\delta^{18}\text{O}.$$



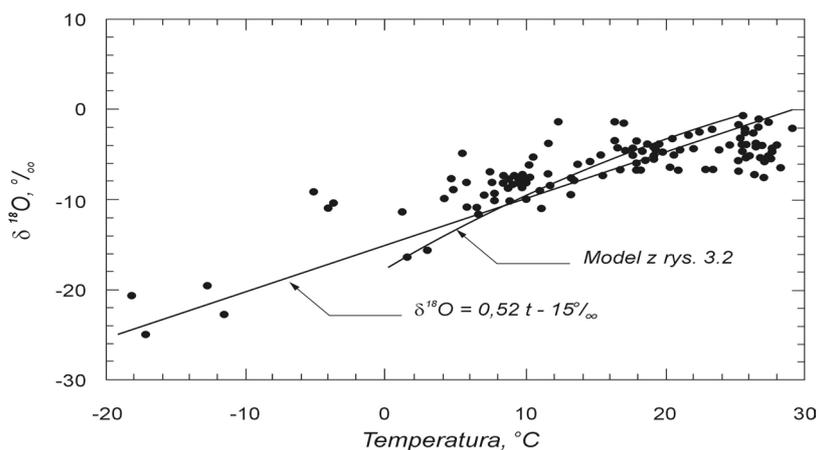
Rys. I.2. Obliczona zależność składu izotopowego opadu ( $\delta^{18}\text{O}$ ) od temperatury, na podstawie modelu kondensacji Rayleigha (Mook, 2000, 2001).

Grube poziome linie oznaczają założony skład izotopowy oceanu oraz powstającej z niego pary wodnej.

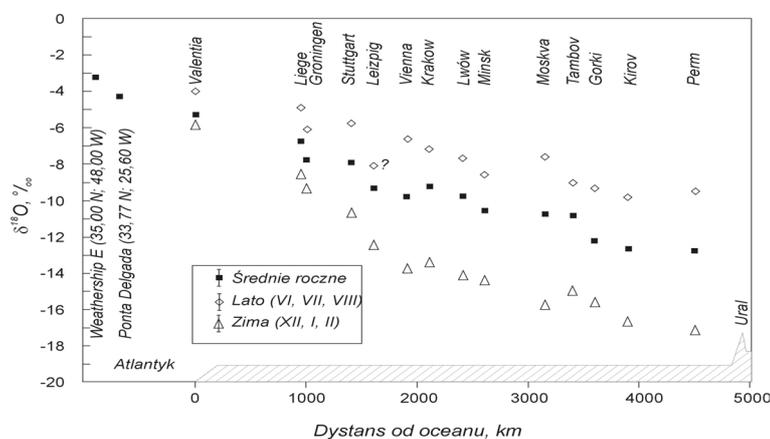
Proces kondensacji rozpoczyna się w temperaturze 25 °C. Na rysunku zaznaczono również kierunek zmian szerokości geograficznej (od równika w kierunku biegunów)

Efekttem temperaturowym nazywa się zależność składu izotopowego opadów od temperatury powietrza w miejscu poboru. Wynika ona m.in. z temperaturowej zależ-

ności równowagowych współczynników frakcjonowania izotopowego w procesie kondensacji. Na rysunku I.2 przedstawiono obliczoną zależność składu izotopowego opadu od temperatury kondensacji, po założeniu procesu Rayleigha (Mook, 2000, 2001). Przyjęto, że temperatura kondensacji jest równa temperaturze powietrza przy powierzchni Ziemi.



Rys. I.3. Obserwowana zależność między średnimi rocznymi składu izotopowego tlenu w opadach atmosferycznych a średnią roczną temperaturą powietrza przy powierzchni Ziemi dla wybranych stacji światowej sieci pomiarów składu izotopowego opadów (Mook, 2000, 2001)



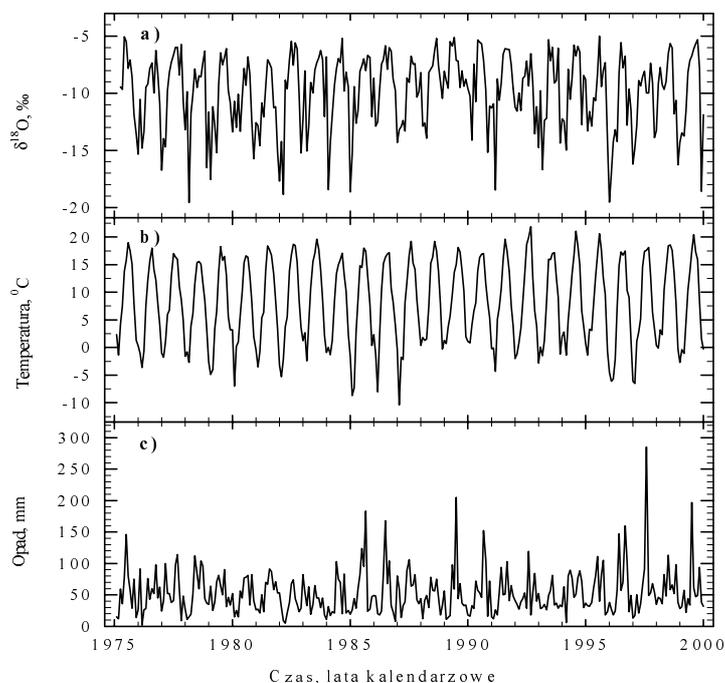
Rys. I.4. Przykład efektu kontynentalnego wg Różańskiego i in. (1993)

Na rysunku I.3 przedstawiono obserwowaną zależność między średnim rocznym składem izotopowym tlenu w opadach a średnią roczną temperaturą powietrza przy powierzchni Ziemi dla wybranych stacji światowej sieci pomiarów składu izotopowe-

go opadów. Widoczna jest słaba zależność składu izotopowego opadów od temperatury na obszarach tropikalnych.

Na rysunku I.4 pokazano efekt kontynentalny dla Europy, który wynika z preferencyjnego usuwania cięższych izotopowo molekuł wody z wilgotnych mas transportowanych znad Oceanu Atlantyckiego w głąb kontynentu. Należy zwrócić uwagę na silną zależność tego efektu od pory roku. Średni gradient izotopowy dla kontynentu europejskiego ( $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta x$ ) wynosi ok.  $-0,19\text{‰}/100\text{ km}$ . Efekt kontynentalny na obszarze Polski, określony na podstawie wód infiltracyjnych, omówiono w dalszej części niniejszego podrozdziału.

Efekt wysokościowy na obszarach górskich może być wyznaczony przez zbieranie opadów na różnych wysokościach nad poziomem morza (np. Mook, 2000) lub przez pomiar wód o łatwej do określenia wysokości położenia obszaru zasilania (np. dla źródeł podszczytowych).

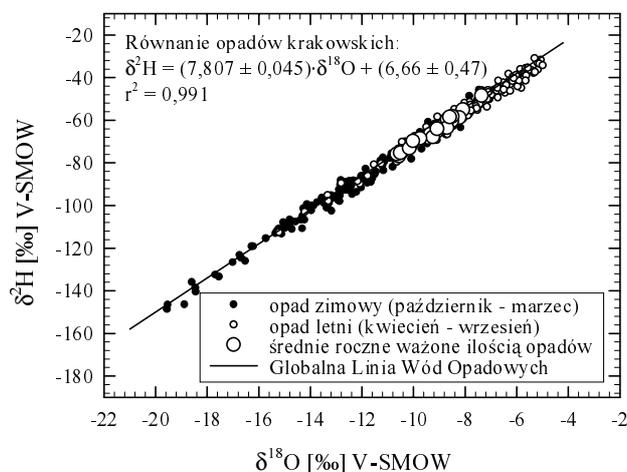


Rys. I.5. Średnie miesięczne wartości  $\delta^{18}\text{O}$ , temperatury i opadów w Krakowie w latach 1975–2000 (Duliński i in., 2001a)

Efekt sezonowy dla wód opadowych obserwowany w Polsce pokazano na rysunku I.5. Współczynniki zmian składu izotopowego z temperaturą, wyznaczone na podstawie zmienności sezonowej  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ , wynoszą odpowiednio:  $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta t = 0,33\text{‰}/^\circ\text{C}$  i  $\Delta\delta^2\text{H}/\Delta t = 2,6\text{‰}/^\circ\text{C}$ . Długoterminowe zmiany składu izotopowego opadów i tempe-

ratury pokazano na rysunku I.6. Te zmiany przeliczone na efekt temperaturowy dają:  $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta t = 0,64\text{‰}/^\circ\text{C}$  i  $\Delta\delta^2\text{H}/\Delta t = 5,1\text{‰}/^\circ\text{C}$  (Duliński i in., 2001a).

Efekty temperaturowe mogą być badane i wyrażane jeszcze w inne sposoby, np. jako efekt sezonowy dla danej stacji, efekt wynikający ze średniego długoletniego składu izotopowego opadów i temperatury dla różnych stacji w danym rejonie, lub też z długookresowych zmian tych parametrów dla poszczególnych stacji (Różański, 1987; Różański i in., 1992). Widoczne jest także, że zmiany sezonowe składów izotopowych w wodach opadowych są w naszej strefie klimatycznej bardzo silne.



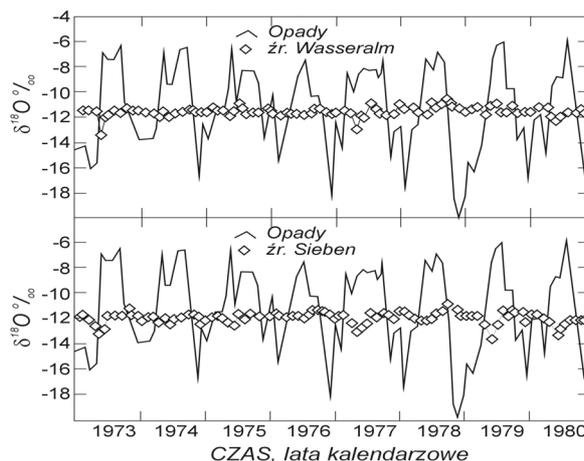
Rys. I.6. Średnie roczne wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  opadów oraz średnich dla miesięcy letnich i zimowych w Krakowie w latach 1975–1999, pokazujące zależności sezonowe (Duliński i in., 2001a).

Na rysunku pokazano średnie sezonowe oraz średnie roczne wazone wielkością opadów.

Równanie lokalnej linii wód opadowych różni się znacząco od linii globalnej

Zróznicowania sezonowe są często dosyć dobrze zachowane w strefie nienasyconej, a także częściowo w strefie nasyconej, zanim nastąpi wymieszanie się wody wskutek dyspersji hydrodynamicznej. W próbkach pobieranych z ujęć wody i źródeł efekt sezonowy jest zazwyczaj szybko wytłumiony wskutek mieszania się różnych strug wody. Jednak w niektórych małych źródłach, zwłaszcza o zmiennym wydatku wypływu, przejawy efektu sezonowego można obserwować nawet dla średniego czasu przepływu dochodzącego do ok. 4 lat, interpretowanego za pomocą prostych modeli komorowych opisanych w Aneksie II (Stichler i Herrmann, 1983). W dużych źródłach i ujęciach wód podziemnych, wahania sezonowe składów izotopowych są już zazwyczaj niewidoczne. Nawet w źródłach krasowych następuje silne wytłumienie efektu sezonowego wskutek udziału przepływu szczelinowego i wymiany dyfuzyjnej z wodą porową (rozd. 1.2.6). Przykład takiego wytłumienia pokazano na rysunku I.7 (Rank i in., 1992). Jednak długotrwałe obserwacje składu

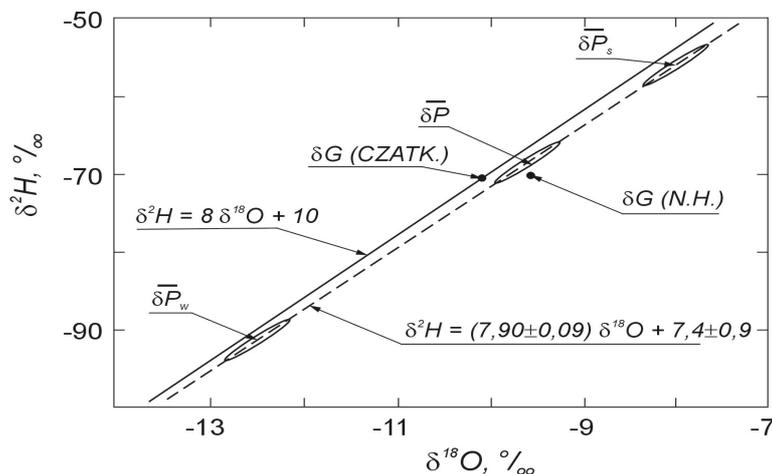
izotopowego dla dużej częstotliwości poboru próbek pozwoliły w pełni rozpoznać ten system krasowy dzięki identyfikacji czasu przepływu kanałami krasowymi, ze zróżnicowaniem składu izotopowego poszczególnych opadów i ich szczątkowego zachowania w źródłach oraz przez określenie wieku wód w masywie metodą trytową (Małoszewski i in., 2002).



Rys. I.7. Przykłady wytłumienia efektu sezonowego opadów w dwóch dużych źródłach krasowych w masywie Schneebergu w Alpach austriackich (Rank i in., 1992)

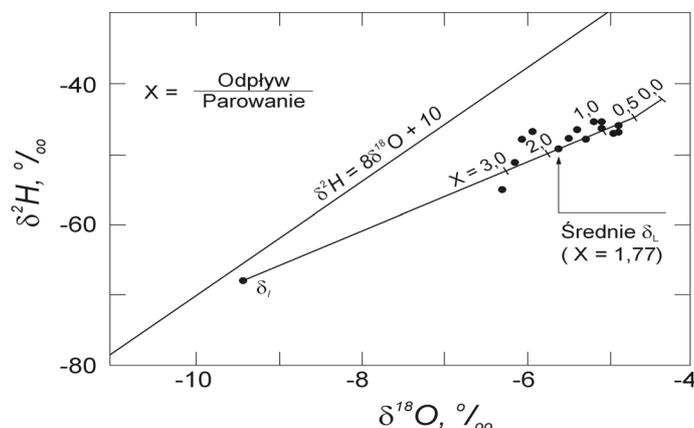
Płytkie wody podziemne aktywnego obiegu, nawet dobrze uśrednione wskutek naturalnych procesów dyspersji, wykazują zazwyczaj pewne przestrzenne i czasowe zróżnicowanie składu izotopowego. Odchylenia standardowe ich rozkładu są często 2–3 razy większe niż odchylenia wynikające z powtarzalności analizy (Gat, 1974). Wody podziemne o dobrze uśrednionym składzie izotopowym, mają w strefach klimatów umiarkowanych, wilgotnych, a często także półpustynnych, wartości  $\delta$  bliskie średnim wartościom wód opadowych, ważonych po sumach opadów. Oznacza to, że do strefy nasyconej dociera zarówno woda z opadów letnich, jak i zimowych, nawet w rejonach z silną transpiracją letnią oraz brakiem letniego zasilania strefy nasyconej. Można to tłumaczyć pobieraniem przez rośliny w strefie korzeniowej zarówno wody z infiltracji letniej, jak i zimowej. Woda pozostała w strefie nienasyconej, dochodząca w okresach zimowych do strefy nasyconej, pochodzi mniej więcej w równych proporcjach z infiltracji letniej i zimowej. Przeciwnie do omówionego dalej parowania, proces letniej transpiracji nie powoduje zmian składu izotopowego wody, a więc woda pozostająca w strefie nienasyconej po transpiracji nie ma zmienionego składu izotopowego. Natomiast parowanie z gruntu lub z powierzchni, zwłaszcza w miesiącach letnich, może nieco zmienić skład izotopowy pozostającej wody w kierunku większych wartości. Pokazane na rysunku I.8 odsunięcia od lokalnej linii opadów wartości

$\delta G(N.H.)$  i  $\delta G(CZATK.)$  nie zostały zadowalająco wytłumaczone (Grabczak i in., 1984). Mogą one być związane ze zróżnicowanym pokryciem terenu (pola orne lub lasy).



Rys. I.8. Średnie wartości składu izotopowego opadów rocznych ( $\delta P$ ), zimowych ( $\delta P_w$ , X–III) i letnich ( $\delta P_s$ , IV–IX) dla okresu kilku lat oraz wartości średnie źródeł w Czatkowicach –  $\delta G(CZATK.)$  oraz studni w Nowej Hucie –  $\delta G(N.H.)$  (Grabczak i in., 1984)

Powyższa dyskusja dotyczyła zróżnicowań składu izotopowego wód podziemnych wywołanych efektami związanymi z infiltracją bezpośrednią współczesnych wód opadowych. Wody infiltrujące ze zbiorników lub rzek mają zazwyczaj odmienny skład izotopowy. Wody w zbiornikach powierzchniowych podlegają znacznemu parowaniu. Udział efektu kinetycznego w całkowitym frakcjonowaniu w procesie parowania jest dla izotopów tlenu znacznie większy niż dla izotopów wodoru. Dlatego woda częściowo odparowana ma skład izotopowy odsunięty od składu początkowego wzdłuż linii o nachyleniu wynoszącym najczęściej 3–5, wyraźnie mniejszym niż nachylenie linii opadów. Nachylenie linii parowania zależy przede wszystkim od temperatury na granicy woda–atmosfera, wilgotności względnej powietrza i składu izotopowego atmosferycznej pary wodnej (Gonfiantini, 1986). Im większa część wody uległa odparowaniu, tym bardziej skład izotopowy pozostałej wody odsunięty jest od linii wód opadowych. Na rysunku I.9 pokazano przykład składu izotopowego odparowanych wód powierzchniowych (zbiornik Bagry w Krakowie o objętości  $1,1 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  i czasie wymiany = objętość/odpływ = 5,1 lat) z obliczoną linią parowania i jej końcowym punktem. Wartości delt tego punktu to ok.  $-4,5\text{‰}$  dla  $\delta^{18}\text{O}$  i ok.  $-42\text{‰}$  dla  $\delta^2\text{H}$ . Infiltracja wód powierzchniowych zmienionych przez parowanie powoduje też zmiany składu izotopowego wód podziemnych, co może być wykorzystywane do różnego zastosowania praktycznego.



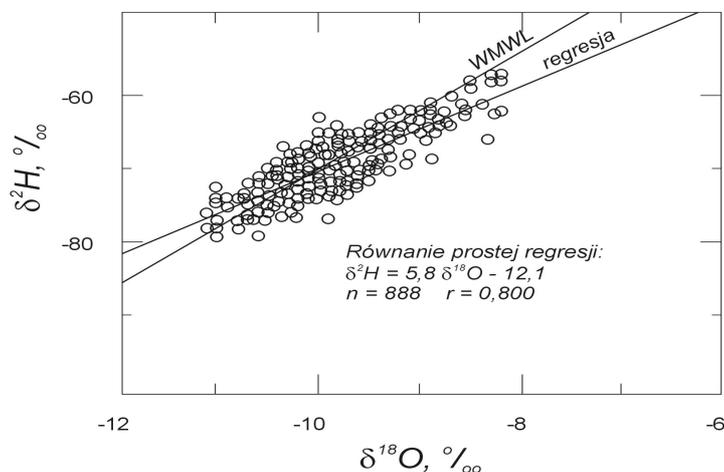
Rys. I.9. Średni skład izotopowy podziemnej wody dopływającej ( $\delta_i$ ) i małego zbiornika powierzchniowego ( $\delta_L$ ) bez dopływu i odpływu powierzchniowego oraz wahania sezonowe składu izotopowego wody w zbiorniku (Zuber, 1983)

Zbiorniki wód powierzchniowych w Polsce mają pośrednie wartości składów izotopowych między punktami początkowymi, odpowiadającymi typowym wodom opadowym i infiltracji współczesnej w danym rejonie, a podanymi wyżej wartościami końcowymi. Im większy jest odpływ powierzchniowy i/lub podziemny w stosunku do parowania, tym skład izotopowy wody w zbiorniku jest mniej odsunięty od wód infiltracyjnych. Zmienne przepływy i parowanie powodują wahania składu izotopowego wody w zbiorniku wzdłuż linii parowania w ciągu roku oraz w poszczególnych latach. Zmiany te są tym silniejsze, im mniejszy zbiornik. Zmienny skład izotopowy wód powierzchniowych, dopływających do zbiornika, powoduje także okresowe odchyłki od linii parowania. Zróżnicowanie przestrzenne i głębokościowe składu izotopowego zbiorników wód powierzchniowych zależy od naturalnego mieszania się wody. W zbiornikach o głębokościach do kilkunastu metrów woda jest zazwyczaj dobrze wymieszana przez wiatry i efekty grawitacyjne związane z inwersją temperatury w okresie zimowym. Dobre mieszanie nie zachodzi w bardzo rozległych zbiornikach, a w głębokich zbiornikach należy brać pod uwagę trwałą, lub okresową, stratyfikację wody (Gonfiantini, 1986).

Rzeki prowadzące wody z obszarów górskich lub z innego obszaru geograficznego, albo przepływające przez zbiornik powierzchniowy z intensywnym parowaniem mają skład izotopowy odmienny niż wody podziemne w dolnym biegu rzeki i zazwyczaj charakteryzują się wyraźnymi zmianami sezonowymi, związanymi z efektem sezonowym bezpośredniego splywu powierzchniowego, a w niektórych przypadkach także z efektem parowania ze zbiorników powierzchniowych. Dzięki temu, w ujęciach wód podziemnych położonych blisko rzek lub zbiorników wód powierzchniowych, można wyznaczyć udział wody powierzchniowej, a często także czas jej przepływu do ujęcia (rozd. 2.5).

### I.1.3. Zwykłe wody podziemne współczesnego klimatu na obszarze Polski

Na obszarze Polski najbardziej rozpowszechnione są wody współczesne i starsze wody infiltracji holocenijskiej. Typowe wody infiltracji holocenijskiej, według danych do 1997 r., zostały szczegółowo omówione przez d'Obyrny i in. (1997). Mimo pominięcia obszarów górskich, wody te wykazują znaczny rozrzut składu izotopowego związany z efektami dyskutowanymi w rozdz. I.1.2. Podobne składy powinny mieć wody zasilane w okresach interglacjalnych, jeżeli cyrkulacja mas powietrza w tych okresach była podobna do cyrkulacji holocenijskiej. Na obszarze Polski znaleziono kilka rejonów występowania takich starszych wód, jak to dyskutowane jest w rozdz. 2.9 i I.1.4.

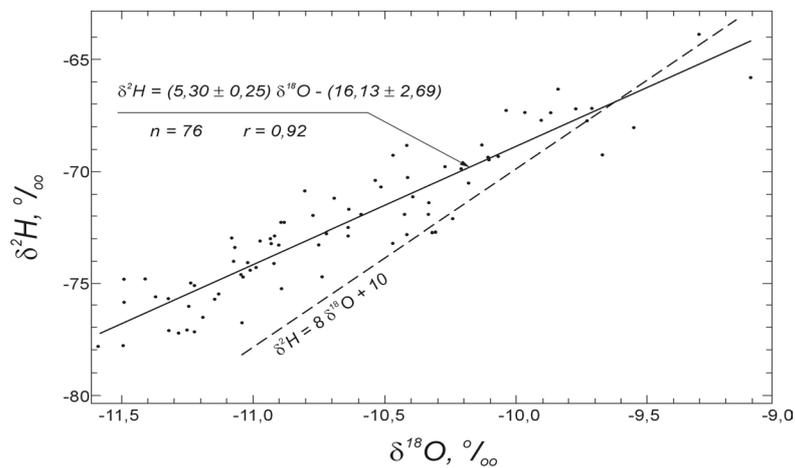


Rys. I.10. Zależność  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$  dla wód infiltracji holocenijskiej na obszarze Polski, z wykluczeniem obszarów górskich (d'Obyrny i in., 1997)

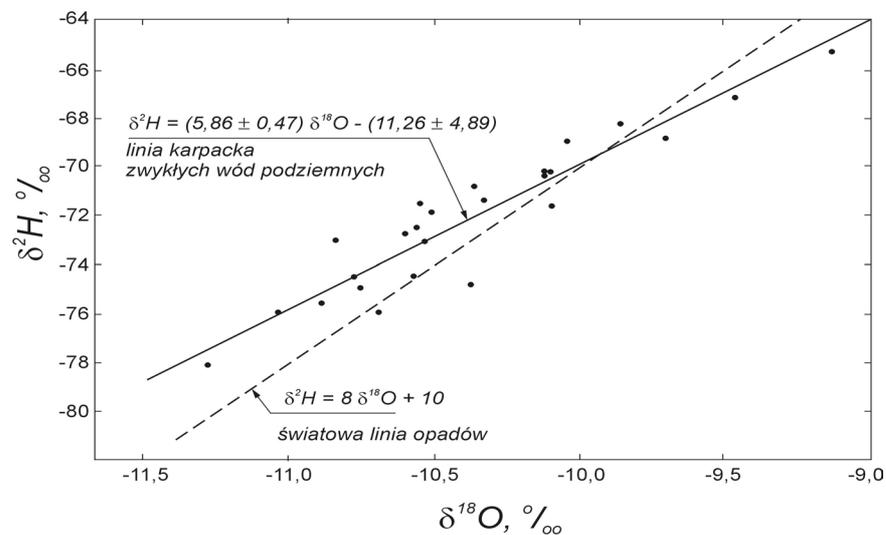
Wody infiltracji współczesnej, badane w skali regionalnej, układają się zazwyczaj wzdłuż lokalnych linii o nachyleniu nieco mniejszym niż nachylenie światowej linii opadów (rys. I.10). Lokalne linie wód infiltracyjnych w obszarach górskich mają także mniejsze nachylenie niż światowa linia opadów (rys. I.11 i I.12). Lokalne nachylenie może być rezultatem zróżnicowania udziału wody letniej i zimowej w poszczególnych rejonach (np. pola uprawne lub obszar zalesiony), parowania powierzchniowego i gruntowego, a także z wartościami nadmiaru deuteru, zależnym od wysokości (Różański, 1987).

Efekt wysokościowy występuje generalnie na obszarach górskich (rys. I.13), ale jego wartości mają znaczenie lokalne (zob. tab. 2.2 i 2.4). Powiązanie efektu temperaturowego i wysokościowego w Sudetach daje:  $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta t = 0,30\text{‰}/^\circ\text{C}$  i  $\Delta\delta^2\text{H}/\Delta t = 2,1\text{‰}/^\circ\text{C}$ . Próby wyznaczenia efektu wysokościowego w Karpatach, jak dotychczas,

okazały się mniej pomyślne, wskutek większej niepewności rezultatów. Bardziej szczegółowa dyskusja, dotycząca wykorzystania efektu wysokościowego na obszarze Polski, zawarta jest w rozdz. 2.3.



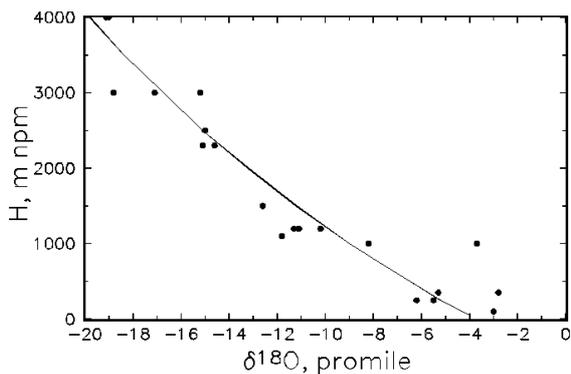
Rys. I.11. Zależność  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$  dla wód infiltracji współczesnej na obszarze polskiej części Sudetów (Ciężkowski i Kryza, 1989; Ciężkowski, 1990)



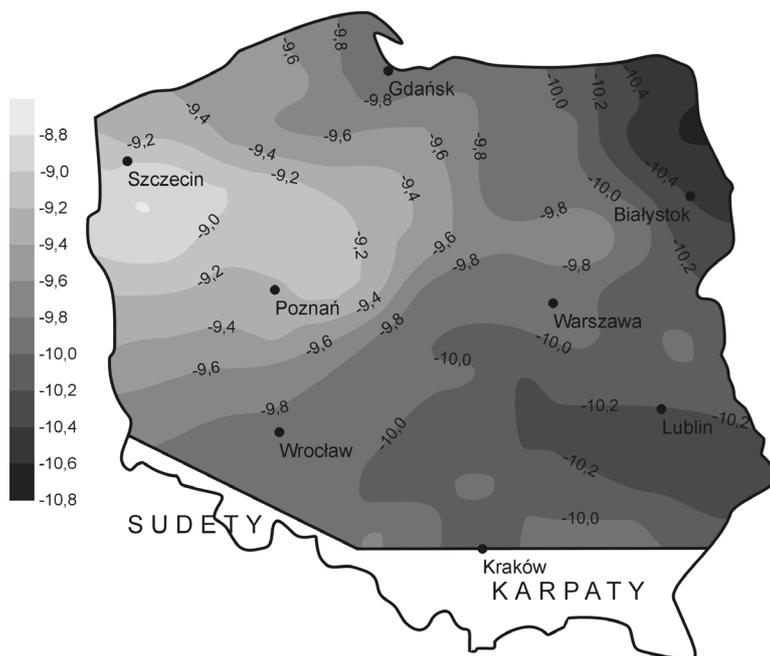
Rys. I.12. Zależność  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$  dla wód infiltracji współczesnej na centralnym obszarze polskich Karpat zachodnich (Ciężkowski i Zuber, 1995)

Efekt kontynentalny, określony dla współczesnych wód infiltracyjnych na obszarze Sudetów, wynosi odpowiednio dla tlenu i wodoru  $-0,30\text{‰}/100\text{ km}$  i  $-2,8\text{‰}/100\text{ km}$

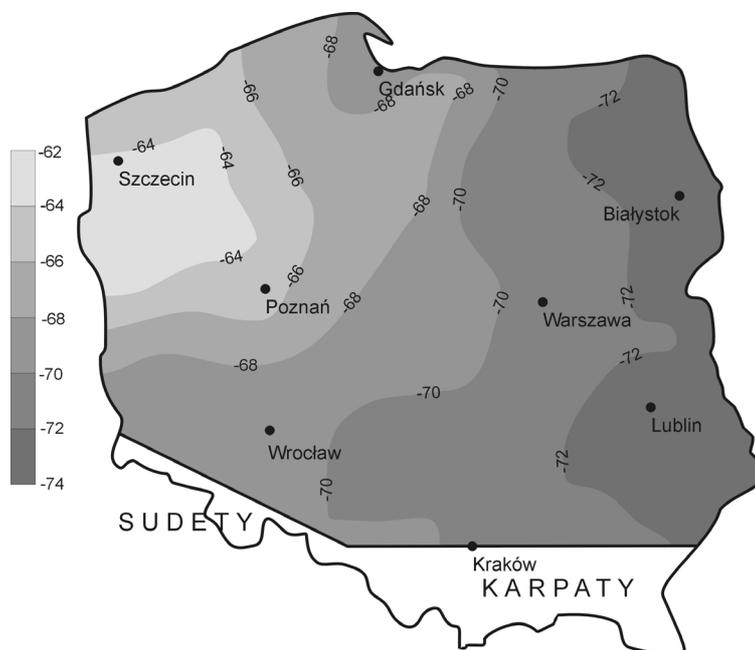
(Ciężkowski, 1990; rozdz. 2.3). Według map składów izotopowych wód holoceni-  
skich, pokazanych na rysunkach I.14 i I.15, efekt ten dla całego obszaru Polski wynosi  
odpowiednio ok.  $-0,2\text{‰}/100\text{ km}$  i ok.  $-1,7\text{‰}/100\text{ km}$ , z widocznym brakiem regular-  
ności, głównie wskutek wpływu obszarów górskich na południu i Bałtyku na północy.



Rys. I.13. Przykład efektu wysokościowego w Andach (Gat i in., 2001)



Rys. I.14. Mapa wartości  $\delta^{18}\text{O}$  holoceni-  
skich wód podziemnych wyznaczona metodą krigingu  
dla średnich wartości w blokach  $50\times 50\text{ km}$  (d'Obyrn i in., 1997)



Rys. I.15. Mapa wartości  $\delta^2\text{H}$  holocenijskich wód podziemnych wyznaczona metodą krigingu dla średnich wartości w blokach  $50 \times 50$  km (d'Obyrn i in., 1997)

Pokazane na rysunkach I.14 i I.15 mapy składów izotopowych wód infiltracji współczesnej na terenie Polski są przydatne do identyfikacji wód o odmiennym składzie izotopowym niż wody współczesnej infiltracji w poszczególnych rejonach badań. Były one jednak sporządzone w latach 1996–1997, a więc celowe byłoby opracowanie nowych map opartych na nowszych danych.

Płytke wody współczesne, o wieku poniżej ok. 4 lat, mogą mieć znacznie zróżnicowany skład izotopowy wskutek efektu sezonowego (p. rys. I.7). Również inne wody infiltracji holocenijskiej, zachowane w małych lub bardzo niejednorodnych systemach, mogą mieć znacznie zróżnicowany skład izotopowy wskutek cieplejszych i zimniejszych okresów klimatycznych (przypuszczalnie nawet w granicach  $\pm 1,5\%$  dla  $\delta^{18}\text{O}$ ).

#### I.1.4. Wody zasilane w okresie ostatniego zlodowacenia

Współcześnie obserwowane efekty temperaturowe, zwłaszcza dla różnych stacji obserwacyjnych, są pomocne w zrozumieniu efektu klimatycznego, tzn. zmian składu izotopowego wód podziemnych w danym rejonie, w zależności od ich wieku związanego z zasilaniem w warunkach klimatycznych odmiennych od warunków współczesnych. Jednak występujące w danym rejonie zróżnicowania składu izotopowego mogą być

wynikiem zarówno efektu klimatycznego, jak i infiltracji wód powierzchniowych o odmiennym składzie izotopowym niż lokalna woda opadowa. Z tych powodów, interpretacja klimatyczna musi być przeprowadzona z uwzględnieniem uwarunkowań geograficznych oraz wszelkich innych danych, potwierdzających zasilanie w innym klimacie niż klimat współczesny. Jednak zmiany składu izotopowego związane ze zmianami klimatu muszą być ostrożnie interpretowane w kategoriach zmian temperatury, gdyż w przeszłości cyrkulacja mas powietrza mogła znacznie różnić się od cyrkulacji współczesnej, a więc różnice w składzie izotopowym niekoniecznie wynikają jedynie z efektu temperaturowego. Bezpośrednie wiązanie efektu klimatycznego zachowanych wód podziemnych, z okresów klimatycznych chłodniejszych niż klimat współczesny, z temperaturą w okresie zasilania jest również ograniczone ze względu na możliwy brak zgodności składu izotopowego wód infiltrujących ze średnim składem wód opadowych oraz wskutek odmiennego udziału wód opadowych w różnych porach roku.

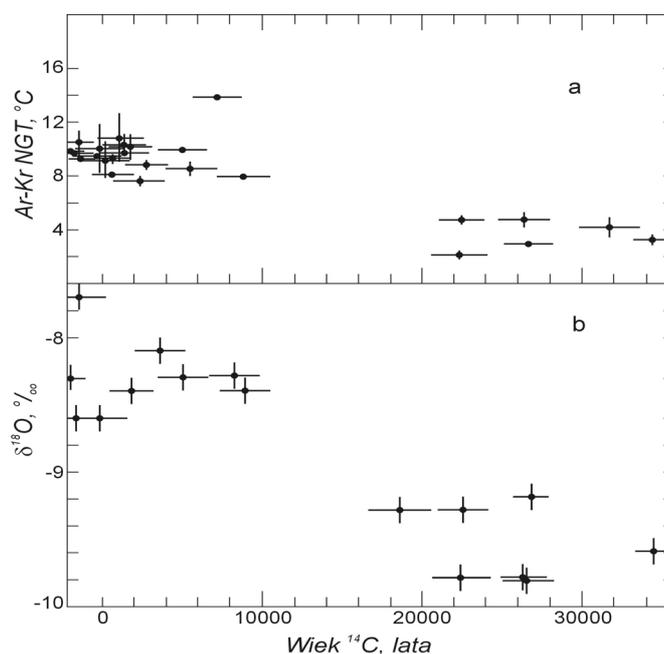
W niektórych rejonach świata w okresie zimniejszego klimatu infiltrowały wody cięższe izotopowo (Plummer, 1995, Carreira i in., 1993) lub wody bez widocznej zmiany składu izotopowego (Airey i in., 1979). Jednak skład izotopowy wód podziemnych umożliwia zazwyczaj identyfikowanie zasilania w klimacie odmiennym od klimatu współczesnego. Pierwsze informacje o wodach wieku glacialnego na obszarze Polski ukazały się w pracach Grabczaka i Zuber (1983), Różańskiego (1985, 1987) i Rózkowskiego (1993).

Wody podziemne, mające bardziej ujemne wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  niż wody współczesne w danym rejonie, mogą zazwyczaj być interpretowane jako wynikające z zasilania w klimacie chłodniejszym od klimatu holoceniowego, jeżeli można wykluczyć dopływ podziemny lub powierzchniowy z obszaru górskiego lub rejonu o innym składzie izotopowym wód opadowych. Zazwyczaj są to wody zasilane w końcowych stadiach ostatniego zlodowacenia. Istnienie wód zimniejszego klimatu zostało stwierdzone przez wielu autorów, zarówno w Europie jak i w innych częściach świata (Różański i Zuber, 2000).

Wody zasilane w niektórych okresach ostatniego zlodowacenia są identyfikowane przede wszystkim na podstawie danych izotopowych, a potwierdzenie jest uzyskiwane datowaniem za pomocą  $^{14}\text{C}$  (Aneks I.3), a ostatnio także przez określanie temperatury zasilania metodą gazów szlachetnych (Aneks I.5) i datowaniem za pomocą  $^4\text{He}$  (Aneks I.4). Praktyczną przydatność  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  do określania glacialnego wieku wód wynika przede wszystkim z niskiej ceny takich analiz w porównaniu z analizami wykorzystującymi gazy szlachetne czy  $^{14}\text{C}$  oraz dużej niepewności datowania wykonywanego za pomocą  $^{14}\text{C}$  lub  $^4\text{He}$ .

Według Darlinga (2002), większość głębokich wód podziemnych Europy może wykazywać istnienie przerwy infiltracyjnej w okresie maksimum ostatniego zlodowacenia (rys. I.16), chociaż nie zawsze taką przerwę się obserwuje, mimo dobrego udokumentowania wieku wód (np. Blavoux i Olive, 1981; Kemp i in., 2000; Huneau i in., 2002). Występowanie i czas trwania takiej przerwy zależą od położenia danego obsza-

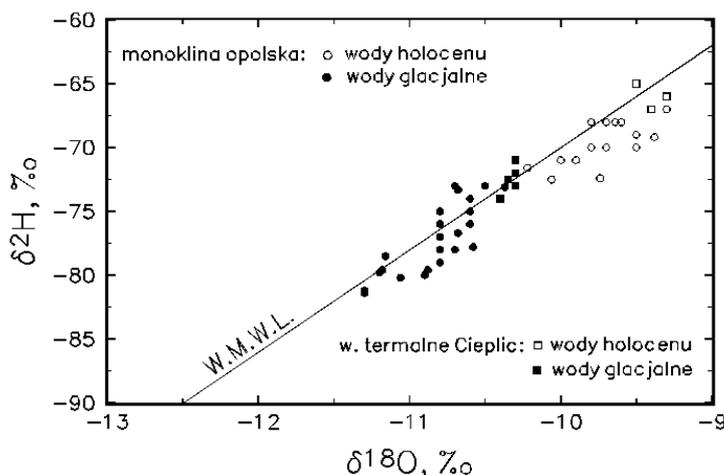
ru w stosunku do zasięgu lądolodu. Wnioski dotyczące obecności przerwy infiltracyjnej są obciążone dużymi niepewnościami, wynikającymi głównie z małej dokładności metod datowania w rozpatrywanym zakresie wieku, jak również efektami makrodispersji oraz wymiany dyfuzyjnej cząsteczek wody między warstwami wodonośnymi i słaboprzepuszczalnymi. Efekty te prowadzą do częściowego wytłumienia różnic w składzie izotopowym wód z różnych okresów klimatycznych oraz do wieku znacznikowego niekiedy znacznie przekraczającego wiek hydrodynamiczny (rozdz. 1.2.5), a także do wzrostu mineralizacji, często przekraczającej normy wód użytkowych.



Rys. I.16. Przykład zależności temperatury zasilania wyznaczonej ze stężeń gazów szlachetnych (a) i  $\delta^{18}\text{O}$  (b) od wieku wody obliczonego metodą  $^{14}\text{C}$  dla piaskowca triasowego (wschodnia Anglia), z przerwą filtracyjną pod koniec ostatniego glacjału spowodowaną przypuszczalnie przez wieczną zmarzlinę (Bath i in., 1979)

Na rysunku I.17 pokazano przykłady wód wieku glacialnego z rejonu Dolnego Śląska, których klasyfikacja nie budzi wątpliwości. Natomiast wody w piaskach oligocenu centralnej części niecki mazowieckiej nie są łatwe do jednoznacznej interpretacji. Według hipotezy Zuber i in. (2000b), początkowy skład izotopowy wód wieku glacialnego w piaskach oligocenu tego rejonu został przesunięty na diagramie  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$  w kierunku mniej ujemnych wartości (rys. 2.9 w rozdz. 2.1.5), z odchyleniem od linii opadów wskutek małej domieszki silnie zasolonych wód starszych, a przypuszczalnie także wskutek udziału infiltracji odparowanych wód powierzchniowych,

występujących na dużych obszarach centralnej Polski w okresie przejściowym glacjał–holocen (Mojski, 1993). Dla kilku ujęć wiek przedholoceński został potwierdzony niskimi temperaturami zasilania określonymi ze stężeń gazów szlachetnych oraz zwiększonymi stężeniami  $^4\text{He}$ . Stężenie  $^4\text{He}$  nie było jednak wystarczająco duże, aby można potwierdzić wiek interglacjalny, sugerowany przez Dowgiałę i in. (1990) na podstawie metody  $^{36}\text{Cl}$ .



Rys. I.17. Składy izotopowe wybranych wód podziemnych z rejonu Dolnego Śląska. Wody wyraźnie lżejsze izotopowo od wód współczesnych, tzn. mające bardziej ujemne wartości  $\delta$ , są uważane za pochodzące z zimnego klimatu przed holocenem (Róžański i Zuber, 2000)

Obecność wód wieku glacialnego stwierdzono w wielu rejonach Polski (Róžański i Zuber, 2000), w tym także w dolinie Popradu (Ciężkowski i Zuber, 1997) oraz w północnej Polsce (Zuber i in., 2000c, 2001b; Krawiec i in., 2000), chociaż w przypadku rozległego systemu kredy gdańskiej nie wszystkie zastosowane metody znacznikowe ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^4\text{He}$  i inne gazy szlachetne) dały zgodne rezultaty (Zuber i in., 2000c, 2001b, rozdz. 2.9).

Wgłębne wody dużego systemu w Estonii (Vaikmäe i in., 2001) pochodzą najprawdopodobniej z infiltracji podlodowcowej, gdyż wartości  $\delta^{18}\text{O}$  tych wód wynoszą od  $-18$  do  $-22\text{‰}$ , a wody współczesne w tym rejonie mają od  $-11$  do  $-12\text{‰}$ . Wysoki nadmiar rozpuszczonego powietrza oraz obserwowane zawartości  $^{14}\text{C}$ , wynoszące kilka pmc, dla wartości  $\delta^{13}\text{C}$  ok.  $-12$  do  $-18\text{‰}$ , nie są sprzeczne z taką interpretacją. Mokrik i Mazeika (2002) uważają, że zasilanie zachodziło przez niezamarznięte strefy w obszarach wiecznej zmarzliny (ros. *taliki*, ang. *taliks*) (Klimentov i Kononov, 1978; Marinov i in., 1983).

Niektórzy polscy autorzy zaprzeczają możliwości istnienia na obszarze Polski wód zasilanych w okresie plejstocenu. Na przykład Nowicki (1999) twierdzi, że woda zasilana w okresie ostatniego gla-

cjału (według tego autora od 70 tys. lat do 14 tys. lat temu) powinna mieć średnie wartości  $\delta^{18}\text{O}$  wynoszące  $-14,6\text{‰}$  (dla przedziału od  $-12,5$  do  $-15,3\text{‰}$ ). Ten pogląd krytykowali Różański i Zuber (2000) i tej krytyki nie podważa odkrycie anomalii termicznej wskazującej istnienie głębokiej zmarzliny na obszarze północno-wschodniej i centralnej Polski w czasie ostatniego glacjału (Nowicki i Szewczyk, 2003; Šafanda i in., 2004), która wbrew sugestiom tych autorów nie oznacza istnienia wiecznej zmarzliny w czasie całego plejstocenu, gdyż, pomijając pewne wątpliwe założenia, nie ma podstaw do ekstrapolacji wyników modelowania mierzonego obecnie profilu termicznego na cały plejstocen.

Nowicki i Szewczyk (2003) podali kilka przytoczonych poniżej kontrowersyjnych stwierdzeń dotyczących metod znacznikowych. „Przerwa w zasilaniu wielu zbiorników wód podziemnych aż do końca plejstocenu spowodowana występowaniem zlodowacenia podziemnego sprawia, że w przypadku stosowania metody  $^{14}\text{C}$  do wyznaczenia „wieku” wód nie jest spełnione podstawowe założenie metodyczne (Dowgiałło i Nowicki, 1999) dotyczące ciągłości iniekcji w czasie, tj. stałego dopływu kosmogenicznego  $^{14}\text{C}$  wraz z wodami zasilającymi. Niezbędne jest wówczas wykonanie w badanych wodach oznaczeń składu izotopów stabilnych tlenu i wodoru, które pozwalają zidentyfikować wody infiltrujące w klimacie zimnym (Nowicki, 1999). W przypadku uzyskania wyników  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  charakterystycznych dla klimatu zbliżonego do współczesnego, oznaczenia węgla promieniotwórczego mają wartość jedynie wskaźnikową. Nawet bardzo niskie wartości  $^{14}\text{C}$  świadczą wówczas o bardzo słabym zasilaniu w holocenie (niskim module odnawialności), a nie o dużym „wieku” wód podziemnych”.

Kilka stwierdzeń w danym cytacie wymaga komentarza. Po pierwsze, długotrwałe zachowanie się zmarzliny na znacznej głębokości nie oznacza braku zasilania systemów znajdujących się ponad zmarzliną. Po drugie, nie wiadomo, co wymienieni autorzy rozumieją przez koniec plejstocenu. Powszechnie przyjętą w paleoklimatologii granicą między plejstoceniem a holocenem jest koniec młodszego dryasu, datowany obecnie na terenie Polski na ok. 11 500 lat temu (Goslar i in., 1993, 1999). Nowicki (1999) natomiast sugeruje 14 tys. lat, a Nowicki i Szewczyk (2003) 12 tys. lat temu. Po trzecie, wyznaczanie wieku wód metodą  $^{14}\text{C}$  nie wymaga ciągłości przepływu, gdyż w tej metodzie ten sam wzór stosuje się zarówno do wody stagnacyjnej, jak i mobilnej. W przypadku przerw w zasilaniu nie można jedynie przekładać bezpośrednio wieku na prędkość przepływu.

Nowicki (1999) wykluczył dla obszaru Polski możliwość obecności wód zasilanych w okresie glacialnym, nie tłumacząc jak mają być interpretowane wody o składzie izotopowym znacznie lżejszym od wód holocenijskich i wieku  $^{14}\text{C}$  przekraczającym 10 tys. lat. Niskie wartości stężeń  $^{14}\text{C}$  (przypuszczalnie cytowani autorzy mieli na myśli wartości sugerujące wiek ponad 10 tys. lat) niekoniecznie świadczą o słabym zasilaniu. Jeżeli nie są one wynikiem kilku innych czynników hydrochemicznych (Aneks I.3) lub fizycznych (rozdz. 1.2.6), to znaczny wiek może wynikać z dużych rozmiarów systemu podziemnego. Jak już wspomniano, wymienieni autorzy całkowicie pomijają powszechnie występujące wody o wartościach  $^{14}\text{C}$  sugerujących wiek ponad 10 tys. lat, mających przy tym skład izotopowy wyraźnie lżejszy od składu wód współczesnych na danym obszarze. Takie wody są interpretowane powszechnie jako wody zasilane przed holocenem, zazwyczaj pod koniec ostatniego zlodowacenia. Taka interpretacja jest często poparta rezultatami pomiarów innych znaczników świadczących o wieku przedholocenijskim, np. temperaturą zasilania wyznaczoną ze stężeń ciężkich gazów szlachetnych i stosunkowo dużym stężeniem  $^4\text{He}$ . Wody te zazwyczaj występują poniżej wód holocenijskich, o wieku wynoszącym do ok. 10 tys. lat, a więc ich pochodzenie z okresu ostatniego zlodowacenia nie budzi wątpliwości. Ostatnie zdanie cytowanego tekstu może sugerować, że metoda  $^{14}\text{C}$  nie obejmuje wód starszych niż wody holocenijskie; autorzy tego zdania ignorują istnienie innych metod znacznikowych weryfikujących metodę  $^{14}\text{C}$  do wartości wieku wynoszącego ok. 30–35 tys. lat.

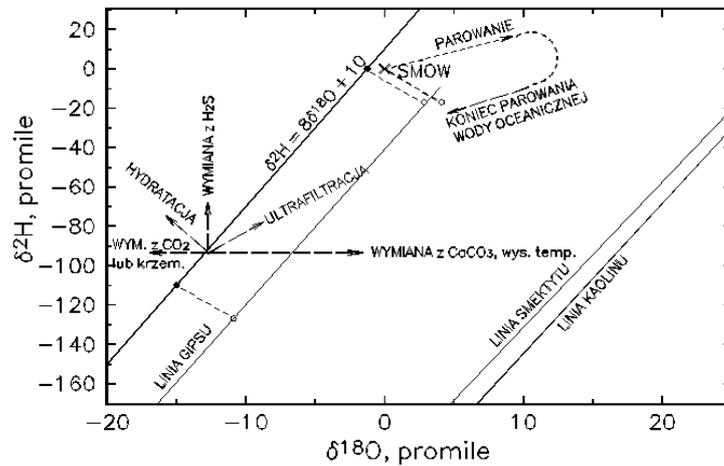
Wody znajdujące się w głębokich formacjach, daleko od obszarów zasilania, a charakteryzujące się składami izotopowymi zbliżonymi do wód współczesnych, mogą być wodami pochodzącymi z zasilania w którymś z okresów interglacialnych

lub interstadialnych. Na przykład występowanie wód o takich składach izotopowych stwierdzono w utworach albu i jury centralnej części LZW (Rózkowski i Przewłocki, 1974). Interglacialny wiek tych wód jest sugerowany przez obecność wód wieku glacialnego powyżej w pobliżu wychodni (Grabczak i Zuber, 1985). Podobne wody stwierdzono także poniżej wód wieku glacialnego w monoklinie opolskiej (Ciężkowski i in., 1989). Płytkie zasolone wody siarczkowe Buska Zdroju są natomiast wodami interglacialnymi, ascendującymi na obszarze uzdrowiska i w jego wschodnich okolicach (Zuber i in., 1997a). Ich wiek został potwierdzony stężeniami  $^4\text{He}$  i  $^{40}\text{Ar}$ , znacznie przekraczającymi typowe stężenia w wodach holocenu (Aneks I.4), a także stężeniami Ne, Ar, Kr i Xe, wskazującymi na temperatury zasilania bliskie temperaturze współczesnej (Aneks I.5). Mineralizacja wód interglacialnych w LZW i w niecce opolskiej jest umiarkowana (rzędu  $1 \text{ g/dm}^3$ ), a duża mineralizacja wód Buska Zdroju jest prawdopodobnie wynikiem ługowania osadów miocenu.

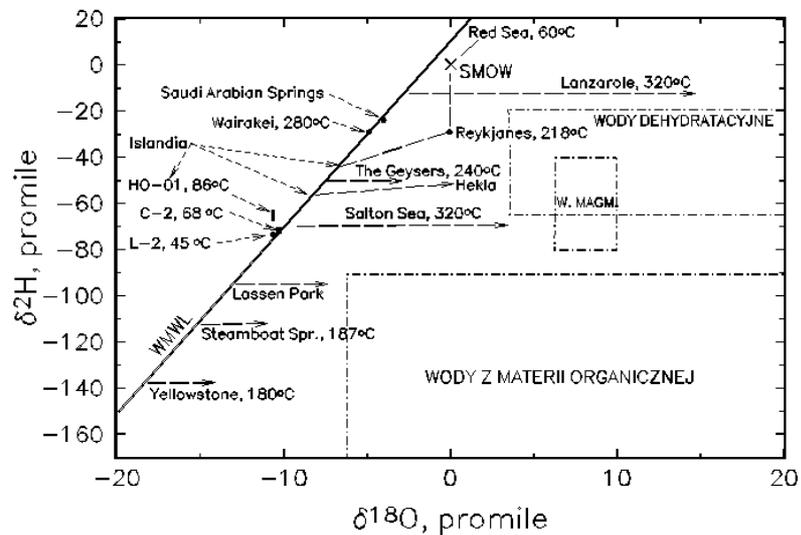
### **I.1.5. Możliwe zmiany składów izotopowych wód podziemnych**

Izotopy trwale tlenu i wodoru są najbardziej zachowawczymi znacznikami wód podziemnych, gdyż wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  wód osiagających strefę nasyconą nie ulegają już zmianom z pewnymi wyjątkami, jakim wody infiltracyjne i sedimentacyjne mogą podlegać wskutek wymiany izotopowej tlenu i/lub wodoru ze skałami (minerałami) lub innymi substancjami znajdującymi się w systemach podziemnych o znacznie podwyższonych temperaturach. Zmiany składu izotopowego słodkich wód holocen-skich (współczesnych i z okresu przedbombowego) są najczęściej wywołane domieszkami wód z innych okresów klimatycznych lub odmiennej genezy, jak to dyskutowane jest w rozdz. 2.4 i Aneksie I.1.8.

Typowe kierunki bezpośrednich zmian składu izotopowego wody pokazano na rysunku I.18. Zależą one od współczynników frakcjonowania izotopowego, będących funkcjami temperatury. W układach zamkniętych (ograniczona masa) skład izotopowy produktów wymiany zależy także od stosunków mas biorących udział w wymianie. Jeżeli masa jednego ze składników jest nieograniczona (system otwarty), to skład izotopowy tego składnika nie podlega zauważalnym zmianom, a drugi składnik, po odpowiednio długim czasie, osiąga stan równowagi izotopowej dla temperatury zachodzącej wymiany. Na przykład pokazane na rysunku I.18 składy izotopowe wód związanych gipsu i minerałów ilastych nie spowodowały zmian w wodzie biorącej udział w ich powstaniu, jeżeli zbiorniki były otwarte. Teoretyczne przykłady przebiegu składu izotopowego w układzie zamkniętym z różnym stosunkiem składników biorących udział w wymianie podali Taylor (1977), Kharaka i Carothers (1986) oraz Criss i Taylor (1986). Należy podkreślić, że w procesach wymiany izotopowej nie zawsze zostaje osiągnięty stan równowagi odpowiadający danej temperaturze.



Rys. I.18. Zmiany składu izotopowego wód podziemnych wynikające z różnych przemian. Parowanie wody oceanicznej wg obserwacji rezydualnych solanek cechsztyńskich (Grabczak i Zuber, 1986) odbiega od wcześniej pokazanych linii parowania wód słodkich, ale jest zgodne z przewidywaniami teoretycznymi dla wód słonych (Sofer i Gat, 1975). Skład izotopowy wód związanych kaolinu wg Savina i Epsteina (1970), dla smektytu (Kyser, 1987) i gipsu (Fontes, 1965; Fontes i Gonfiantini, 1967) w równowadze z wodą w 25 °C. Strzałka pokazująca zmiany składu izotopowego wody wskutek ultrafiltracji jest do celów prezentacji graficznej przesadnie duża



Rys. I.19. Typowe przykłady składu izotopowego wód termalnych w porównaniu z wyjściowymi wodami infiltracyjnymi (Longstaffe, 1987 ze zmianami i uzupełnieniami).

Wody termalne Cieplic (C-2) i Łącka (L-2) nie wykazują istotnych przesunięć izotopowych (Dowgiałło, 1973; Ciężkowski i in., 1992; Zuber i in., 1995)

Gips, będący w równowadze z wodą, jest wzbogacony w stosunku do tej wody w  $^{18}\text{O}$  o ok. 3–4‰ i zubożony w  $^2\text{H}$  o ok. 15‰ (Fontes, 1965; Fontes i Gonfiantini, 1967). Gips przechodzi w anhydryt na głębokości ok. 1000 m (Graf, 1982), a woda uwolniona z gipsu przy tym przejściu, będzie miała przesunięty skład izotopowy o podane wartości w stosunku do wody pierwotnej, w której powstał gips. Taka uwolniona woda, mieszając się z jakąś inną wodą podziemną, będzie zmieniać swój skład izotopowy w zależności od wzajemnych proporcji obu składników.

Najczęściej obserwowane zmiany składu izotopowego wód podziemnych to wymiana izotopowa tlenu między wodą i skałami węglanowymi, zachodząca w podwyższonych temperaturach, widoczna w przypadku większości wód termalnych. W takim przypadku, na rysunkach  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$ , woda podlegająca wymianie ma skład izotopowy przesunięty poziomo w prawo, aż do wartości granicznej dla wapieni pochodzenia morskiego, wynoszącej ok. +30‰ w skali VSMOW. Wielkość przesunięcia zależy jedynie od składu izotopowego węglanów i temperatury, gdyż zwykle masa skały jest nieograniczona. Należy jednak pamiętać, że każda taka linia może reprezentować zarówno wodę o różnym stopniu przeobrażenia, jak i wodę będącą rezultatem mieszania się w różnych proporcjach wody wyjściowej z wodą krańcowo silnie przeobrażoną. Na rysunku I.19 pokazano wybrane przykłady wód termalnych o wartościach pH bliskich 7. Większość pokazanych wód jest pochodzenia infiltracyjnego, w jednym przypadku jest to woda morska (rejon Morza Czerwonego), a w innym jest to woda termalna pochodzenia infiltracyjnego zmieszana z wodą morską (Islandia).

W kwaśnych wodach termalnych linie przesunięcia izotopowego nie są poziome, tylko nachylone, ze współczynnikiem wynoszącym ok. 3, wskutek efektów kinetycznych podczas parowania wody i utlenianiu się  $\text{H}_2\text{S}$  blisko powierzchni (Criss i Taylor, 1986).

Zmiany  $\delta^{18}\text{O}$ , wskutek wymiany izotopowej tlenu między wodą i  $\text{CO}_2$  pochodzenia węgelnego, wynikają ze składu izotopowego tlenu w  $\text{CO}_2$ , współczynnika frakcjonowania izotopowego i stosunku masy biorącej udział w wymianie. Te zmiany są zazwyczaj niezauważalne dla większości szczaw, ze względu na małą masę  $\text{CO}_2$  biorącego udział w wymianie w porównaniu z masą wody będącej w kontakcie z gazem. Przykłady istnienia tego efektu omówione są w rozdz. I.1.7. Podobne przesunięcie może być wywołane długotrwałą w skali geologicznej wymianą izotopową tlenu z krzemianami w temperaturach poniżej 300 °C (Sheppard, 1986; Kerrich, 1987; Clark i Fritz, 1997). Silnie zmienione stare wody o małym stosunku woda/skała opisano w pracy Lippmann i in. (2003). Jak dotychczas nie znaleziono w Polsce wód wykazujących znaczne przesunięcia składu izotopowego wskutek wymiany typowej dla wód termalnych, ani też wód wykazujących zmiany spowodowane hydratacją minerałów, czy wymianą z krzemianami. Ciężkowski (1990) natomiast stwierdził pewne przesunięcie poziome w lewo składu większości szczaw sudeckich, w porównaniu z wodami zwykłymi tego regionu. Taki efekt jest szczególnie wyraźny w Karpatkach w krynickich zuberach (rozd. I.1.7).

Przesunięcie składu izotopowego wód infiltracyjnych pionowo w górę wskutek wymiany izotopowej wodoru z  $H_2S$  podawane jest jako teoretycznie możliwe. Jednak siarkowodor nie występuje w zwykłych wodach podziemnych w ilościach mogących spowodować mierzalne przesunięcia tego rodzaju.

Przesunięcie składu izotopowego ukośnie w lewo do góry, jako wynik uwodnienia anhydrytów lub minerałów krzemianowych, jest również niezauważalne, jeżeli zbiornik wody jest otwarty, co zazwyczaj występuje przy tworzeniu się gipsów i minerałów ilastych.

Przesunięcie w prawo w górę może być wynikiem ultrafiltracji (filtracji membranowej, odwróconej osmozy, hiperfiltracji; ang. *ultrafiltration, membrane filtration, reverse osmosis, hyperfiltration*), zachodzącej przy przeciskaniu wody poddanej dużemu ciśnieniu przez pakiety ilów i łupków ilastych o małej przepuszczalności (Coplen i Hanshaw, 1973). Woda wyciskana jest wtedy zubożona w ciężkie izotopy, a pozostająca woda wzbogacona. Jednak skład izotopowy wody jest słabo zmieniany wskutek tego efektu, a więc nie tłumaczy on w zadowalający sposób silnych zmian składu izotopowego w stosunku do wód infiltracyjnych obserwowanych w wielu basenach sedymentacyjnych, gdyż prosty model frakcjonowania Rayleigha pokazuje, że woda morska poddana ultrafiltracji aż do czterokrotnego zwiększenia zasolenia wzbogaci się w  $^{18}O$  jedynie o 1‰ (Fleischer i in., 1977).

Ultrafiltracja jest niewątpliwie jednym z najważniejszych efektów prowadzących do dużego zasolenia większości wód wglębnych i zmian ich składu chemicznego w stosunku do wód pierwotnych, wskutek zróżnicowanych zdolności poszczególnych molekuł czy jonów do przechodzenia przez membrany tworzone przez minerały ilaste (np. Billings i in., 1969; Kharaka i Berry, 1973; Fleischer i in., 1977). Pogląd ten zapoczątkowany w latach trzydziestych ubiegłego wieku był ugruntowany wieloma badaniami laboratoryjnymi i terenowymi, omówionymi szczegółowo w pracy Grafa (1982). Autor ten dyskutuje różne czynniki powodujące wzrost ciśnienia w systemach wód podziemnych, neutralizujących ciśnienie osmotyczne, co prowadzi do zaistnienia odwrotnej osmozy. Według tego autora ultrafiltracja w większości basenów sedymentacyjnych USA była wywołana innymi przyczynami niż ciśnienie hydrostatyczne, gdyż w przeszłości geologicznej tego obszaru nie było wystarczająco dużych zróżnicowań morfologicznych, aby ciśnienie hydrostatyczne mogło przewyciężyć ciśnienie osmotyczne. Niezależnie od istniejących znaków zapytania dotyczących przyczyn wywołujących ciśnienie prowadzące do ultrafiltracji jej istnienie jest najbardziej prawdopodobnym wytłumaczeniem dużego zasolenia wielu wód wglębnych.

Na rysunku I.18 pokazano przykład przebiegu składu izotopowego ługów pokryształizacyjnych zawartych w cechsztyńskich ewaporatach według danych z polskich kopalń soli (Grabczak i Zuber, 1986; Zuber i in., 2000a). Knauth i Beeunas (1986) oraz Knauth (1988) podali podobne wartości dla solanek permskich w USA. Zjawiska wodne obserwowane w kopalniach soli w cechsztyńskich wysadach na obszarze Pol-

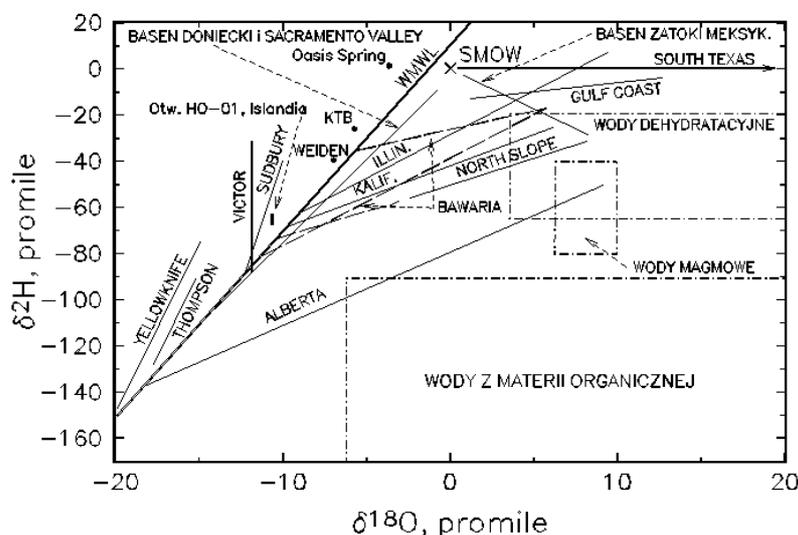
ski odpowiadają najczęściej końcowym stadium parowania. Taki przebieg parowania wody morskiej jest zgodny z obserwacjami wysychających lagun lub jezior, w rejonach gorącego i suchego klimatu współczesnego (Gat, 1979), oraz z obliczeniami teoretycznymi uwzględniającymi tworzenie się hydratów i wytrącanie uwodnionych minerałów solnych (Sofer i Gat, 1975).

### I.1.6. Wody paleoinfiltracyjne i nieinfiltracyjne na świecie

W systemach podziemnych, oprócz niezmiennych lub zmienionych wód współczesnej infiltracji, mogą znajdować się różne wody paleoinfiltracyjne i różne wody nieinfiltracyjne. Wody infiltracji przedholoceniowej i wody nieinfiltracyjne są zazwyczaj silnie zasolone, a więc ich rozważenie wykracza w zasadzie poza ramy niniejszego opracowania. Niemniej jednak mogą one mieć istotne znaczenie jako użytkowe wody mineralne, albo stanowić rzeczywiste lub potencjalne zagrożenie dla wód słodkich jako zanieczyszczenie geogeniczne wywołane, lub wzmocnione, intensywną eksploatacją wyżej zalegających wód słodkich.

O typowych składach izotopowych wód różnego pochodzenia dyskutowano w wielu pracach przeglądowych (np. Taylor 1974; Fontes, 1981; Sheppard, 1986; Longstaffe, 1987; Kerrich, 1987; Taylor, 1977; Welhan, 1987; Clark and Fritz, 1997; Geyh, 2000). Głębokie wody są zazwyczaj silnie zasolone, a ich wiek i źródła zasolenia są przedmiotem badań zarówno w sensie ogólnym, jak i w odniesieniu do poszczególnych systemów. Wybrane przykłady składów izotopowych wód z basenów sedymentacyjnych i skał plutonicznych płyt kontynentalnych w różnych częściach świata (z wykluczeniem typowych wód termalnych pokazanych na rys. I.19) pokazano na rysunku I.20 w postaci linii, wzdłuż których układają się rezultaty analiz izotopowych próbek pobranych z różnych odwiertów udostępniających dany system podziemny. Te zależności liniowe są przybliżeniem, gdyż poszczególne rezultaty w niektórych systemach charakteryzują się znacznym rozrzutem. Nawet pobieżne spojrzenie na rysunek prowadzi do konkluzji, że składy izotopowe większości wód sedymentacyjnych mają mało wspólnego z wodami morskimi. Składy izotopowe i chemiczne tych wód są zazwyczaj rezultatem ultrafiltracji wód infiltracyjnych, wypierających wody sedymentacyjne, z istotnym udziałem wód uwalnianych w procesach diagenety, chociaż inne czynniki omówione w Aneksie I.1.5 mogą też brać udział w ostatecznym formowaniu się ich składu izotopowego, zwłaszcza w przypadku bardzo starych wód.

Z porównania rysunków I.18–I.20 widać, że podobny skład izotopowy może być wynikiem różnych procesów. Z tego powodu określanie genezy wód wglębnych nie powinno być jedynie oparte na danych izotopowych, lecz także należy analizować wszelkie inne dostępne dane. Podana poniżej bliższa dyskusja wód pokazanych na rysunku I.20 ograniczona jest głównie do wniosków wynikających z danych izotopowych, chociaż inne dane były także brane pod uwagę przy ocenie ich genezy.



Rys. I.20. Przykłady składów izotopowych różnego typu wód silnie zmineralizowanych zestawione wg autorów cytowanych w tekście.

Zakresy wód magmowych i metamorficznych wg Kerricha (1987), a organicznych wg Shepparda (1986)

Wody oznaczone jako Kalifornia są jedynymi na tym rysunku wodami dopływającymi także do powierzchni i to w postaci gorących źródeł na obszarze Gór Nadbrzeżnych (White i in., 1973). Dwa z tych źródeł zajmują końcowe pozycje na pokazanej linii i mogą zostać zaliczone do wód pochodzących z uwolnienia wody związanej w minerałach ilastych w procesie niskotemperaturowego metamorfizmu lub diagenety (Oszczypko i Zuber, 2002). Te wody nieinfiltracyjne wędrują ku powierzchni, mieszają się z lokalnymi wodami współczesnymi, tworząc linię dwuskładnikowego mieszania się wód.

Wody oznaczone jako Bawaria pochodzą z odwiertów udostępniających gaz i ropę naftową oraz wodę z trzeciorzędowej molasy basenu południowej Bawarii (Stichler, 1997). Składowe infiltracyjne tych wód są różnego wieku, od wód holoceniowych, przez glacialne, do przedplejstoceniowych, jak to wynika z zestawienia ich wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i stężeń  $^4\text{He}$  (Weise i Stichler, 1997). Stąd wynikają ich zróżnicowane początkowe pozycje na światowej linii opadów, tworzące podstawę trójkąta, którego wierzchołek reprezentuje skład izotopowy wody z odwiertu w Bad Endorf, eksploatującej wodę mineralną, pochodzącą z dehydratacji w procesie diagenety (Stichler, 1997; Oszczypko i Zuber, 2002). Nie może to być woda metamorficzna, gdyż w molasie bawarskiej nie ma żadnych objawów metamorfizmu. Należy jeszcze raz podkreślić, że wbrew pozorom trójkąt zajmowany przez te wody na rysunku I.20 nie oznacza trójskładnikowego mieszania się wód, lecz jest raczej wynikiem różnego składu izotopowego wód infiltracyjnych, zasilających ten system w czasie jego infiltracyjnej historii.

Basen Zatoki Meksykańskiej (Kharaka i Carothers, 1986) reprezentuje przykład morskich wód sedymentacyjnych, których skład izotopowy jest formowany głównie przez wymianę izotopową z wodą związaną w minerałach ilastych i/lub zmieszanie się z wodami uwalnianymi w procesie diagenetyzacji minerałów ilastych. Yeh i Savin (1976) oraz Yeh (1980) pokazali jak zmienia się skład izotopowy wody w minerałach ilastych przy przechodzeniu smektytów w illity w czasie diagenetyzacji. Taka wymiana izotopowa oraz dehydratacja związana z diagenetyzacją zmienia skład wody porowej w kierunkach pokazanych na rysunku I.19. Zmiany te udowodnili doświadczalnie i modelowaniem Suchecki i Land (1983). W miarę postępującej diagenetyzacji, wskutek zagłębiania się sedymentów morskich, zwłaszcza poniżej 3 km, woda porowa zmienia swój skład izotopowy do wartości ok. +7–8‰ dla tlenu i –25‰ dla wodoru. Zmianom tym towarzyszy proces ultrafiltracji (Suchecki i Land, 1983; Longstaffe, 1987), który prowadzi do zwiększenia zasolenia mieszaniny wody sedymentacyjnej z dehydratacyjną lub wody dehydratacyjnej, już po całkowitym usunięciu wody sedymentacyjnej. Dominujący udział dehydratacji jest zwłaszcza dobrze widoczny wtedy, gdy zasolenie jest znacznie mniejsze niż zasolenie wody sedymentacyjnej. Z danych przykładów oraz kilku innych znanych z literatury wynika, że wody wielu basenów sedymentacyjnych zawierają istotny udział składnika dehydratacyjnego z diagenetyzacji minerałów ilastych.

Basen sedymentacyjny Illinois był jednym z pierwszych zbadanych izotopowo (Clayton i in., 1966). W basenie tym praktycznie nie ma ewaporatów, a więc zasolenie powinno być pozostałością wody morskiej. Otrzymane rezultaty wykazały jednak, że wbrew przyjętym wcześniej poglądom, wody zawarte w tym basenie nie są sedymentacyjnymi wodami morskimi, gdyż ich skład izotopowy układa się wzdłuż linii biegnącej od typowego składu izotopowego wód współczesnych obserwowanych na wychodniach do wartości  $\delta^{18}\text{O} \cong +8\text{‰}$  i  $\delta^2\text{H} \cong +10\text{‰}$  (rys. I.20), które są trudne do jednoznacznej identyfikacji. Zmiany składu izotopowego tlenu były wytłumaczone jako efekt wymiany izotopowej z węglanami fazy stałej w miarę rosnącej temperatury od ok. 12 do 60 °C. Na końcowy skład izotopowy wodoru tych wód mogły mieć wpływ czynniki omówione w Aneksie I.1.5 i obecność wód uwolnionych w procesach diagenetyzacji. Ostateczny skład izotopowy i chemiczny tych wód został uformowany przez proces ultrafiltracji, który w długich okresach funkcjonowania doprowadził do usunięcia molekuł wody morskiej przez wody infiltracyjne i dehydratacyjne, pozostawiając większość rozpuszczonych składników chemicznych i powodując wzrost ich stężenia oraz zmiany stosunków jonowych.

Wspomniana praca Clayтона i in. (1966) jest jedną z najczęściej cytowanych, jednak bez zwrócenia uwagi na jeszcze jeden czynnik decydujący o początkowym składzie izotopowym wód infiltracyjnych, a mający wpływ na zmiany w kierunku większych izotopowo wartości. Według oryginalnych danych zawartych w tej pracy, można stwierdzić, że blisko wychodni występują także wody zasilane w chłodniejszym klimacie. A więc na początku systemu znajdują się nie tylko wody holoceniowe,

ale i starsze wody czwartorzędowe, a stąd głębiej w systemie muszą być wody zasilane w cieplejszych klimatach przedplejstocieńskich, a więc cięższe izotopowo. Skład izotopowy tych wszystkich wód był odsuwany od linii opadowej w miarę zagłębiania się wskutek wymiany izotopowej tlenu z minerałami węglanowymi. Jednak jednym z istotnych czynników przyczyniających się do układania się składu izotopowego coraz dalej od wód infiltracji czwartorzędowej w miarę oddalania się od wychodni, było zasilanie w cieplejszym klimacie, średnio coraz to cieplejszym, im dalej sięgając w przeszłość tego systemu. Taka możliwość jest znakomicie udokumentowana porzebanymi wodami z North Slope na Alasce, które wyraźnie mają składową infiltracyjną pochodzącą z dużo cieplejszego klimatu (rys. I.20), gdyż współczesne wody meteoryczne tego obszaru charakteryzują się następującymi wartościami:  $\delta^{18}\text{O} \cong -18\text{‰}$  i  $\delta^2\text{H} \cong -130\text{‰}$  (Kharaka i Carothers, 1986).

Skład izotopowy i chemiczny wód Basenu Alberty został według Hitchona i Friedmana (1969) oraz Hitchona i in. (1971) uformowany przez mieszanie się diagenetycznie zmienionej wody morskiej z wodami infiltracyjnymi oraz przez procesy ultrafiltracji, chociaż podobnie jak dla basenu Illinois, nie został uwzględniony wpływ wód zasilanych w cieplejszych klimatach przedplejstocieńskich. Warto tu jeszcze raz zwrócić uwagę na generalną konieczność ostrożności w interpretacji pochodzenia wód głębinnych. Na przykład mimo że końcowy skład wód Alberty wchodzi w zakres wód magmowych, znajomość geologii tego systemu wyklucza istnienie takich wód.

Ługi pokryształizacyjne, zawarte w cechsztyńskich ewaporatach Polski (Grabczak i Zuber, 1986; Głogoczowski i Barański, 1997), mają skład izotopowy wchodzący w górny zakres wód dehydratacyjnych, jak to pokazano wcześniej na rys. I.18. Dla zachowania przejrzystości rysunku I.20 nie zostały one na nim pokazane, ale należy pamiętać, że ich skład izotopowy jest podobny do składu innych głębinnych wód. Podobne izotopowo wody zostały stwierdzone w cechsztyńskich ewaporatach w innych częściach świata (np. Knauth i Beeunas, 1986; Knauth, 1988). Jednak tego typu ługi występują w małych ilościach i nie mogą zasadniczo wpływać na skład izotopowy i zasolenie wód w dużych systemach podziemnych.

Wody z kredowych utworów węglanowych południowego Teksasu są morskimi wodami sedymentacyjnymi, zmienionymi wskutek wymiany izotopowej tlenu w wysokich temperaturach (Land i Prezbindowski, 1981).

Szczególnego omówienia wymagają wyniki z basenu donieckiego i doliny Sacramento podane za Kharaką i Carothersem (1986). Podobne wyniki uzyskali Dowgiałło i Tongiorgi (1972) dla zasolonych wód zawartych w utworach mezozoicznych centralnej i północno-zachodniej Polski oraz Rózkowski i Przewłocki (1974) dla solanek GZW. Pierwsza z tych polskich prac bywa cytowana jako przykład mieszania się współczesnych wód infiltracyjnych z wodami morskimi (np. Taylor, 1974; Sheppard, 1986; Kharaka i Carothers, 1986), co jest zgodne z interpretacją zawartą w oryginalnej pracy, ale niezgodne z hipotezą Zuber i Grabczaka (1991). Druga z tych prac jest również cytowana jako taki sam przykład (Fontes, 1981; Welhan, 1987; Kharaka

i Carothers, 1986), co jest jednak niezgodne z oryginalną interpretacją, chociaż Welhan zwrócił uwagę na konieczność ostrożności przy wyciąganiu tego typu wniosków. Wiele wód tego typu ma stężenie chlorków kilkakrotnie nawet przekraczające stężenie nieodparowanej wody morskiej, co jest pomijane przez zwolenników hipotezy ich mieszanego pochodzenia. W rozdziale I.1.7 zawarto bliższą dyskusję podobnych wód z obszaru Polski, wykazującą możliwość ich pochodzenia z infiltracji wód opadowych w ciepłym klimacie przedplejstoceniowym. Reasumując, wody o takim samym składzie izotopowym mogą mieć zupełnie różne pochodzenia, a określenie ich pochodzenia wymaga rozważenia wszystkich dostępnych danych.

W literaturze hydrogeologicznej i geochemicznej można także znaleźć dane dotyczące wielu innych basenów sedymentacyjnych. Ciekawe jest pochodzenie solanek w Basenie Paryskim, opisanym szczegółowo pod względem hydrochemicznym (Fontes i Matray, 1993a, 1993b). Solanki związane z utworami triasu są według wymienionych autorów wynikiem mieszania się silnie odparowanych wód morskich z wodami paleoinfiltracyjnymi, ługującymi utwory solne. Nieliczne dane izotopowe wskazują jednak na możliwość istotnego udziału wód dehydratacyjnych. Solanki związane ze złożami ropy naftowej w utworach górnego triasu i środkowej jury mają lżejsze składy izotopowe, które razem z liniowymi zależnościami  $\text{Cl}^- - \delta^{18}\text{O}$  i  $\text{Cl}^- - \delta^2\text{H}$  wskazują zdaniem cytowanych autorów na dwuskładnikowe mieszanie się wody infiltracyjnej z odparowaną wodą morską. Jednak i w tym przypadku drugim składnikiem przypuszczalnie jest woda dehydratacyjna, a lżejszy skład izotopowy płytszych wód sugeruje, że ich składowe infiltracyjne pochodzą z późniejszych chłodniejszych klimatów niż klimat współtworzący głębszą wodę.

Niejasna jest geneza silnie zasolonych wód (nawet powyżej  $300 \text{ g/dm}^3$ ) po raz pierwszy stwierdzonych w kopalniach eksploatujących rudy z magmowych utworów prekambryjskiej płyty kanadyjskiej (Frape i Fritz, 1982; Frape i in., 1984), a następnie także w płycie skandynawskiej (Nurmi i in., 1988) i masywie czeskim (otwory KTB i Weiden wg Fritz i in., 1991). Wody płyty skandynawskiej, które nie zostały pokazane na rys. I.20, są również silnie zasolone i podobne do wód z masywu czeskiego. W wodach z płyty kanadyjskiej widać wyraźny efekt mieszania się zasolonych starych wód z wodami infiltracyjnymi, których dopływ został uruchomiony przez drenujące działania kopalń. Mimo szerokiej dyskusji, pochodzenie wody w tych solankach i źródła mineralizacji pozostają w sferze różnych słabo uzasadnionych hipotez. Na przykład, Bottomley i in. (1994), wysunęli hipotezę dotyczącą pochodzenia tej wody z silnego odparowywania wody morskiej, której skład został następnie zmieniony wskutek etapów kilkakrotnego mieszania się z wodami infiltracyjnymi i kolejnych etapów parowania. Końcowy skład izotopowy tej wody jest według tych autorów ostatecznie ustalony wskutek oddziaływania z minerałami krzemianowymi w niskich temperaturach (kierunek takich zmian pokazano na rysunku I.18). Hipoteza ta jest mało prawdopodobna, gdyż trudno sobie wyobrazić możliwość zachowania się wody, która przeszła wielokrotnie etapy parowania i rozcieńczania, chociaż Bottomley i in.

(2003) podali dodatkowe chemiczne argumenty przemawiające za istnieniem morskiego składnika. Inni autorzy, w tym Leśniak (2005), pokazują możliwość formowania się składu chemicznego takich wód przez wymrażanie wody morskiej. W hipotezie tej pomija się trudny do wytłumaczenia mechanizm usuwania wody słodkiej powstałej w wyniku rozmrożenia po wcześniejszym wymrożeniu, a także formowania się obserwowanego składu izotopowego, znacznie różnego od składu izotopowego wody oceanicznej. Wyjaśnienia wymaga także proces migracji solanek z utworów sedymentacyjnych do krystalicznego podłoża przy ich odcięciu od ciśnień hydrodynamicznych przez wieczną zmarzlinę. Procesy modyfikacji składu chemicznego wód podziemnych wskutek wymrażania mogą mieć istotne znaczenie w niektórych rejonach, ale trudno je uważać za istotne do wytłumaczenia genezy powszechnego występowania wglębnych solanek.

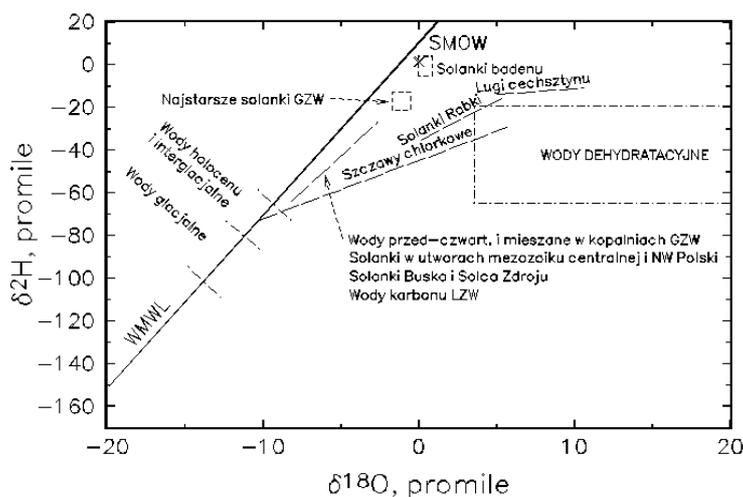
Woda termalna (86 °C), eksploatowana na Islandii z otworu HO-01, ma stosunkowo niską zawartość  $\text{Cl}^-$  (3,5 g/dm<sup>3</sup>), pochodzącą z domieszki nieprzetworzonej młodej wody oceanu (Kania, 2003). W takim przypadku woda infiltracyjna, będąca głównym składnikiem, ma prawdopodobnie skład izotopowy przesunięty jeszcze bardziej w dół i w lewo (odpowiednio do -16‰ i -79‰), wskazując na pochodzenie z zimnego klimatu lub topniejącego lodowca, gdyż wody współczesne w tym rejonie mają  $\delta^{18}\text{O} = -7,5\text{‰}$  i  $\delta^2\text{H} = -63\text{‰}$  (Kania i Olafsson, 2005). Jednak odsunięcie składu izotopowego tej wody od linii opadów, wskutek hipotetycznej wymiany z krzemianami lub ich hydratacji, wydaje się mało prawdopodobne, biorąc pod uwagę duże ilości wody w tym systemie. Jeszcze bardziej niezrozumiała jest geneza słodkiej wody ze źródła Oasis w Australii, o mineralizacji ok. 500 mg/dm<sup>3</sup>, izotopowo przesuniętej w stosunku do sąsiednich wód (Wischusen i in., 2004).

### **I.1.7. Wody paleoinfiltracyjne i nieinfiltracyjne na obszarze Polski**

Wody przedstawione na rysunku I.20a, jako wynik mieszania się wód infiltracji współczesnej z wodami dehydratacyjnymi, a w niektórych przypadkach wcześniejszych wód holocenijskich, występują powszechnie w Karpatach fliszowych (p. rozdz. 1.3.1 i 2.9). Wody dehydratacyjne wędrują do góry wzdłuż stref spękań i przy powierzchni mieszają się z wodami infiltracyjnymi. W niektórych płytkich otworach i źródłach Wysowej, Szczawy, Szczawnicy, Rabki i Soli występuje „czysta” składowa nieinfiltracyjna. Wody te charakteryzują się znacznym zasoleniem i dlatego były początkowo uważane za pozostałość morza fliszowego. Już pierwsze badania izotopowe tych wód doprowadziły do zasadniczej zmiany poglądów. Według Leśniaka (1980) i Dowgiałły (1980) wody te są kilkuskładnikową mieszaniną wód dehydratacyjnych, uwalnianych w procesie metamorfizmu minerałów ilastych, z wodami sedymentacyjnymi morza fliszowego i/lub mioceńskiego oraz z bliżej niesprecyzowanymi wodami paleoinfiltracyjnymi. Według odmiennych poglądów (Zuber i Grabczak, 1985; Zuber,

1987; rozdz. 2.9.3.2) te krańcowe wody mają jednorodne pochodzenie, identyczne z pokazanymi na rysunku I.20 wodami Kalifornii i Bawarii, uważanymi obecnie jako wysoce prawdopodobny wynik dehydratacji minerałów ilastych w procesach diagenety (Oszczypko i Zuber, 2002). Dwutlenek węgla wędruje w niektórych rejonach z głębszych warstw skorupy ziemskiej i nasycza wody dehydratacyjne, tworząc tzw. szczawy chlorkowe. W polskich Karpatach fliszowych węglenny  $\text{CO}_2$  pochodzi głównie z metamorfizmu skał węglanowych (Leśniak, 1985).

W rejonach pozbawionych  $\text{CO}_2$  wody dehydratacyjne zmieszane z infiltracyjnymi pozostają solankami zawierającymi zwiększone zawartości sodu, jak np. w Rabce, Sidzinie i w ostatnio zbadanym izotopowo rejonem Soli (Rajchel i in., 2004). Niezależnie od przyjętej hipotezy pochodzenia tego typu wód nie ma wątpliwości co do nieinfiltracyjnego ich pochodzenia. Bardzo podobny skład izotopowy wielu wód chlorkowych w różnych rejonach Karpat fliszowych oraz niektórych innych rejonach świata, przy bardzo zróżnicowanych stężeniach chlorków, wyklucza ich pochodzenie z prostych procesów mieszania się różnych wód z wodą morską. Jednak niektóre z tych wód, na przykład wody mineralne Iwonicza i Rymanowa, są mieszaninami wód diagenetycznych ze starszymi wodami infiltracyjnymi i wodą sedymentacyjną (rozdz. 2.9.3.2).



Rys. I.20a. Schematyczne przykłady składów izotopowych różnego typu wód silnie zmineralizowanych obserwowanych na obszarze Polski w skali przyjętej na rys. I.20 (wg autorów cytowanych w tekście)

Wspomniane krynickie zuber są też mieszaniną wód diagenetycznych z wodą infiltracyjną, przypuszczalnie interglacialną (Zuber, 1987; Oszczypko i Zuber, 2002). Podobne chemicznie wody stwierdzono w Złockiem w otworach Z-6 i Z-9 (Jarocka,

1976). Te szczawy chlorkowe Krynicy i Złockiego są unikatowe zarówno pod względem składu chemicznego, jak i izotopowego. Ze względu na mieszanie się na znacznych głębokościach ze starszymi wodami infiltracyjnymi mają one nieco inną genezę niż typowe szczawy chlorkowe Wysowej, Szczawy, Szczawnicy, Krościenka i kilku innych miejscowości. To mieszanie się wód zachodzi na granicy penetracji wód infiltracyjnych, na głębokościach około kilkuset metrów, w słabo przepuszczalnych utworach i w warunkach długotrwałego oddziaływania z dużymi ilościami CO<sub>2</sub>. Wskutek tego, w większości przypadków, ich skład izotopowy uległ przesunięciu na diagramach  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$  w kierunku lżejszych izotopowo wartości  $\delta^{18}\text{O}$ . Na przykład skład izotopowy wody z odwiertu Z-IV w Krynicy jest bardzo przesunięty w lewo od linii mieszania się wód infiltracyjnych i diagenetycznych, wskutek wymiany izotopowej z CO<sub>2</sub>. Podobne przesunięcie jest obserwowane dla otworu Z-6 w Złockiem. Jednak na diagramach Cl– $\delta^2\text{H}$  wody zuber mają zależności liniowe podobne jak inne typowe szczawy chlorkowe (Zuber, 1987; Oszczytko i Zuber, 2002).

W cechsztyńskich wysadach solnych występują solanki i ługi związane z końcowymi etapami parowania oceanu, przebiegającym w sposób pokazany w uproszczeniu na rysunku I.18 (wg Grabczaka i Zuber, 1986; Zuber i in., 2000a) i z końcowym składem pokazanym także na rysunku I.20a. Podobne wody stwierdzono także w utworach cechsztynu na obszarze Dolnego Śląska (Głogoczowski i Barański, 1977). Warto tutaj nadmienić, że znacznie mniej licznie zachowane inkluzje wody w złożach soli mioceńskich mają skład izotopowy wskazujący na wytrącanie się soli z parującej wody, będącej mieszaniną wody morskiej z wodą opadową ciepłego klimatu (Duliński i in., 2001b). Wynik ten oznacza, że wielickie i bocheńskie złoża nie powstały w wyniku parowania wód oceanicznych, lecz w warunkach płytkiego basenu z okresowo wlewającą się wodą oceaniczną rozcieńczoną przez wody rzeczne. Intensywne parowanie, doprowadzające do wytrącania się halitu, nie miało dalszych typowych etapów.

Solanki znajdujące się w utworach morskich miocenu na obszarze GZW zawsze były uważane za syngenetyczne wody sedymentacyjne. Skład izotopowy bardzo zbliżony do wartości SMOW potwierdził ich oceaniczne pochodzenie (Dowgiałło, 1973). Podobnie solanka z otworu w Łapczycy, na wschód od Krakowa, ma taki sam skład izotopowy (Grabczak i Zuber, 1983). Bez wątplenia są to sedymentacyjne wody oceaniczne. Mimo składu izotopowego bliskiego SMOW wody te mają zupełnie zredukowane siarczany i w niektórych przypadkach znacznie zwiększone stężenia chlorków, co prawdopodobnie świadczy o wzbogaceniu wskutek pewnej ultrafiltracji wywołanej kompaktacją pod wpływem obciążenia nadległymi warstwami. W niektórych rejonach wody te uległy rozcieńczeniu przez wody infiltracyjne (Rózkowski, 1971), co też zostało potwierdzone badaniami izotopowymi (np. Pluta i in., 1993).

Geneza solanek występujących w utworach karbonu GZW była przez długi czas bardzo sporna. Badania izotopowe zapoczątkowane przez Rózkowskiego i Przewłoc-

kiego (1974) przyczyniły się do generalnego wyjaśnienia genezy tych wód i stwierdzenia istnienia kilku typów genetycznych. Pochodzenie zasolenia z ługowania w przypadku najcięższych izotopowo solanek karbonu, oznaczonych na rys. I.20a jako najstarsze solanki GZW, zostało wykazane przez ich układanie się wzdłuż linii poziomej na diagramach  $\text{Cl}^- - \delta^2\text{H}$ , przy zasoleniu dochodzącym do kilkakrotnie przekraczających zasolenie wody morskiej (rys. I.21 w Aneksie I.1.8). Zgodnie z hipotezą Pałysa (1966), opartą na analizie paleohydrogeologicznej, solanki te są prawdopodobnie związane z okresowym zasilaniem wodami infiltracyjnymi, ługującymi osadzone na powierzchni sole powstałe w warunkach bardzo gorącego i suchego klimatu. Autor ten przypisywał wtórne wzbogacenie tych wód w  $\text{Cl}^-$  procesowi parowania, co wykluczają dane izotopowe, a więc wzbogacenie było przypuszczalnie wywołane ultrafiltracją wymuszoną przez duże gradienty hydrauliczne panujące w permie na obszarze GZW (Pałys, 1966).

Składy izotopowe niektórych płytszych wód mają wartości pośrednie między powyżej omówionymi solankami i wodami czwartorzędowymi, wskazując na możliwość zachowania się wód infiltracyjnych z późniejszych okresów geologicznych i/lub na mieszanii różnych wiekowo wód, zachodzące w kopalniach wskutek ich drenującego oddziaływania (Pluta, 2005a). Wśród tych późniejszych wód można wyróżnić wody infiltracji przedplejstoczeńskiej, zachodzące zarówno przed, jak i po ostatniej transgresji morskiej w badanie (Zuber i Pluta, 1989, Pluta i Zuber, 1995, Pluta 2005b).

Należy podkreślić, że opisane powyżej określenie pochodzenia solanek karbonu GZW, jak i wielu innych dyskutowanych w tym rozdziale starych wód, było oparte nie tylko na danych izotopowych, ale także hydrochemicznych, zwłaszcza na analizie zależności  $\text{Cl}^- - \delta^2\text{H}$  (i/lub  $\text{Cl}^- - \delta^{18}\text{O}$ ), wartości  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  i  $r\text{Na}^+/r\text{Cl}^-$  oraz analizie paleohydrogeologicznej. W dalszych badaniach należy w miarę możliwości brać pod uwagę inne wskaźniki hydrochemiczne (jak np.  $\text{B}/\text{Cl}^-$ ) lub izotopowe (np.  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{37}\text{Cl}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^6\text{Li}$  i  $\delta^{10}\text{B}$ , por. rozdz. 2.7 i Aneks I.6.7).

Na obszarze Polski, zwłaszcza w utworach mezozoiku Polski centralnej i północno-zachodniej, występują wody mające również pośrednie składy izotopowe między wodami holoceniowymi i wartością SMOW. Wody te zazwyczaj charakteryzują się znacznym zasoleniem. We wczesnym stadium badań izotopowych narzucającą się interpretacją było przyjęcie istotnego udziału różnego wieku wód sedymentacyjnych zmieszanych z wodami infiltracyjnymi (Dowgiałło i Tongiorgi, 1972). Jednak w przypadku tej hipotezy trudne było do wytłumaczenia zasolenie niektórych wód, znacznie przekraczające zasolenie wód morskich, częste występowanie stosunku  $m\text{Na}/m\text{Cl}$  większego od typowej wartości wody morskiej (0,87) i stosunku  $\text{Cl}/\text{Br}$ , znacznie przekraczającego typową wartość wody morskiej, tzn. ok. 285 (Zuber i Grabczak, 1991, Zubrzycki, 2002). Prawdopodobnie są to wody paleoinfiltracyjne zasilane w różnych okresach geologicznych, charakteryzujących się klimatami cieplejszymi od klimatu współczesnego. Istotnym argumentem za infiltracyjnym pochodzeniem tych wód jest tendencja do układania się

na diagramach  $\text{Cl}^- - \delta^2\text{H}$  (i/lub  $\text{Cl}^- - \delta^{18}\text{O}$ ) wzdłuż poziomych linii, z wartościami zupełnie wykluczającymi istotny udział wody morskiej lub wody morskiej wzbogaconej przez parowanie. Szczególnie wyraźnie efekt ten jest widoczny dla wód mineralnych Ciecho-cinka (Zuber i Grabczak, 1991; Krawiec, 1999). Pewne odsunięcie składu izotopowego tych solanek, jak również solanek karbonu GZW od linii opadów jest przypuszczalnie wynikiem wymiany izotopowej tlenu w umiarkowanie podwyższonych temperaturach. Zasolenie pochodzi głównie z ługowania cechsztyńskich struktur solnych z możliwym zażyczeniem wskutek ultrafiltracji.

Głębiej występujące solanki Buska oraz solanki Solca i Wełnina (Malina) mają składy izotopowe podobne do wód w utworach mezozoiku Polski centralnej i północnej (Zuber i in., 1997a). Ich zasolenie może być związane z ługowaniem utworów miocenu, jeżeli pochodzą one z ostatniego cyklu hydrogeologicznego. Podobny skład izotopowy mają wody jury i górnych warstw karbonu LZW (Rózkowski i Przewłocki, 1974; Grabczak i Zuber, 1985), a ich umiarkowana mineralizacja (kilka do kilkunastu  $\text{g/dm}^3$ ) może wynikać z dyfuzyjnej wymiany ze starszymi wodami porowymi zawartymi w nieprzepuszczalnych warstwach.

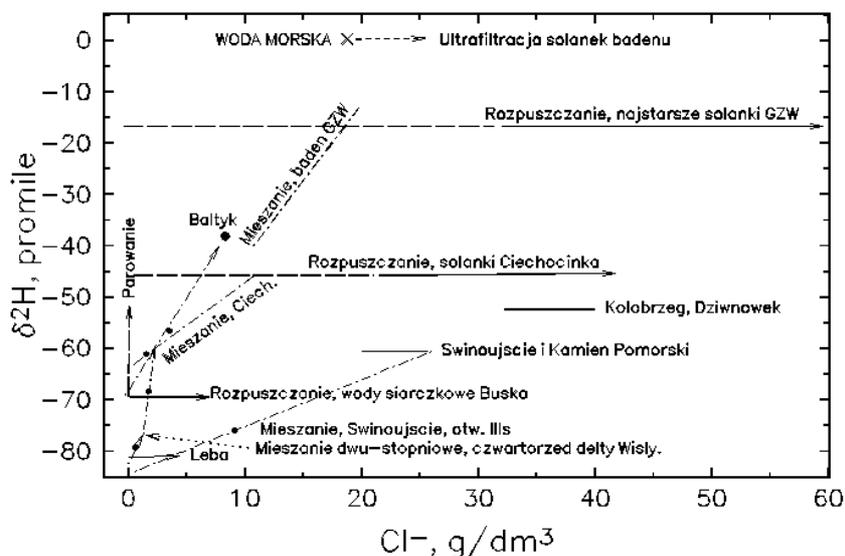
### I.1.8. Identyfikacja pochodzenia zasolenia

Określanie pochodzenia wód podziemnych powinno również obejmować identyfikację pochodzenia zasolenia i w miarę możliwości także innych istotnych składników chemicznych i biogenicznych. W niniejszym podrozdziale omówiono identyfikację zasolenia za pomocą diagramów  $\text{Cl}^- - \delta^2\text{H}$  i/lub  $\text{Cl}^- - \delta^{18}\text{O}$ .

Zmiany zasolenia bez zmiany składu izotopowego wód są rezultatem rozpuszczania soli lub ługowania innych minerałów zawierających  $\text{Cl}^-$ . Równoczesne liniowe zmiany składu izotopowego i stężenia  $\text{Cl}^-$  są rezultatem mieszania się wody słodkiej z wodą o innym składzie izotopowym, zawierającą chlorki. Wielkości zmian zależą od różnicy stężeń chlorków i różnicy między składami izotopowymi wód podlegających mieszaniu. Zmiana składu izotopowego wody słodkiej w kierunku cięższych wartości, z towarzyszącą zmianą stężenia  $\text{Cl}^-$ , może być też wynikiem parowania. Zazwyczaj łatwe do rozpoznania są przypadki ze stężeniem  $\text{Cl}^-$  przekraczającym ok.  $1 \text{ g/dm}^3$ . W przypadku małego zasolenia wód o swobodnym zwierciadle wody, bardziej przydatne od metod izotopowych mogą być wskaźniki hydrochemiczne i stężenia składników śladowych, pozwalające identyfikować zasolenie pochodzenia antropogenicznego (Panno, 2006; Panno i in., 2006).

Na rysunku I.21, będącym rozszerzeniem rys. 1.15, pokazano wybrane typowe zależności  $\text{Cl}^- - \delta^2\text{H}$  dla obszaru Polski, które były przydatne dla określania genezy badanych wód i ich zasolenia zgodnie z krótkim omówieniem zawartym poniżej. Zależności te powinny być przydatne w badaniach innych podobnych systemów wód podziemnych.

Sedymentacyjna woda morska, występująca w utworach badenu w niektórych rejonach GZW i koło Gdowa, charakteryzuje się wartościami  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  zbliżonymi do wody oceanicznej i podobnym stężeniem  $\text{Cl}^-$ . W niektórych otworach występuje woda ze stężeniem  $\text{Cl}^-$  wyższym od wody oceanicznej, będącym prawdopodobnie rezultatem ultrafiltracji, chociaż może to też być wynik wtórnego ługowania soli miocen-skich. Ultrafiltracja wody morskiej na rysunku I.21 jest pokazana bez zmiany składu izotopowego, gdyż przy silnym początkowym zasoleniu zachodzi jego zwiększenie, bez widocznej zmiany składu izotopowego (p. Aneks I.1.5).



Rys. I.21. Schematyczna prezentacja zależności  $\text{Cl}^-$ - $\delta^2\text{H}$  dla wybranych wód podziemnych obszaru Polski

W rejonie kopalni Morcinek w południowo-zachodniej części GZW, w spągu osadów badenu, pokrywających utwory karbonu, stwierdzono obecność wód będących rezultatem mieszania się zasolonych wód paleoinfiltracyjnych, ascendujących z utworów karbonu, z bardziej zasolonymi wodami sedymentacyjnymi badenu w zakresie pokazanym orientacyjnie na rysunku I.21, a bardziej szczegółowo na rysunku 2.29 w rozdz. 2.4.5 (Pluta i in., 1993, Pluta 2005a).

Najgłębiej występujące solanki w karbonie i starszych utworach GZW charakteryzują się dużą zmiennością stężenia  $\text{Cl}^-$ , przy braku istotnej zmiany składu izotopowego, co wskazuje na pochodzenie zasolenia z rozpuszczania minerałów (Zuber i Pluta, 1989; Pluta i Zuber, 1995). Podobne zależności na diagramie  $\text{Cl}^-$ - $\delta^2\text{H}$  mają wody późniejszych okresów infiltracyjnych (p. rys. 2.29 w rozdz. 2.4.5), w tym wody infiltracji przedplejstoceniowej, czyli wody ostatniego cyklu hydrogeologicznego. Wskaż-

niki hydrochemiczne tych ostatnich wód wskazują na ich związek z ługowaniem ewaporatów badenu.

Najbardziej spornym może być pochodzenie wód i zasolenia w utworach mezozoiku Polski centralnej i północnej. Według argumentów zawartych w I.1.7, solanki te są wynikiem infiltracji wód opadowych w różnych okresach ciepłych i gorących klimatów przed plejstocenem, z zasoleniem pochodzącym głównie z ługowania cechsztyńskich wysadów solnych w czasie przepływu tych wód w zmiennych kierunkach w skali czasu geologicznego, przy obecnym generalnym kierunku północno-zachodnim z drenażem w Bałtyku (Zuber i Grabczak, 1991). Tworzenie się solanek w utworach przebijanych przez wysady solne wykazał Prohaska (1982), który z miąższości czap iłowych dziesięciu wysadów solnych na Kujawach oszacował objętość powstałej nasyconej solanki na 530 km<sup>3</sup>. Schematycznie pokazany na rysunku I.20 brak istotnej zmiany składu izotopowego wody w funkcji zasolenia w przypadku wód Ciechocinka może służyć jako istotny argument za hipotezą rozpuszczania, z tym że duże rozrzuty analiz z różnych otworów mogą wynikać ze zmian klimatycznych, a odstępstwa od poziomych linii mogą być też wywołane mieszaniami się z młodszymi wodami (Zuber i Grabczak, 1991; Krawiec, 1999). Podobne zależności Cl<sup>-</sup>-δ<sup>2</sup>H obserwuje się dla solanek Kołobrzegu, Dziwnówka, Świnoujścia i Kamienia Pomorskiego (Krawiec i in., 2000). Na małych głębokościach w Ciechocinku zachodzi przypuszczalnie mieszanie się solanki z młodszą i niezasoloną wodą infiltracyjną, co pokazano w postaci hipotetycznej linii mieszania dla otworu 8b. Natomiast w otworze IIIs w Świnoujściu następuje prawdopodobnie mieszanie się wody wieku glacialnego z silnie zasoloną wodą infiltracji przedplejstoczeńskiej.

Zasolenie siarczkowych wód rejonu Buska Zdroju jest przypuszczalnie rezultatem ługowania przewarstwień solnych i inkluzji zawartych pierwotnie w utworach mioceenu przez interglacialne wody infiltracyjne, charakteryzujące się wartościami δ<sup>2</sup>H praktycznie identycznymi z wartościami wód współczesnych (Zuber i in., 1997a).

W przypadku zasolonych wód Łeby wieku glacialnego (Kwaterkiewicz i in., 1999) i nie pokazanych na rysunku wód Matecznego w Krakowie (Zuber i in., 2004) stężenia Cl<sup>-</sup> nie są wystarczająco wysokie, by stwierdzić z całą pewnością dominujący udział rozpuszczania. Jednak w obu przypadkach większym zasoleniom towarzyszą bardziej ujemne składy izotopowe, co raczej wyklucza mieszanie się z wodami sedymentacyjnymi, lub w przypadku Łeby z wodami Bałtyku, co było wcześniej ogólnie przyjętym poglądem.

Różnorodny i skomplikowany charakter ma zasolenie występujące w różnych rejonach kredy gdańskiej i w czwartorzędowych osadach na Żuławach. Silne zasolenie wodą Bałtyku wód występujących w utworach czwartorzędowych, przez infiltrację brzegową z kanałów portowych, Martwej Wisły i ujścia Motławy, zostało zidentyfikowane bez pomocy metod izotopowych (Kozerski i Kwaterkiewicz, 1988). Jeden punkt pomiarowy, pokazany na rysunku I.21, służy jedynie dla ilustracji oczekiwanych zależności w innych potencjalnych miejscach ingresji wód Bałtyku. Jednak geneza

zasolenia wód utworów czwartorzędowych wschodniej części delty jest znacznie bardziej skomplikowana, gdyż jest to obszar drenażu wód z kredy, które w wielu przypadkach mają podwyższone stężenia  $\text{Cl}^-$  wskutek domieszki wód głębszych (Sadurski, 1989; Zuber i in., 1990). Wody te, przesiąkając do góry przez słabo przepuszczalne utwory trzecio- i czwartorzędowe, mieszają się w holocenijskich partiach tych ostatnich z wodami będącymi rezultatem mieszania się młodych wód infiltracyjnych z wodą sedimentacyjną (np. morza lityrnowego), nazwaną wodą młodoreliktową (Kozerski i Kwaternikiewicz, 1984, 1988). Częściowo być może ona zachowana w słabiej przepuszczalnych przewarstwieniach. Etapy procesu mieszania na rysunku pokazane są schematycznie strzałkami, prowadzącymi do zasolenia ok.  $2 \text{ g/dm}^3$ , z dwoma punktami reprezentującymi zaobserwowane przykłady. Ten przykład dokumentuje znaczenie zasolonych wód wieku glacialnego, ascendujących z utworów kredy, a także możliwość pochodzenia części zasolenia od wód młodoreliktowych.

Niektóre podziemne wody kredy gdańskiej o niskim zasoleniu wydają się być odparowanymi wodami jeziornymi, które zasilily system podziemny, ze względu na ich odchylenie od linii opadów położenie na diagramie  $\delta^{18}\text{O}-\delta^2\text{H}$  i prawie pionowe odchylenie do góry na diagramach  $\text{Cl}^--\delta^{18}\text{O}$  lub  $\text{Cl}^--\delta^2\text{H}$  (Zuber i in., 1990).

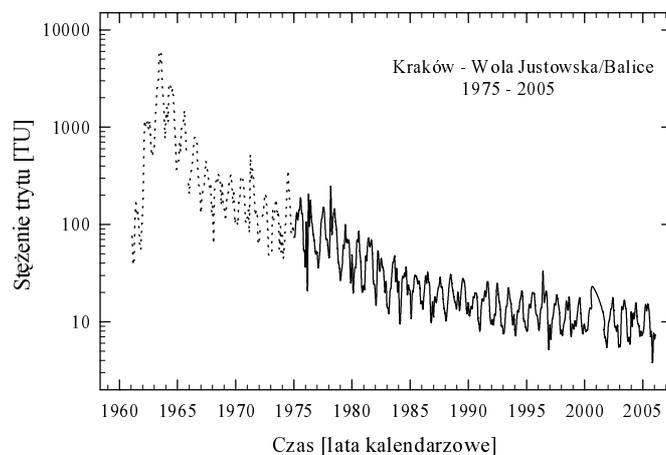
Przykłady zmian składów izotopowych wód zasolonych w przypadkach ich silnego parowania w warunkach gorącego klimatu można znaleźć w wielu pracach (np. Gat, 1979; Fontes i in., 1979). Tego typu przykłady, jak i składy izotopowe omawianych w I.1.7 cechsztyńskich ługów i inkluzji w solach miocenu, mogą służyć do oceny oczekiwanych składów izotopowych wód wgłębnych, których duże zasolenie mogłoby być przypisywane wzbogaceniu wskutek hipotetycznego parowania wody morskiej. Widoczne jest, że nie można dużego zasolenia wody wiązać z efektem parowania, jeżeli badana woda ma skład izotopowy bliski wartościom SMOW lub światowej linii opadów (WMWL).

## I.2. Metoda trytowa

Tryt jest najcięższym i radioaktywnym izotopem wodoru o półokresie rozpadu, wynoszącym według najnowszych danych  $12,32 \pm 0,02$  lat (Lucas i Unterweger, 2000). Ze względu na niskie stężenie w wodach naturalnych oraz niską energię emitowanego promieniowania  $\beta^-$  (o maksymalnej energii wynoszącej tylko 18 keV), tryt musi być mierzony w specjalistycznych laboratoriach, gdzie zazwyczaj jest oznaczany na poziomie nie gorszym niż  $0,0 \pm 0,3$  T.U. (1 T.U., ang. *tritium unit*, czyli jednostka trytowa: jest ona zdefiniowana jako 1 atom trytu na  $10^{18}$  atomów wodoru normalnego). Zamiast jednostki trytowej (T.U.), bardziej poprawne określenie to stosunek trytowy (T.R., ang. *tritium ratio*, czyli stosunek trytu do wodoru normalnego). Jednostka trytowa (1 T.U.) równoważna jest  $0,119 \text{ Bq/kg}$  wody.

Tryt jest wytwarzany w górnych warstwach atmosfery wskutek reakcji jądowej między neutronami powstającymi z promieniowania kosmicznego i azotem. Łącząc się z tlenem tworzy on cząsteczki wody. Tryt jest zaliczany do grupy idealnych znaczników ruchu molekuł wody, gdyż jest on ich częścią składową (cząsteczki wody z trytem można zapisać jako  $^3\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$ ; pełny zapis zwykłych cząstek wody to  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ ).

Analiza stężeń trytu w winach o znanych datach produkcji doprowadziła do oszacowania stężenia trytu w opadach centralnej Europy w okresie przedtermojądrowym na ok. 5 T.U. (Roether, 1967). Tryt powstały z atmosferycznych testów termojądrowych, rozpoczętych w 1952 r., jest głównie zmagazynowany w stratosferze. Wymiana mas powietrza między stratosferą i troposferą zachodzi głównie wiosną, wskutek czego stężenie trytu w wodach opadowych zmienia się sezonowo, wykazując wiosenno-letnie maksima i jesienno-zimowe minima, których stosunki wahają się od 2,5 do 6. Maksymalne stężenie trytu w wodach opadowych wystąpiło w latach 1962–1964, dochodząc do kilku tysięcy T.U. na półkuli północnej (Gat i in., 2001). Stężenie trytu w opadach miesięcznych jest mierzone w ramach światowej sieci stacji obserwacyjnych od 1961 r., a na rysunku I.22 pokazano rezultaty takich pomiarów w opadach miesięcznych w Krakowie, prowadzonych od 1975 r. (dane liczbowe na stronie internetowej <http://kfs.ftj.agh.edu.pl/opady>).



Rys. I.22. Zmiany stężenia trytu w zależności od czasu w opadach miesięcznych na terenie Krakowa od 1975 roku. Linia przerywana przedstawia zrekonstruowane stężenie trytu dla Krakowa w okresie 1960–1974 według korelacji z danymi z Wiednia (Duliński i in., 2001a)

Na rysunku 1.18 w rozdz. 1.3.2 pokazano średnie roczne stężenie trytu w wodach infiltracyjnych rejonu Krakowa ważone po wielkościach opadów. Stężenie to można uznać za reprezentatywne dla całego obszaru Polski. Duże i zmienne w czasie stężenie trytu w wodach opadowych stanowiło impuls znacznika w obszarach zasilania wód

podziemnych, dając możliwość określania wieku z użyciem modeli opisanych w Aneksie II (rozpad trytu jest utrudnieniem, ograniczającym stosowanie tego typu modeli w dłuższej perspektywie czasowej). Możliwe jest także wykorzystanie obserwacji trytu do kalibracji lub uwierzytelnienia modeli numerycznych przepływu wody i/lub migracji zanieczyszczeń (rozdz. 2.10). Modelowanie matematyczne wymaga obliczenia tzw. funkcji wejścia, tzn. stężenia trytu w wodzie infiltrującej w poszczególnych latach lub nawet w krótszych okresach (bliższe szczegóły dotyczące obliczania stężenia trytu w wodach infiltrujących do systemów podziemnych podane są w Aneksie II.2.2.1).

Stężenie trytu w wodzie podziemnej pochodzącej z okresu przedbombowego jest już praktycznie niewykrywalne. Dlatego tryt jest także idealnym znacznikiem jakościowym, gdyż nawet pojedynczy pomiar, wskazujący na brak trytu w granicach dokładności pomiaru, oznacza dominujący udział wody całkowicie zasilanej przed 1952 r., czyli dobrze naturalnie chronionej przed zanieczyszczeniami antropogenicznymi. Wskazana jest jednak ostrożność, gdyż czasami zanieczyszczenia mogą pochodzić z wcześniejszego okresu przemysłowego. Na przykład wody z wapieni jurajskich na północ od Częstochowy, mimo braku mierzalnego stężenia trytu, są jeszcze zanieczyszczone związkami chromu przez liczne galwanizernie istniejące na terenie miasta, zwłaszcza w okresie przed drugą wojną światową.

Jeżeli obecne stężenie trytu w wodzie podziemnej znacznie przekracza aktualne stężenia trytu w opadach, to woda charakteryzuje się średnim czasem przepływu wynoszącym kilkadziesiąt lat, co też oznacza stosunkowo dobre warunki ochrony naturalnej. Stężenie trytu poniżej obecnych stężeń w opadach nie jest jednoznaczne. Mogą one oznaczać wodę bardzo młodą, o wieku kilku do kilkunastu lat lub wodę o średnim wieku ponad 100 lat. Może także oznaczać domieszkę wody bardzo młodej do wody dużo starszej, pozbawionej trytu. Zazwyczaj, dysponując danymi odnośnie do głębokości poboru próbki oraz profilu geologicznego otworu, można określić najbardziej prawdopodobny przypadek.

W razie stwierdzenia obecności trytu jest wskazane wykonanie przynajmniej 2–3 poborów próbek. Częstotliwość poboru próbek powinna zależeć od głębokości usytuowania filtra i obecności lub braku warstwy nieprzepuszczalnej. Zazwyczaj im głębszy jest badany otwór, tym rzadziej można pobierać próbki. Szybko zmieniające się stężenie trytu, wywołane zmiennością warunków dopływu, często nie pozwala na wykonanie interpretacji ilościowej, gdyż jest rezultatem zmiennego w czasie procesu mieszania się dwóch składowych w badanym ujęciu (starszej wody bez trytu, zazwyczaj o odległym obszarze zasilania, i młodszej zasilanej lokalnie). Dla ujęć głębszych niż kilka do kilkunastu metrów, taki efekt często wynika z niewłaściwego stanu technicznego ujęcia i dopływu wody z warstw przypowierzchniowych (np. wskutek nieuszczelnego zarurowania). W skałach krasowych i szczelinowych tryt może występować nawet na znacznych głębokościach, zwłaszcza w przypadku długotrwałego pompowania. Dla wykonania wiarygodnej interpretacji ilościowej konieczny jest kilkakrotny pobór próbek w odpowiednich odstępach czasu, zależnych od wieku wody,

który jednak nie jest znany *a priori*. Sposoby interpretacji ilościowej opisane są w Aneksie II.2.2.1, a przykłady uzyskanych rezultatów w rozdz. 2.12.

Zmniejszanie się stężenia trytu w hydrosferze w wyniku rozpadu promieniotwórczego spowoduje ograniczenie znaczenia metody trytowej w niedalekiej przyszłości, a już obecnie utrudniło określanie wieku w granicach do kilkunastu lat. Jednak nawet po całkowitym zaniknięciu trytu z wybuchów termojądrowych, pewne znaczenie będzie miał tryt produkowany naturalnie, a w przyszłości można ewentualnie oczekiwać powolnego zwiększania się stężenia trytu, wynikającego z działalności elektrowni termojądrowych. W ubiegłym wieku obserwacje profilu stężenia trytu w strefie nienasyconej były wykorzystywane do pomiaru infiltracji, ale obecnie nie mają już one zastosowania. Na przykład, jeszcze z końcem ubiegłego wieku, obserwacje stężenia trytu w strefie aeracji lessów k. Krakowa prowadzono według metody opisanej w rozdz. 2.2.

Metoda trytowa ma dwa dalsze warianty, ostatnio często stosowane w niektórych krajach. Polegają one na mierzeniu helu-3, powstałego z rozpadu trytu ( ${}^3\text{He}_{\text{tryt}}$ ) i interpretowaniu stosunku  ${}^3\text{He}_{\text{tryt}}/{}^3\text{H}$  lub sumy  ${}^3\text{He}_{\text{tryt}} + {}^3\text{H}$ . Metody te są wygodne w przypadku jednokrotnego próbkowania, ale ich zastosowanie jest w zasadzie ograniczone do wód o płytkim zwierciadle wody, a górny zakres datowania zazwyczaj nie przekracza 30–40 lat (Aneks II.2.2.2). Istotną barierą utrudniającą powszechne stosowanie tych wariantów metody trytowej są również trudności natury analitycznej. Pobór wody do analizy musi być przeprowadzony bez kontaktu z atmosferą, a pomiar stężenia  ${}^3\text{He}$  jest możliwy tylko w specjalistycznych laboratoriach. Metoda  ${}^3\text{He}_{\text{tryt}}/{}^3\text{H}$  znalazła szersze zastosowanie w badaniach dynamiki oceanów i jezior.

### I.3. Metoda radiowęglowa

Reakcje chemiczne związków węgla w wodach podziemnych rozpoczynają się od oddziaływania  $\text{CO}_2$  rozpuszczonego w wodzie w strefie korzeniowej i wietrzenia skał w obszarze zasilania. Reakcje węglanowe decydują o ewolucji chemicznej zwykłych wód podziemnych ze względu na dominację jonów  $\text{HCO}_3^-$  w obszarach zasilania. Hydrochemia związków węgla ma także istotne znaczenie dla zachowania się zanieczyszczeń organicznych oraz określania wieku wód. W obserwacjach reakcji związków węgla i oddziaływania woda–skała bardzo pomocna jest analiza składu izotopowego węgla poszczególnych składników, tzn. stosunków  ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ , wyrażanych jako  $\delta^{13}\text{C}$  w stosunku do międzynarodowego standardu (V-PDB). Dzięki frakcjonowaniu izotopowemu  $\delta^{13}\text{C}$  dostarcza ilościowych informacji dotyczących poszczególnych reakcji chemicznych związków nieorganicznych i organicznych węgla oraz aktywności mikrobiologicznej. Omówienie wszystkich problemów związanych z hydrochemią związków węgla wykracza poza ramy niniejszej pracy; dobre wprowadzenie w tę problematykę można znaleźć w monografii Clarka i Fritza

(1997). W niniejszym poradniku omówiono jedynie najprostsze zastosowanie  $\delta^{13}\text{C}$  dla datowania wód za pomocą  $^{14}\text{C}$ .

W metodzie radiowęglowej datowania wód podziemnych wykorzystywany jest rozpad promieniotwórczy radioizotopu  $^{14}\text{C}$  o półokresie rozpadu 5730 lat. Radioizotop ten powstaje w górnych warstwach atmosfery, głównie wskutek oddziaływania wtórnych neutronów z promieniowania kosmicznego z azotem. Łącząc się z tlenem, tworzy on cząsteczki  $^{14}\text{CO}_2$ , które w procesie fotosyntezy wprowadzają  $^{14}\text{C}$  do roślin, a rośliny wydzielają następnie  $\text{CO}_2$  w strefie korzeniowej.  $\text{CO}_2$  strefy korzeniowej przez reakcje chemiczne i rozpuszczanie tworzy w wodzie nieorganiczne związki węgla. Rozpad materii organicznej jest także istotnym źródłem  $^{14}\text{C}$  w  $\text{CO}_2$  strefy korzeniowej. W przypadku braku pokrywy roślinnej, dominującym mechanizmem jest rozpuszczanie się  $\text{CO}_2$  z atmosfery w infiltrującej wodzie.

Do datowania ilościowego wykorzystywane jest zmniejszanie się aktywności  $^{14}\text{C}$  w substancjach rozpuszczonych w wodach podziemnych zawierających węgiel (węglany lub związki organiczne), co opisano wzorem określającym rozpad promieniotwórczy (dla przepływów jest to odpowiednik modelu tłokowego – p. Aneks II):

$$C(t) = C_o \exp(-\lambda t), \quad (\text{I.3})$$

gdzie  $C_o$  – początkowa aktywność właściwa węgla  $^{14}\text{C}$  w datowanej substancji,  $C(t)$  – aktywność właściwa mierzona po upływie czasu  $t$ , a  $\lambda$  – stała rozpadu danego radioizotopu ( $\lambda = \ln 2/t_{1/2}$ , dla  $^{14}\text{C}$   $\lambda = 0,693/5730 \text{ lat} = 1/8268 \cong 1/8300$ ).

Po przekształceniu wzoru (I.2) i podstawieniu stałej rozpadu  $^{14}\text{C}$  można obliczyć wiek radiowęglowy badanej wody (często nazywany wiekiem pozornym, ang. *apparent age*):

$$\tau a = 8268 \ln \left[ \frac{q C_o}{C(^{14}\text{C})} \right] \cong 8300 \ln \left[ \frac{q C_o}{C(^{14}\text{C})} \right], \quad (\text{I.3})$$

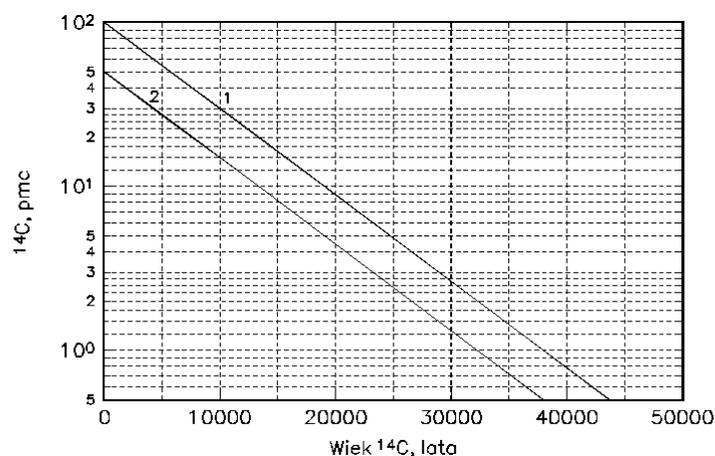
gdzie  $\tau a$  – przyjęte w niniejszej pracy oznaczenie wieku otrzymywanego z rozpadu promieniotwórczego znacznika (nazywany wiekiem znacznikowym), w tym przypadku wiekiem radiowęglowym;  $C_o$  – założona aktywność początkowa  $^{14}\text{C}$  wynosząca np. 100 pmc;  $q$  – współczynnik poprawkowy wyrażony wzorem (I.4) dyskutowany bliżej przy rys. I.26;  $C(^{14}\text{C})$  – mierzona aktywność  $^{14}\text{C}$  (dalej zapisywaną jako  $^{14}\text{C}$ ).

Do wyznaczenia różnicy wieku między dwoma punktami pomiarowymi ( $\Delta \tau$ ), zamiast wzoru (I.3) można stosować wzór (I.3a), odnoszący się do dwóch otworów na jednej linii przepływu, gdzie wskaźniki 2 i 1 odpowiadają stężeniom  $^{14}\text{C}$  i współczynnikowi  $q$  w tych dwóch otworach. Wzór ten jest zwłaszcza przydatny wtedy, gdy można przyjąć  $q_2 = q_1$ . Niepewność wyznaczenia różnicy wieków jest zazwyczaj mniejsza niż bezpośredniego określenia wieku.

$$\Delta \tau = 8300 \ln \left[ \frac{q_2 C_1(^{14}\text{C})}{q_1 C_2(^{14}\text{C})} \right]. \quad (\text{I.3a})$$

Zastosowanie wzoru (I.3a) w skali całego systemu wodonośnego zostało opisane w pracy Witczaka i in. (2007).

Aktywność  $^{14}\text{C}$  wyrażana jest zazwyczaj w stosunku do międzynarodowego standardu zwanego jako „węgiel współczesny” (ang. *modern carbon*). 100% węgla współczesnego (ang. *100 per cent of modern carbon* = 100 pmc) jest zdefiniowane jako odpowiadające 95% aktywności standardu NBS (*National Bureau of Standards, USA*) w 1950 r., co odpowiada aktywności  $^{14}\text{C}$  w roślinach w 1850 r., tzn. przed zaistnieniem rozcieńczenia atmosferycznego  $^{14}\text{CO}_2$  wskutek spalania paliw kopalnych, czyli niezawierających  $^{14}\text{C}$  („martwy” węgiel).



Rys. I.23. Zmienność  $^{14}\text{C}$  w zależności od czasu wskutek rozpadu promieniotwórczego:  
1 – dla  $C_0 = 100$  pmc, 2 – dla  $C_0 = 50$  pmc

Na rysunku I.23 pokazano przebieg zmian aktywności  $^{14}\text{C}$ , wynikający jedynie z rozpadu promieniotwórczego, dla dwóch założonych początkowych aktywności 100 i 50 pmc, a największe niepewności wyznaczenia wieku wynikają z niepewności  $C_0$ . Z rysunku I.23 widać, że różnica między obydwoma liniami jest stała w skali wieku. Dlatego, im większy wiek, tym mniejsza jest jego względna niepewność, wynikająca z niepewności dotyczącej początkowej aktywności węgla  $^{14}\text{C}$  w infiltrującej wodzie.

Istotna jest także ocena zakresu stosowalności metody  $^{14}\text{C}$ . Biorąc pod uwagę typowe niepewności pomiaru  $^{14}\text{C}$  w DIC, wynoszące między  $\pm 0,5$  a  $\pm 1,0$  pmc, zasięg metody  $^{14}\text{C}$  w odniesieniu do wód podziemnych wyniesie w najlepszym przypadku ok. 35 tys. lat.

Naturalna produkcja  $^{14}\text{C}$  nie była stała w przeszłości wskutek zmian natężenia pola magnetycznego Ziemi, mającego wpływ na strumień dochodzącego promie-

niowania kosmicznego. Pokazane na rysunku I.24 zmiany początkowej aktywności  $^{14}\text{C}$  nie są zazwyczaj brane pod uwagę w interpretacji danych hydrogeologicznych, biorąc pod uwagę inne diskutowane dalej niepewności związane z hydrochemią węglanów (lub związków organicznych), dotyczące zarówno oszacowania poprawnej wartości  $C_0$ , jak i założenia niezależności  $^{14}\text{C}$  od innych czynników niż czas. W znacznym uproszczeniu ten efekt jest często pomijany, chociaż niektórzy autorzy stosują odpowiednią poprawkę (Plummer i in., 2004). Brak tej poprawki powoduje zaniżenie obliczonego wieku od ok. 1 tys. lat dla 10 tys. lat, do ok. 3,5 tys. lat dla ok. 20–30 tys. lat.

Na rysunku I.25 pokazano zmiany aktywności  $^{14}\text{C}$  w atmosferze półkuli północnej i w oceanie w ostatnich kilkudziesięciu latach, wynikające z przeprowadzonych testów z bronią termojądrową. Te zmiany nie mają jednak wpływu na stosowanie metody  $^{14}\text{C}$  do badania wód starszych niż wody współczesne.

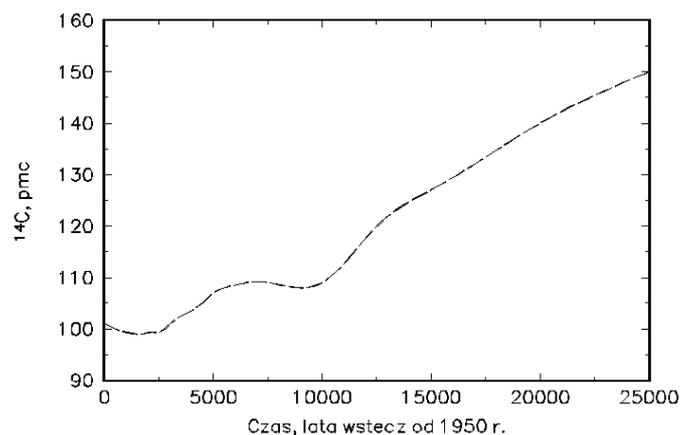
Częściowym rozwiązaniem oddziaływania rozpuszczonych węglanów z fazą stałą jest wykorzystanie składu izotopów trwałych węgla, czyli pomiar  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , wyrażany jako względna odchyłka ( $\delta^{13}\text{C}$ ) od międzynarodowego wzorca (V-PDB), którym jest odpowiednio dobrany węglan pochodzenia morskiego.

Zasadnicze trudności w stosowaniu  $^{14}\text{C}$  do celów datowania wód wynikają z faktu, że znak ten nie występuje w wodzie, lecz w rozpuszczonych nieorganicznych związkach węgla (ang. DIC – *dissolved inorganic carbon* =  $\text{CO}_{2,\text{aq}}$  +  $\text{HCO}_3^-$  +  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Wskutek podlegania DIC różnym reakcjom, do rzadkości należy zanikanie  $^{14}\text{C}$  wzdłuż linii przepływu jedynie w wyniku rozpadu. Główne reakcje utrudniające interpretację wieku wód metodą  $^{14}\text{C}$  to: (1) rozpuszczanie węglanu wapnia, zaczynające się już w obszarze zasilania, (2) rozpuszczanie węglanu magnezu (dolomitu), (3) wymiana z węglanami fazy stałej i (4) ewentualne utlenianie się starszej materii organicznej znajdującej się w systemie podziemnym oraz reakcje biochemiczne.

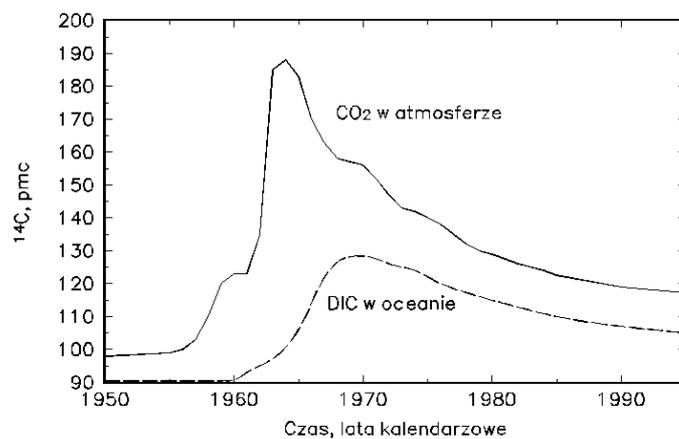
Dla uniknięcia podanych trudności zastosowano pomiary  $^{14}\text{C}$  zawartego w kwasach fulwonowych rozpuszczonej frakcji organicznej (ang. DOC – *dissolved organic carbon*). Metoda ta, mimo pewnych zalet, ma też kilka ograniczeń i nie jest rutynowo stosowana (Clark i Fritz, 1997).

Reakcja chemiczna pokazana na rysunku I.26 jest główną reakcją przechodzenia  $^{14}\text{C}$  z glebowego  $\text{CO}_2$  do rozpuszczonego kwaśnego węglanu. Gdyby to była jedyna reakcja i zachodziła w idealnych warunkach, wówczas przejściu temu towarzyszyłoby zmniejszanie początkowej aktywności właściwej węgla o połowę, gdyż połowa węgla w kwaśnym węglanie pochodzi z fazy stałej, która zazwyczaj nie zawiera  $^{14}\text{C}$ . Reakcjom rozpuszczania fazy stałej towarzyszą także zmiany  $\delta^{13}\text{C}$  w DIC. Zarówno ostateczne stężenie  $^{14}\text{C}$ , jak i zmiana  $\delta^{13}\text{C}$  w DIC infiltrującej wody zależą od kilku czynników, w tym od zachodzących reakcji chemicznych, ciśnienia parcjalego  $\text{CO}_2$  w strefie korzeniowej,  $\delta^{13}\text{C}$  w glebowym  $\text{CO}_2$  i w rozpuszczanych węglanach fazy

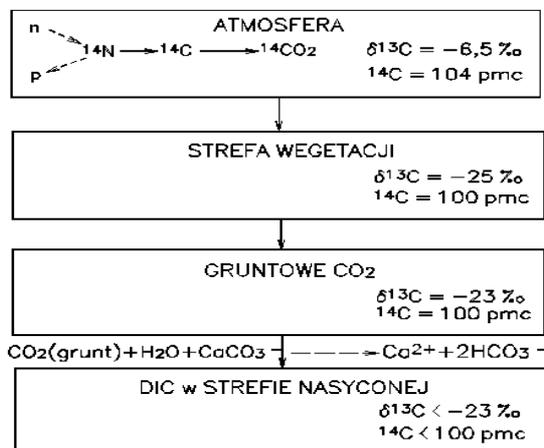
stałej. Wartości  $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$  pokazane dla roślin na rysunku I.26 odpowiadają w przybliżeniu dominującemu w świecie (85% roślin) procesowi fotosyntezy, który jest także typowy dla klimatu Polski.



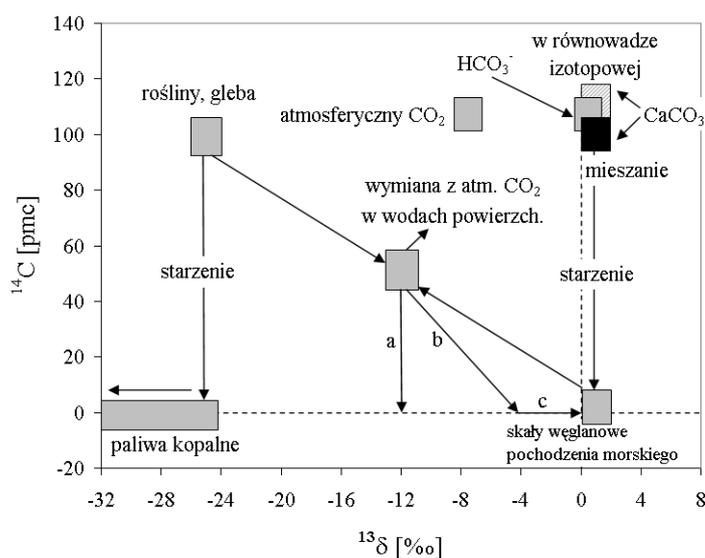
Rys. I.24. Uproszczony przebieg zmiany aktywności  $^{14}\text{C}$  w atmosferze w przeszłości uzyskany z pomiarów słoików drzew oraz koralowców (Clark i Fritz, 1997)



Rys. I.25. Stężenie  $^{14}\text{C}$  w atmosferze półkuli północnej i w przy powierzchniowej wodzie oceanu wynikające z testów termojądrowych (wg Clark i Fritz, 1997, z uzupełnieniami)



Rys. I.26. Uproszczony schemat powstawania  $^{14}\text{C}$  w atmosferze i jego przedostawania się do wód podziemnych oraz towarzysząca temu procesowi zmiana  $\delta^{13}\text{C}$ , które są pomocne w określaniu początkowego stężenia  $^{14}\text{C}$  w DIC w obszarze zasilania



Rys. I.27. Schematycznie zależności  $^{13}\text{C}$ - $^{14}\text{C}$  w erze przedbombowej (wg Mook, 2000, ze zmianami):  
 a – starzenie się wody (zmniejszenie się aktywności  $^{14}\text{C}$ ) bez obecności minerałów węglanowych,  
 b – przykład możliwego starzenia się wody w obecności minerałów węglanowych,  
 c – dalsze starzenie się wody pozbawionej już  $^{14}\text{C}$ . Proces b przebiega szybciej niż proces a, gdyż  $^{14}\text{C}$  jest usuwane z wody nie tylko przez rozpad, ale także przez wymianę z węglanami fazy stałej (patrz tekst). Aktywność  $^{14}\text{C}$  w DIC i w wytrącających się węglanach jest przy powierzchni oceanu (prawy górny róg rysunku) zmniejszona przez mieszanie się ze starszą wodą z większych głębokości

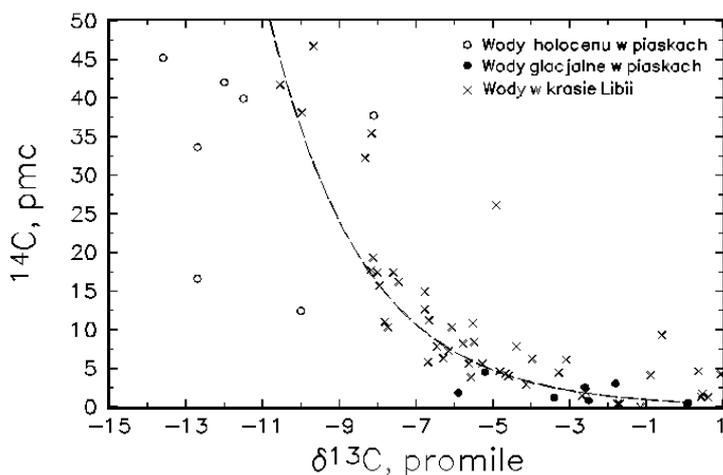
Orientacyjne zależności między stężeniami  $^{14}\text{C}$  w DIC i wartościami  $\delta^{13}\text{C}$  pokazano na rysunku I.27. Wartość pośrednia rozpuszczonych węglanów, umieszczona w środku rysunku ( $^{14}\text{C} = 50 \text{ pmc}$  i  $\delta^{13}\text{C} = -12,5\text{‰}$ ), pomiędzy roślinami i „martwymi” węglanami stałymi, dotyczy jedynie wspomnianej wyżej reakcji. Jednak z rysunku tego wynika, że pomiary  $\delta^{13}\text{C}$  mogą być pomocne do poznania zarówno początkowego stężenia  $^{14}\text{C}$  w strefie nasyconej systemu podziemnego, jak i wpływu rozpuszczania fazy stałej, zachodzącego w czasie przepływu. Te wszystkie zmiany są najczęściej uwzględniane jako poprawka wartości  $C_o$  (ang. *initial carbon content*), czyli przez współczynnik  $q$  we wzorze (I.3).

Istnieje kilka sposobów obliczania  $q$  (Clark i Fritz, 1997). Niektóre z tych sposobów wymagają znajomości parametrów kontrolujących hydrochemię węglanów w przeszłości hydrogeologicznej. Pomiar tych wartości w obszarze zasilania w warunkach współczesnych nie daje jednak pewności co do ich wartości w przeszłości, chociaż są czynione próby ich odwzorowania w późnym glacie na podstawie pomiaru stężenia atmosferycznego  $\text{CO}_2$  i jego wartości  $\delta^{13}\text{C}$  zachowanych w lodowcach (Kemp i in., 2000).

Pokazane na rysunku I.27 zależności  $\delta^{13}\text{C}$ – $^{14}\text{C}$  pomijają uwzględniane przez niektórych autorów frakcjonowanie  $^{13}\text{C}$  między  $\text{CO}_2$  i  $\text{HCO}_3^-$ , prowadzące do wartości początkowej  $\delta^{13}\text{C}$  wynoszącej nie  $-25\text{‰}$ , lecz ok.  $-17\text{‰}$  (np. Gonfiantini i Zuppi, 2003). Linia „a” na tym rysunku reprezentuje idealny przypadek datowania, jeżeli nie ma minerałów węglanowych w warstwie wodonośnej. Taki sam przebieg będzie istniał, jeżeli minerały węglanowe mają wartość  $^{13}\text{C}$  taką samą jak DIC – wtedy nie ma możliwości poprawienia wieku  $^{14}\text{C}$  na opóźnienie wynikłe z częściowego „uwięzienia” atomów  $^{14}\text{C}$  w fazie stałej. Linia „b” może mieć różne nachylenia w zależności od efektywności procesu wymiany między DIC i fazą stałą. Linia ta może nie być prostą, jeżeli efektywność wymiany zmienia się wzdłuż drogi przepływu, lub jeżeli zmienia się skład izotopowy fazy stałej ulegającej wymianie. Wartość  $\delta^{13}\text{C}$  może służyć do poprawnej korekty wieku  $^{14}\text{C}$  jedynie w przypadku wymiany między DIC i oryginalnym materiałem fazy stałej (tzn. z założenia o znanym składzie izotopowym). Jeżeli wymiana, choćby częściowo, zachodzi z powierzchniową warstwą fazy stałej już wcześniej wymienioną, to nie ma możliwości sensownego poprawienia wieku  $^{14}\text{C}$  (Małoszewski i Zuber, 1991). Pogląd ten nie jest powszechnie przyjęty, mimo potwierdzeń zawartych w niektórych pracach (np. Clark i in., 1997; Hinsby i in., 2002; Zuber i in., 2004). W niektórych nowszych pracach wykazano, że również w utworach piaszczystych, zawierających tylko kilka procent węglanów, ten wpływ może być też tak silny, że niemożliwe staje się wiarygodne obliczenie wieku  $^{14}\text{C}$  (Aeschbach-Hertig i in., 2002; Duliński i in., 2002a, Zuber i in., 2005a; patrz także rys. 2.7). Podobne ograniczenie istnieje w stosunku do  $^{14}\text{C}$  w DOC, jeżeli w fazie stałej warstwy wodonośnej znajdują się substancje organiczne.

Przy założeniu reprezentatywności  $\delta^{13}\text{C}$  w DIC dla procesu wymiany, najprostszy sposób wykorzystania pomiarów  $\delta^{13}\text{C}$  do datowania metodą  $^{14}\text{C}$  polega na stosowaniu

wzoru (I.4). Bardziej zaawansowane metody uwzględniania hydrochemii węglanów i ich wpływu na datowanie za pomocą  $^{14}\text{C}$  w DIC polegają na stosowaniu programu NETPATH lub PHREEQC (np. Plummer i Sprinkle, 2001; Kemp i in., 2000; Aneks I.6.3). Gonfiantini i Zuppi (2003), rozważając chemię węglanów w wodach krasowych w Libii, pokazali, że wymiana izotopowa prowadzi do wzoru wyrażającego skutki tej wymiany pozornym skróceniem czasu połowicznego rozpadu, czyli określone stężenie  $^{14}\text{C}$  wyraża większy wiek, niż by to wynikało z samego rozpadu. Linia pokazana na rysunku I.28 reprezentuje model dopasowany przez wymienionych autorów do 22 wyników analiz z 50 wykonanych. Wprawdzie argumenty za odrzuceniem 28 analiz były przekonujące (np. przypuszczalna obecność domieszki innej wody sugerowana przez zwiększone stężenie chlorków lub domieszka wody współczesnej wskazana przez obecność trytu), trudno jednak zaakceptować metodę wymagającą odrzucenia większości wykonanych pomiarów.



Rys. I.28. Współzależność  $^{14}\text{C}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  w wodach krasu libijskiego wraz z dopasowanym modelem (p. tekst) (wg Gonfiantini i Zuppi, 2003) oraz dla piasków w Belgii (wg Kemp i in., 2000). Dla piasków w Belgii stosunkowo duże wartości  $\delta^{13}\text{C}$  sugerują znaczną zawartość węglanów w materiale skalnym, co nie było udokumentowane w oryginalnej pracy, chociaż mogło spowodować zawyżenie wieku  $^{14}\text{C}$  według hipotezy dyskutowanej w tekście

Podobnie jak dla innych znaczników, w skałach szczelinowo-porowych wiek  $^{14}\text{C}$  różni się od wieku wody wskutek dyfuzji znacznika ze szczelin z wodą mobilną do mikroporowatej matrycy z wodą stagnacyjną. Jednak w przypadku skał węglanowych, wymiana między DIC i fazą stałą staje się szczególnie efektywna w mikroporach matrycy ze względu na dużą powierzchnię kontaktu woda-skała.

W Polsce nie ma bardzo dużych systemów porowych o dobrze rozpoznanych i ustalonych liniach przepływu od obszaru zasilania do strefy drenażu, które mogłyby

posłużyć do testowania metody  $^{14}\text{C}$ . Piaski oligocenu niecki mazowieckiej, mimo ogólnego kierunku przepływu na północny zachód, mają nieregularny rozkład obszarów zasilania i drenażu wskutek obecności okien hydrogeologicznych oraz istotnej roli przesiąkania pionowego (Macioszczyk, 1996). Podobnie piaski kredy gdańskiej nie mają regularnych i dobrze rozpoznanych kierunków przepływu, a w dużej części są zasilane przez margle i gezy (Sadurski, 1989), które niewątpliwie zmniejszają zawartość  $^{14}\text{C}$  wskutek wymiany izotopowej. System termalny granitów karkonoskich jest rozpoznany jedynie w strefie drenażu, a położenie jego obszaru zasilania pozostaje ciągle w sferze hipotez. Z wymienionych przyczyn nie było i nie ma podstaw do stosowania wyszukanych metod interpretacji hydrochemii węglanów w tych systemach. Dla skał niewęglanowych najczęściej stosuje się jedynie wzór (I.4), czyli tzw. poprawkę Pearsona (Clark i Fritz, 1997). Poprawka ta jest również oparta na założeniu reprezentatywności wymiany izotopowej przez  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , co w myśl przedstawionych ograniczeń nie zawsze jest słuszne

$$q = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{grunt}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}}, \quad (\text{I.4})$$

gdzie:  $\delta^{13}\text{C}_{\text{grunt}}$  – wielkość założona dla  $\text{CO}_2$  w strefie nienasyconej (zazwyczaj przyjmuje się  $-25$  lub  $-23\%$ , Aneks I.6.3),  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$  – wartość reprezentująca ulegające rozpuszczeniu węglany fazy stałej, najczęściej zakładaną, jako wynoszącą  $0\%$ , jeżeli skład izotopowy węglanów fazy stałej nie jest mierzony. W tak zapisanym wzorze (I.4) nie uwzględnia się wspomnianej możliwości frakcjonowania między  $\text{CO}_2$  i  $\text{HCO}_3^-$ .

Omówione w rozdz. 2.1 i 2.9 przykłady wskazują, że ta poprawka daje wiarygodne rezultaty dla wielu systemów niewęglanowych. Natomiast dla kilku dużych systemów węglanowych (np. wapienie triasowe monokliny opolskiej i północnego GZW, wapienie jury krakowskiej), zarówno poprawka, jak i próby innych metod interpretacyjnych, dawały wiek  $^{14}\text{C}$  zdecydowanie zbyt duży w porównaniu z innymi oszacowaniami (np. Zuber i in., 2004). Podobna uwaga dotyczy wspomnianych piasków kredy gdańskiej zasilanych przez gezy. Z wymienionych przyczyn, dla wód w skałach węglanowych metoda  $^{14}\text{C}$  jest stosowana w Polsce jedynie w sposób jakościowy. Problem redukcji zawartości  $^{14}\text{C}$  w utworach zawierających dużo minerałów węglanowych jest dobrze udokumentowany dla piasków bogucickich (rys. 2.7 w rozdz. 2.1.3).

Zazwyczaj w starszych wodach obserwuje się większe (mniej ujemne) wartości  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , co pokazują przykłady zawarte na rysunku I.28 i w tabeli I.1. Szczegółowa dyskusja wszystkich rezultatów pokazanych w tabeli I.1 nie jest tutaj możliwa. Warto jednak zwrócić uwagę na nieliczne, ale charakterystyczne, przykłady wód w granitach Karkonoszy, a zwłaszcza na wartość  $\delta^{13}\text{C} = -21,5\%$  w stosunkowo młodej wodzie (2 tys. lat). Dla tej wody, podobnie jak dla wielu innych wód w Polsce, zastosowanie wspomnianej poprawki na frakcjonowanie między  $\text{CO}_2$  i  $\text{HCO}_3^-$  wyraźnie nie wydaje

się uzasadnione. Wody termalne Łódka Zdroju, będące wyraźnie młodszymi od wód termalnych Cieplic Śląskich Zdroju mają wyraźnie lżejszy skład izotopowy węgla (wiek tych wód pokazano na rysunku 1.20 w rozdz. 1.3.5 razem ze stężeniem  $^4\text{He}$ ). Ciekawe jest też, że bardzo stare wody mineralne Buska zawarte w marglach kredowych i wapieniach jurajskich mają wartość  $\delta^{13}\text{C}$  bardziej ujemną niż wody wieku glacialnego w wapieniach malmu rejonu Krakowa. Wyraźnie wymiana izotopowa zachodzi z częściowo zmienionym wcześniej materiałem fazy stałej.

Tabela I.1. Przykłady wartości  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  w różnych wodach podziemnych obszaru Polski

Miejsce	Litologia	Orientacyjny wiek wody	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ [‰]	Referencje
Skaly niewęglanowe				
Nowa Huta	lessy i piaski	współczesny	-15,3 ÷ -17,5	niepublikowane
Łądek Zdrój	gnejsy	wczesny holocen	-9,8 ÷ -16,2	Zuber i in. (1995)
Karkonosze	granity	późny holocen	-21,5	Ciężkowski i in. (1992)
		glacjal	-12,8	
Cieplice Śl. Zdrój	granity	współczesny	-17,8	
		glacjal	-8,1 ÷ -9,4	
Leba	piaski	holocen	-9,8 ÷ -12,7	Kwaterkiewicz i in. (2000)
		glacjal	-7,6 ÷ -9,0	
Niecka mazowiecka	piaski	glacjal+holocen(?)	-9,7 ÷ -13,4	Zuber i in. (2000b)
Krzeszowice	gipsy	środkowy holocen	-14,7	Motyka i in. (2003)
		wczesny holocen	-13,7 ÷ -14,2	
Skaly węglanowe i niewęglanowe ze znaczną zawartością minerałów węglanowych				
Czatkowice	węglany karbonu	współczesny	-11,4 ÷ -12,4	niepublikowane
Kraków-Mateczny	piaski+węglany(?)	glacjal+współczesny	-11,8 ÷ -12,8	Zuber i in. (2004)
	piaski+węglany(?)	glacjal	-5,1 ÷ -9	
Kraków	wapień	współczesny	-12,5 ÷ -13,0	
	wapień	glacjal	-0,6 ÷ -4,2	
GZWP-451	piaski+węglany	współczesny	-10,5 ÷ -14,5	Zuber i in. (2005a)
	piaski+węglany	holocen	-10,6 ÷ -14,8	
	piaski + węglany	glacjal	-8,3 ÷ -10,6	
Dopływy do Kop. Wieliczka	piaski, margle, pyły, ily	współczesny, holocen, glacjal	-10,3 ÷ -16,0	częściowo w Zuber i in. (2000a)
Busko, Nurek	margle	współczesny	-9,0	Zuber i in. (1997a)
Busko Zdrój	margle	interglacjalny	-3,7 ÷ -5,3	
	wapień	przedplejstoczeński	-1,0	

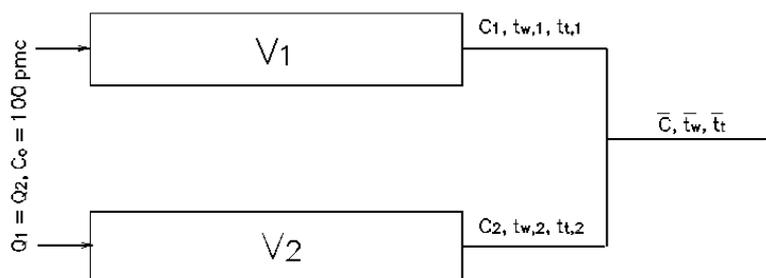
W tabeli I.1 nie pokazano wartości  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  wód w utworach holocenu w rejonie Żuław (rozdz. 1.3.4), które uległy silnej zmianie wskutek rozkładu materii organicznej i powstawania  $\text{CH}_4$ . W wodach mineralnych Rabki, Soli, Poręby i Rymanowa, wskutek powstawania  $\text{CH}_4$ , wartości  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  są dodatnie i bardzo duże (Lis i Hałas, 1980; Aneks I.6.3). Jednak powstawanie  $\text{CH}_4$  w dopływach do Kopalni

Pomorzany, spowodowane rozkładem związków lignosulfidowych zrzucanych przez papiernię w Kluczach, nie spowodowało istotnych zmian  $\delta^{13}\text{C}$ . Na przykład w jednym z punktów obserwacji  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  wyniosło  $-11,2\text{‰}$  dla  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -18,2\text{‰}$  i  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -50,8\text{‰}$  (Grabczak i in., 1978).

Stężenie  $^{14}\text{C}$  może być znacząco zmniejszone wskutek redukcji siarczanów (uwalnia się wówczas tlen, który wchodzi w reakcję z martwą materią organiczną i powstaje dodatkowy, ale martwy  $\text{HCO}_3^-$ ), wytwarzania metanu i dopływu  $\text{CO}_2$  z głębi Ziemi (pochodzenia magmowego lub metamorficznego). Pierwsze dwa czynniki mogą być uwzględnione z pomocą programu NETPAH (Clark i Fritz, 1997), podczas gdy rozcieńczenie przez  $\text{CO}_2$  pochodzenia wglębnego praktycznie uniemożliwia stosowanie metody  $^{14}\text{C}$  (np. szczawy).

Stosowany w hydrogeologii do interpretacji  $^{14}\text{C}$  wzór (I.3) jest odpowiednikiem modelu przepływu tłokowego, diskutowanego bardziej szczegółowo w II.1.2. Poniżej rozważone są pewne ograniczenia tego wzoru, szczególnie istotne w przypadku metody  $^{14}\text{C}$ .

Wyobraźmy sobie dopływ do ujęcia lub źródła z dwóch warstw (rys. I.29). Dla uproszczenia przyjmujemy takie same wydatki przepływu przez obie warstwy ( $Q_1 = Q_2$  i  $Q_1 + Q_2 = Q = 1,0$ ), jednakowe stężenie radiowęglu w wodzie infiltrującej na obszarze zasilania, wynoszące 100 pmc oraz brak konieczności stosowania jakiegokolwiek poprawki na zmiany stężenia  $^{14}\text{C}$ , inne niż spowodowane rozpadem promieniotwórczym i mieszaniem się obu strumieni wód. Rozważmy dwa przykłady różnego czasu przepływu wody przez obie warstwy, a w każdym przykładzie rozważymy dwa różne stężenia DIC w drugim systemie. W przykładach tych,  $t_{w,1}$  i  $t_{w,2}$  oznaczają odpowiednio czas przepływu wody przez obie warstwy,  $C_1$  i  $C_2$  oznaczają odpowiednio stężenia  $^{14}\text{C}$  na wypływach obu warstw obliczone z wartości  $t_{w,1}$  i  $t_{w,2}$  za pomocą wzoru (I.2).



Rys. I.29. Schematyczny model przepływu przez dwie warstwy o różnych wiekach wody zdefiniowanych hydrodynamicznie (wiek wody,  $t_w = [\text{objętość wody w systemie, } V]/[\text{wydatek przepływu, } Q]$ ) i wiekami  $^{14}\text{C}$  ( $t_t$ ) obliczanymi wzorem (I.3)

### Hipotetyczny przykład 1

Założmy, że objętość wody w warstwie 2 jest dwa razy większa niż w warstwie 1. W takim przypadku, jeżeli czas przepływu wody w warstwie 1 ( $t_{w,1}$ ) wynosi np. 5 tys. lat, to czas przepływu wody w warstwie 2 ( $t_{w,2}$ ) wynosi 10 tys. lat, a średni czas będzie wynosił:

$$\bar{t}_w = \frac{Q_1 t_{w,1} + Q_2 t_{w,2}}{Q_1 + Q_2} = 7500 . \quad (I.5)$$

Zawartości  $^{14}\text{C}$  obliczone ze wzoru (I.3) dla tych wartości  $t_w$  wynoszą:  $C_1 = 54,7$  pmc i  $C_2 = 29,8$  pmc. W przypadku  $DIC_1 = DIC_2$ , niezależnie od wartości  $DIC$ , średnia zawartość  $^{14}\text{C}$  policzona według wzoru (1.6) wyniesie:

$$\bar{C} = \frac{Q_1 \cdot DIC_1 \cdot C_1 + Q_2 \cdot DIC_2 \cdot C_2}{Q_1 \cdot DIC_1 + Q_2 \cdot DIC_2} = 0,5 \cdot 54,7 + 0,5 \cdot 29,8 = 42,25 \text{ pmc}. \quad (I.6)$$

Dla takiej średniej zawartości wiek  $^{14}\text{C}$  obliczony ze wzoru (I.3) wyniesie:

$$\bar{t}_i = 8268 \ln \left( \frac{100}{42,25} \right) = 7134 . \quad (I.7)$$

Widoczne jest, że nawet w przypadku mieszania się wód o takich samych stężeniach  $DIC$  metoda  $^{14}\text{C}$ , tak jak każda metoda datowania oparta na rozpadzie znacznika, daje заниżone wartości wieku wody. Problem ten opisali także Geyh (2000) i Park i in. (2002).

Znacznie większe różnice powstają w przypadku różnych stężeń  $DIC$  w mieszających się wodach, co jest na ogół pomijane w literaturze. Na przykład, jeżeli w drugiej warstwie nie ma rozpuszczonych węglanów ( $DIC_2 = 0$ ), to średnie stężenie  $^{14}\text{C}$  w wodzie mieszanej pozostaje takie samo jak w pierwszej warstwie, a za tym i wiek  $^{14}\text{C}$  będzie taki sam jak w pierwszej warstwie, czyli 5000 lat. W efekcie otrzymuje się trzy różne wartości wieków:

wiek hydrodynamiczny	7 500 lat,
wiek $^{14}\text{C}$ dla $DIC_1 = DIC_2$	7 134 lat,
wiek dla $DIC_1 > 0$ i $DIC_2 = 0$	5 000 lat.

Wyraźnie widać, że w przypadku mieszania się wód, wzór (I.3) nie wyraża poprawnie wieku wody, co nie jest dziwne, gdyż reprezentuje on model przepływu tłokowego (Aneks II.2.2), nie uwzględniający omówionych w rozdz. 1.2.3 efektów występujących przy mieszaniu się wód zawierających znacznik substancji rozpuszczonej w wodzie.

### Hipotetyczny przykład 2

Założmy, że objętość wody w warstwie 2 jest dwadzieścia razy większa niż w warstwie 1, co dla wieku 5000 lat na wyjściu z warstwy 1 oznacza wiek 100 000 lat na wyjściu z warstwy 2. Postępując podobnie jak w przykładzie 1, otrzymamy następujące trzy wartości wieków:

wiek hydrodynamiczny	52 500 lat,
wiek $^{14}\text{C}$ dla $DIC_1 = DIC_2$	10 711 lat,
wiek dla $DIC_1 > 0$ i $DIC_2 = 0$	5 000 lat.

Podane przykłady ilustrują konieczną ostrożność w interpretacji wieku wody obliczanego ze stężeń znaczników podlegających rozpadowi, a zwłaszcza w przypadku  $^{14}\text{C}$ , który występuje nie bezpośrednio w wodzie, lecz w rozpuszczonych związkach nieorganicznych węgla ( $DIC$ ).

Pokazany na przykładach efekt pozornego wieku  $^{14}\text{C}$ , wynikający z różnych stężeń związków węgla w mieszających się wodach, może prowadzić do pomyłek interpretacyjnych w badaniach wód głębokich udostępnianych otworami badawczymi o charakterze innym niż hydrogeologiczny. Na przykład w kilku rejonach Polski próbki pobierane z otworów złożowych w drugiej połowie ubiegłego wieku charakteryzowały się obecnością mierzalnego  $^{14}\text{C}$ , pomimo składu izotopowego wody wskazującego na przedplejstoceński wiek wody. W tych przypadkach płyny wiertnicze niewątpliwie zawierały znaczne stężenia węglanów zawierających  $^{14}\text{C}$ . Płyny te inwazyjnie wchodziły do badanych warstw zawierających wody o małych stężeniach węglanów. Nawet mała ich pozostałość, występująca w czasie późniejszego pompowania, prowadzi do mierzalnej obecności  $^{14}\text{C}$ , dającej błędny wiek (w przybliżeniu przypadek  $DIC_2 = 0$  w przykładzie 2).

#### I.4. Metoda helowa i argonowa

W metodzie helowej wykorzystuje się przyrost stężenia  $^4\text{He}$  w wodzie w wyniku naturalnego rozpadu promieniotwórczego niektórych pierwiastków. Bardzo szczegółowy opis produkcji, uwalniania i migracji gazów szlachetnych w skorupie ziemskiej podali Ballentine i Burnard (2002). Wielu autorów wykazało, że stężenie helu w wodach podziemnych często przekracza wartości wynikające z równowagi woda–atmosfera oraz obecności tzw. nadmiaru powietrza, który jest dyskutowany bardziej szczegółowo w Aneksie I.5. Hel-4 ( $^4\text{He}$ ) jest głównym składnikiem helu występującego w środowisku. Różnica między mierzonym stężeniem  $^4\text{He}$  a tym wynikającym z równowagi i nadmiaru powietrza nazywana jest nadmiarem  $^4\text{He}$  ( $^4\text{He}_{\text{exc}} = ^4\text{He}_{\text{próbka}} - ^4\text{He}_{\text{eq}} - ^4\text{He}_{\text{exa}}$ , gdzie  $^4\text{He}_{\text{próbka}}$  jest wielkością mierzoną w próbce wody,  $^4\text{He}_{\text{eq}}$  jest stężeniem helu wynikającym z równowagi z atmosferą, a  $^4\text{He}_{\text{exa}}$  jest stężeniem helu wynikającym z nadmiaru rozpuszczonego w wodzie powietrza). Stężenie  $^4\text{He}_{\text{eq}}$  w wodzie będącej w równowadze z atmosferą na poziomie morza i dla temperatury  $10\text{ }^\circ\text{C}$  wynosi  $4,8 \cdot 10^{-8}\text{ cm}^3\text{ STP/g}$ . Dla wód młodych, mających małe stężenie helu, konieczne jest stosowanie poprawki na nadmiar  $^4\text{He}$ , wynikający z nadmiaru rozpuszczonego powietrza ( $^4\text{He}_{\text{exa}}$ ), a dla wód starych poprawka ta może być pominięta.

Stężenie  $^4\text{He}$  i innych gazów szlachetnych w wodach wyraża się w  $\text{cm}^3\text{ STP}$  na gram wody (lub  $\text{cm}^3$  wody), lub  $\text{mmol STP/m}^3$ , gdzie STP oznacza standardową temperaturę ( $0\text{ }^\circ\text{C}$ ) i ciśnienie ( $101,325\text{ kPa}$ ).

Można wyróżnić pięć głównych źródeł nadmiaru  $^4\text{He}$  w wodzie:

(a) produkcja *in situ* w materiale skalnym wodonośca w wyniku obecności izotopów promieniotwórczych  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  i  $^{232}\text{Th}$  i ich rodzin emitujących cząstki  $\alpha$ , czyli jądra  $^4\text{He}$  (Bath i in., 1979; Rudolph i in., 1984; Bottomley i in., 1984; Andrews i in., 1985; Torgersen i Ivey, 1985; Weise i Moser, 1987; Stute i in., 1992; Castro i in., 2000; Lippmann i in., 2003);

(b) dyfuzyjne uwalnianie  $^4\text{He}$  zakumulowanego w ziarnach wodonośca piaszczystego w czasie wcześniejszej historii geologicznej, gdy materiał był jeszcze skałą litą [wg Solomona i in. (1996), to uwalnianie może przewyższać produkcję *in situ* nawet przez okres ok. 50 milionów lat istnienia warstwy wodonośnej];

(c) dyfuzja z głębszych warstw skorupy i/lub płaszcza Ziemi (Andrews i in., 1985; Weise i Moser, 1987; Torgersen i Ivey, 1985; Deák i in., 1987; Stute i in., 1992; Torgersen i in., 1995; Castro i in., 2000);

(d) domieszka znacznie starszej wody zawierającej duże stężenie  $^4\text{He}$  (Mazor, 1972; Clark i in., 1998; Zuber i in., 2000b),

(e) dyfuzja ze słabo przepuszczalnych lub nieprzepuszczalnych przewarstwień i warstw skalnych przylegających do wodonośca.

To ostatnie źródło jest trudne do odróżnienia od źródeł (c) i (d), a więc nie zawsze jest wymieniane jako oddzielne, a często wpływ tych źródeł jest określany jako strumień zewnętrzny (ang. *outside flux*).

Nadmiar  $^4\text{He}$  jest często stosowany jedynie jako względny wskaźnik wieku starych wód (np., Clark i in., 1997, 1998; Blavoux i in., 1993; Lehmann i in., 1995, Zuber i in., 2000b). Jednak Solomon i in. (1996) pokazali, że nadmiar  $^4\text{He}$  może być stosowany nawet do datowania ilościowego młodych wód o wieku ok. 10 lat, jeżeli szybkość uwalniania się helu z ziaren wodonośca została zmierzona w laboratorium i pomijalny jest wpływ strumienia zewnętrznego.

Zaletą metody helowej jest znacznie szerszy zakres datowania wód podziemnych w porównaniu z metodą  $^{14}\text{C}$  (np. Castro i in., 2000), w pewnych przypadkach zapewniając przy tym bardziej wiarygodne wartości wieku niż metoda  $^{14}\text{C}$  (np. Aeschbach-Hertig i in., 2002). Ilościowe datowanie jest ułatwione, jeżeli jedno ze źródeł nadmiaru  $^4\text{He}$  dominuje (np. Solomon i in., 1996; Aeschbach-Hertig i in., 2002) lub w przypadkach możliwości oceny wielkości zewnętrznego strumienia  $^4\text{He}$  (np. Torgersen i Ivey, 1985; Stute i in., 1992; Castro i in., 2000), albo stosując prawo Ficka do obliczenia strumienia helu z różnic w stężeniach pomiędzy dwoma badanymi poziomami wodonośnymi (Zuber i in., 1997). W ocenach wieków niektórych wód stosowano wartości strumienia zaczerpnięte z literatury.

Nadmiar  $^4\text{He}$  wynikający z domieszki starszej wody może też być rezultatem mieszania się różnych wód bezpośrednio w ujęciu lub źródle (Mazor, 1972), albo ascensji dyfuzyjnej lub hydrodynamicznej starszych wód (np., Clark i in., 1998; Zuber i in., 2000b; Weise i in., 1995). W cytowanych pracach domieszki starszej wody były zidentyfikowane przez korelacje liniowe ze zwiększonym stężeniem  $\text{Cl}^-$ , które to stężenie nie

wynikało z litologii badanych systemów. Należy jednak wspomnieć, że Lehman i in. (1995), dokonując przeglądu opublikowanych korelacji dla kilku wybranych systemów wód podziemnych, doszli do przeciwnego wniosku, wiążąc wspólną genezę  ${}^4\text{He}$  i  $\text{Cl}^-$  z materiałem skalnym wodonośca, chociaż w niektórych przypadkach nie wykluczyli wspólnej zewnętrznej przyczyny. W przypadkach zewnętrznego dopływu helu, ilościowe datowanie jest utrudnione, jeżeli ten dopływ jest przestrzennie zróżnicowany, co objawia się w nieregularnie rozłożonych stężeniach zarówno helu, jak i  $\text{Cl}^-$ .

W sprzyjających warunkach, zakładając równomierny rozkład  ${}^4\text{He}$  w profilu warstwy wodonośnej i brak ucieczki  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  z warstwy wodonośnej przez uszczelniający nadkład oraz pochodzenie  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  z produkcji *in situ* i/lub strumienia ziemskiego, wiek wody wyrażony jest wzorem (Andrews i in., 1985; Torgersen i Ivey, 1985; Stute i in., 1992):

$$\text{Wiek } {}^4\text{He} = \frac{C_{\text{He}}nh\rho_f}{(J_{\text{He}} + nh\rho_f\Lambda P)}, \quad (\text{I.8})$$

gdzie  $C_{\text{He}}$  – mierzony nadmiar  ${}^4\text{He}$ ,  $n$  – całkowita połączona porowatość,  $h$  – miąższość warstwy wodonośnej,  $J_{\text{He}}$  – zewnętrzny strumień netto  ${}^4\text{He}$  do warstwy wodonośnej,  $\rho_f$  – gęstość wody,  $\Lambda$  – frakcja gazu uwalnianego ze skały, zazwyczaj przyjmowana jako wynosząca 1, i  $P$  – produkcja *in situ*  ${}^4\text{He}$ .

Przyjmowanie  $\Lambda = 1$  oparte jest na założeniu ustalania się równowagi między produkcją i uwalnianiem, gdyż akumulacja w fazie stałej nie może trwać nieskończenie długo. Jednak wymieniona w punkcie (b) praca Solomona i in. (1996) wskazuje na stosunkowo długi czas ustalania się równowagi, co oznacza, że w osadach powstałych z wietrzenia skał litych w okresie krótszym niż 50 milionów lat temu, uwalnianie dyfuzyjne z ziaren może przekraczać produkcję *in situ*, i może być mylnie identyfikowane jako obecność zewnętrznego strumienia. Jednak na ogół wody młode mają stężenia  ${}^4\text{He}$  bardzo bliskie stężeniom równowagi z atmosferą, jak na przykład wody większości źródeł Czatkowic i wody z ujęcia w Nowej Hucie (Grabczak i in., 1982). W tym ostatnim przypadku można uważać, że te małe stężenia wykluczyły postulowany przez niektórych autorów dopływ wód starszych.

Dla stężenia uranu ( $C_{\text{U}}$ ) i toru ( $C_{\text{Th}}$ ) wyrażonych w ppm, szybkość produkcji  ${}^4\text{He}$  *in situ* wyrażona w  $\text{cm}^3\text{STP g}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$  wynosi:

$$P_{\text{He}} = \frac{\rho_r}{n} (1,19 \cdot 10^{-13} C_{\text{U}} + 0,288 \cdot 10^{-13} C_{\text{Th}}), \quad (\text{I.9})$$

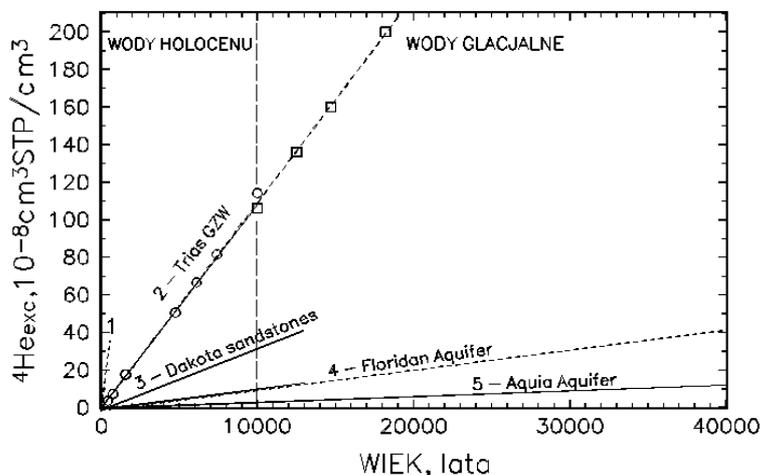
gdzie  $\rho_r$  – gęstość materiału skalnego.

W literaturze można znaleźć wartości ziemskiego strumienia  ${}^4\text{He}$ , obejmujące zakres  $(0,2-8,2) \cdot 10^{-6}$  ze średnią wartością ok.  $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$  (Andrews i Lee, 1979; Ozima i Podosek, 1983; Mamyrin i Tolstikhin, 1984; O’Nions i Oxburg, 1988; Osenbrück i in., 1998). Natomiast Torgersen i Clarke (1985) i Torgersen (1989) podali  $J_{\text{He}} = (1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ , chociaż w niektórych wodach pod-

ziemnych stwierdzono dominację produkcji *in situ*, co w tych przypadkach sugeruje dobrze uszczelnione podłoże i/lub wynoszenie helu wędrującego z głębi Ziemi przez niżej położony system wodny (np., Aeschbach-Hertig i in., 2002). Castro i in. (2000) podali dla trzech dużych systemów wartości strumienia zewnętrznego w granicach  $(0,37-3,6) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ .

Wzór (I.8) jest przydatny przy równomiernym rozkładzie  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  w całym profilu warstwy wodonośnej i stałej prędkości przepływu. Wtedy stężenie  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  powinno liniowo narastać z odległością od obszaru zasilania i wiekiem wody. Takie liniowe narastanie  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  jest szczególnie dobrze widoczne przy dominacji produkcji *in situ* i małej miąższości badanego systemu. Bardziej rozbudowany model bazuje na równaniu różniczkowym, uwzględniającym dyfuzyjny charakter dopływu  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  od dołu i jego rozkładu w profilu warstwy wodonośnej wskutek różnych prędkości przepływu poszczególnych strug wody oraz zarówno dyfuzji molekularnej, jak i poprzecznej dyspersji (Torgersen i Ivey, 1985; Torgersen i Clarke, 1985; Stute i in., 1992; Stute i Schlosser, 2000; Castro i in., 2000).

W przypadku stosowalności wzoru (I.8), można obliczyć wiek dla pojedynczych oznaczeń  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  z oszacowanej produkcji *in situ* (dla znanych stężeń  $U$  i  $Th$ ) oraz oszacowanego strumienia zewnętrznego. I odwrotnie, mając niezależne oznaczenia wieku, np. z metody  ${}^{14}\text{C}$ , można z tego wzoru obliczyć wartość zewnętrznego strumienia. W przypadku stosowania modelu dyfuzyjnego, zarówno wiek jak i strumień zewnętrzny znajduje się przez dopasowywanie obliczonych wartości  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  do wartości mierzonych wzdłuż linii przepływu.



Rys. I.30. Przykłady stężenia  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  w kilku systemach wód podziemnych (opis w tekście). Dla wód GZW wiek określony jedynie dla przejścia glacjał–holocen (p. rys. I.21)

Na rysunku I.30 przedstawione są w sposób uproszczony (tzn. tylko w postaci linii bez punktów pomiarowych) wybrane przykłady oznaczeń nadmiaru  ${}^4\text{He}$  w systemach

pozbawionych podwyższonych stężeń chlorków, gdzie wieki zostały określone w sposób niezależny za pomocą innych metod znacznikowych. Linia 1 reprezentuje cztery systemy wodonośne z  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  w zakresie od 0 do ok.  $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ , dla wieków w zakresie od 0 do ok. 60 lat (Solomon i in., 1996). Ta linia jest ekstrapolowana do wieku wynoszącego 550 lat, dla łatwiejszego porównania z innymi danymi w przyjętej skali rysunku. Trzy systemy to piaski, w jednym z nich udowodnione zostało uwalnianie dyfuzyjne  ${}^4\text{He}$  nagromadzonego w materiale skalnym przed rozdrobnieniem do postaci piaszczystej, a zgodność pozostałych systemów może być przypadkowa.

Linia 2 na rysunku I.30 prezentuje wody węglanów triasu północnego GZW (zbiornik Myszków-Lubliniec, GZWP-327), gdzie w dwu otworach, znajdujących się stosunkowo blisko siebie, stwierdzono izotopowo i za pomocą temperatury gazów szlachetnych (NGT, p. Aneks I.5) obecność wody z okresu przejściowego glacjał–holocen (rys. 1.21 w rozdz. 1.3.5), mającej stężenie  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  wynoszące ok.  $110 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ . Istnienie korelacji liniowej zostało w tym przypadku założone, a linia wyznaczona stężeniami obserwowanymi w wodach bardzo młodych oraz podanym stężeniem, odpowiadającym wiekowi 10 tys. lat. Ekstrapolowana część linii jest pokazana jako przerywana w zakresie mierzonych wartości  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$ , z wyjątkiem wartości  $1860 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ , obserwowanej w miejscowości Lubsza (poza rysunkiem). To wysokie stężenie w Lubszy jest niezrozumiałe przy założeniu istnienia korelacji liniowej (patrz dalej na korelację w skali logarytmicznej, rys. I.31).

Linia 3 na rysunku I.30 reprezentuje pozbawione zwiększonych stężeń chlorków wody piaskowców i mułowców Dakoty, rozciągających się do Kolorado i Arkansas (Clark i in., 1998), gdzie wiek został wyznaczony niezależnie metodą  ${}^{14}\text{C}$ , a granica glacjał–holocen dodatkowo potwierdzona stężeniami innych gazów szlachetnych.

Linia 4 na rysunku I.30 reprezentuje wody trzeciorzędowe węglanów wodonośca Florydy (*Floridan Aquifer, South Georgia*) według danych zaczerpniętych z pracy Clarka i in. (1997), gdzie wiek został obliczony ze stężenia  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$ . Wiarygodne potwierdzenie wieku zostało dokonane dla przejścia glacjał–holocen na podstawie zmiany składu izotopowego tlenu i wodoru w wodzie oraz zmian stężeń gazów szlachetnych, czyli podobnie jak dla omówionych węglanów triasu GZW. Zwiększone stężenia chlorków w jednym z rejonów systemu nie były związane z  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$ , gdyż wynikały z domieszki wody młodej z antropogenicznymi zanieczyszczeniami.

Linia 5 na rysunku I.30 reprezentuje piaski paleocenu (*Aquia Aquifer*) w Marylandzie (Aeschbach-Hertig i in. 2002) z przewarstwieniami pyłów i ilów, gdzie maksymalne stężenie  $\text{Cl}^-$  nie przekraczało kilku  $\text{mg/dm}^3$ , a za wiarygodny wiek uznano rezultaty uzyskane z założenia istnienia jedynie produkcji *in situ* (wzór (I.8) dla  $J = 0$ ). Podobna linia została uzyskana dla kwarcowych piasków w Alabamie, gdzie dla maksymalnego wieku  ${}^{14}\text{C}$  wynoszącego 6,9 tys. lat, stężenie  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  wynosiło  $1,66 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$  (Carey i in., 2005).

Na rysunku 1.20 w rozdz. 1.3.5 podano rezultaty oznaczeń  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  w funkcji wieku  ${}^{14}\text{C}$  dla wód termalnych Łądka Zdroju, występujących w gnejsach, i wód termalnych

Cieplic, wypływających w granitach (wg danych Ciężkowskiego i in., 1992 i Zuber i in., 1995). W obydwu przypadkach wzrost wieku jest związany przypuszczalnie z różną głębokością linii przepływu drenowanych przez źródła i odwierty, a nie z odległością od obszaru zasilania.

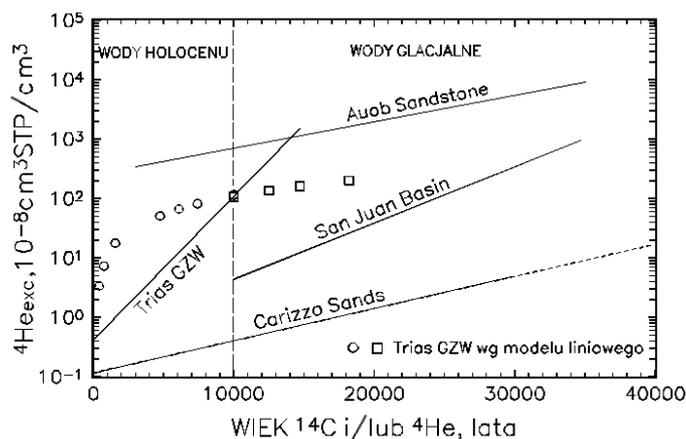
Dla wód termalnych Łądka strumień ziemski został oszacowany na  $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ , a dla Cieplic na  $32 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$  (Zuber i in., 1995). Ta druga wartość po poprawieniu na bardziej wiarygodny wiek wody, wynosi  $16 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$  (Zuber i Ciężkowski, 1997), co dalej znacznie przekracza inne znane wartości, mogąc być wynikiem istnienia zwiększonych zawartości uranu w domniemanym obszarze zasilania (Zuber i in., 1995). Oszacowania zostały dokonane za pomocą wzorów (I.8) i (I.9) dla wieku  $^{14}\text{C}$  obliczonego ze wzoru (I.3) z poprawką (I.4).

Dane zawarte na rysunkach I.30 i I.20 wskazują na istnienie dużych różnic w stężeniu  $^4\text{He}_{\text{exc}}$ , wynikających z wieku wody, litologii i strumieni zewnętrznych, a także istnienie w wielu systemach wodonośnych zależności liniowych między wiekiem a stężeniem  $^4\text{He}_{\text{exc}}$ , czyli opisywanych wzorem (I.8). Przypuszczalnie w niektórych systemach zachodzi ucieczka dyfuzyjna helu, a jej wielkość maleje w miarę wzrastania odległości od obszaru zasilania i polepszania się warunków uszczelniających, co powoduje odstępstwa od oczekiwanych zależności liniowych.

Dla niektórych systemów istnieje wiele oznaczeń  $^4\text{He}_{\text{exc}}$  wzdłuż linii przepływu i często dla różnych głębokości. W takich przypadkach interpretacja mogła być wykonana modelem uwzględniającym zróżnicowanie stężenia  $^4\text{He}$  z głębokością wskutek dyfuzji. Pokazane na rysunku I.31 przykłady są uproszczoną prezentacją danych zawartych w pracy Castro i in. (2000). Przy pominięciu nielicznych danych z obszarów zasilania, które charakteryzowały się gwałtownym wzrostem stężenia  $^4\text{He}_{\text{exc}}$ , wyrażonego w skali logarytmicznej, dalsze przebiegi stężenia można przybliżyć liniami prostymi. Wody zawarte w piaskach systemu *Carizzo Sands* (eocen) są wodami słodkimi, o lekko zwiększonych stężeniach chlorków, w jednym z rejonów daleko położonych od obszaru zasilania. W basenie *San Juan* zbadano dwa systemy trzeciorzędowych piaskowców (*Nacimiento* i *Ojo Alamo*), poprzedzielanych warstwami łupków. Cytowani autorzy nie podali informacji o zawartościach chlorków, a oznaczenia  $^4\text{He}_{\text{exc}}$  dla wód młodszych niż 10 tys. lat były bardzo nieliczne i mało reprezentatywne. Jednak według danych hydrochemicznych zawartych w innej pracy (Stute i in., (1995)) obie warstwy wodonośne wolne są od zwiększonych stężeń chlorków. Piaskowiec *Auob* jest wieku paleoceńskiego i ograniczony od dołu i od góry łupkami. Pokazana na rysunku I.31 zależność  $^4\text{He}_{\text{exc}}$  od wieku dla tego systemu jest bardzo nietypowa, gdyż przy ekstrapolacji do zerowego wieku sugeruje zbyt duże stężenie  $^4\text{He}_{\text{exc}}$ . Jak wspomniano, nieliczne dane z obszaru zasilania pokazują silny początkowy wzrost  $^4\text{He}_{\text{exc}}$ , zgodny z modelem dyfuzyjnym (Castro i in., 2000).

Jak już wspomniano przy omawianiu rys. I.30, wartości  $^4\text{He}_{\text{exc}}$   $110 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ , przyjęto dla triasu GZW jako wartość odpowiadającą wiekowi 10 tys. lat. Punkty pokazują wiek dla różnych zmierzonych wartości  $^4\text{He}_{\text{exc}}$ , wynikające z interpretacji według

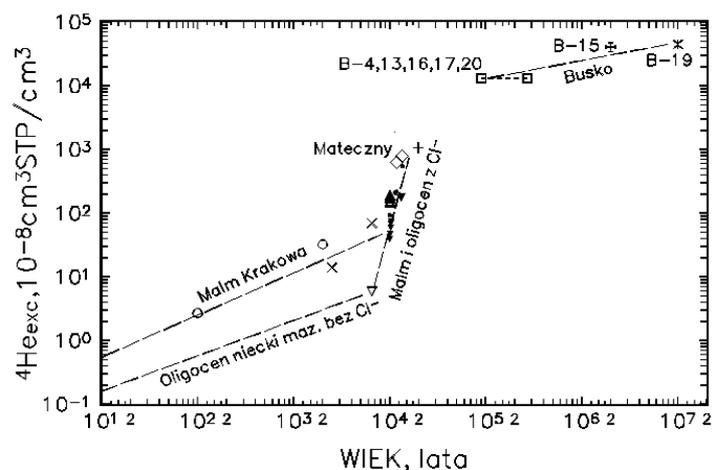
modelu liniowego z rysunku I.30. Natomiast wiek według modelu logarytmicznego uzyskuje się przez odniesienie mierzonych stężeń  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  do narysowanej linii triasu GZW i rzutowania na oś wieku. Rezultat pomiaru  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  z ujęcia w Lubszy, wynoszący  $1860 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ , według modelu liniowego dawał zupełnie nieprawdopodobny wiek ok. 170 tys. lat, praktycznie trudny do przyjęcia dla wody w centrum badanego systemu i sprzeczny ze stosunkiem  ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$  bliskim wartości atmosferycznej. Natomiast dla tej wartości  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  model logarytmiczny daje wynik ok. 14 tys. lat (koniec linii triasu GZW na rys. I.31), który jest zgodny z oceną maksymalnego wieku w tym systemie, wynikającym z pionowego przesiąkania (Kowalczyk, 2003) i bliski początkowi procesów infiltracyjnych związanych z ociepleniem w końcowych stadiach ostatniego zlodowacenia (ok. 13,5 tys. lat). Metoda  ${}^{14}\text{C}$  okazała się zawodna w tym systemie ze względu na wymianę izotopową rozpuszczonych węglanów z fazą stałą (p. Aneks I.3).



Rys. I.31. Przykłady zależności  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  w skali logarytmicznej od wieku  ${}^{14}\text{C}$  dla kilku systemów wodonośnych (dane z USA wg Castro i in., 2000). Dla GZW wiek wody określony jedynie dla przejścia glacjał–holocen; punkty pokazują wiek wg rys. I.30

Na rysunku I.32 pokazano zależności  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  od niezależnie obliczonego lub założonego wieku dla kilku systemów w Polsce, charakteryzujących się zwiększonym stężeniem  $\text{Cl}^-$  według danych zawartych w pracach Zuber a i in., (1997b, 2000, 2004). Dla objęcia szerokich zakresów obserwowanych wielkości przyjęto skalę logarytmiczną zarówno dla wieku, jak i dla  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$ . W tym zestawieniu stosunkowo wiarygodny jest wiek współczesnej wody w wapieniach malmu rejonu Krakowa (wyznaczony metodą trytową), wody holocenijskiej w piaskach oligocenu niecki mazowieckiej i wód wieku glacialnego Matecznego (wyznaczony metodą  ${}^{14}\text{C}$ ). Wody wieku glacialnego zawarte w wapieniach malmu i piaskach oligocenu mają założony zakres wieku w granicach 10 tys. do 13,5 tys. lat, co odpowiada okresowi infiltracyjnemu w końcowym etapie

ostatniego zlodowacenia. Znaczące istnienie starszych wód w obu systemach jest wykluczone na podstawie kilku innych danych, zarówno hydrodynamicznych, jak i znaczkowych (np. wartości  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  bliskie wartości atmosferycznej). Widać, że gwałtowny wzrost stężenia  $^4\text{He}_{\text{exc}}$ , obserwowany dla wód glacialnych malmu Krakowa i piasków oligocenijskich niecki mazowieckiej, jest związany raczej ze wzrostem zasolenia niż z wiekiem wody. Wskutek tego, dla tych wód metoda helowa ma raczej charakter jakościowy.

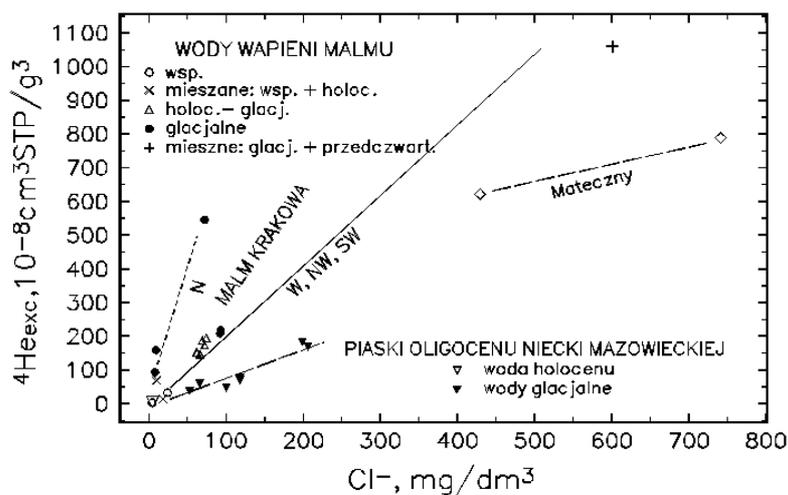


Rys. I.32. Stężenie  $^4\text{He}_{\text{exc}}$  w skali logarytmicznej w orientacyjnej zależności od oszacowań wieku dokonanych różnymi metodami, wyrażonych również w skali logarytmicznej, dla większości systemów zbadanych w Polsce (nie obejmuje wód termalnych Cieplic i Łącka jako pozbawionych podwyższonych stężeń chlorków). Oznaczenia wód Krakowa (wapieni malmu oraz ujęcia w Krakowie-Matecznym) i niecki mazowieckiej wg rys. I.33

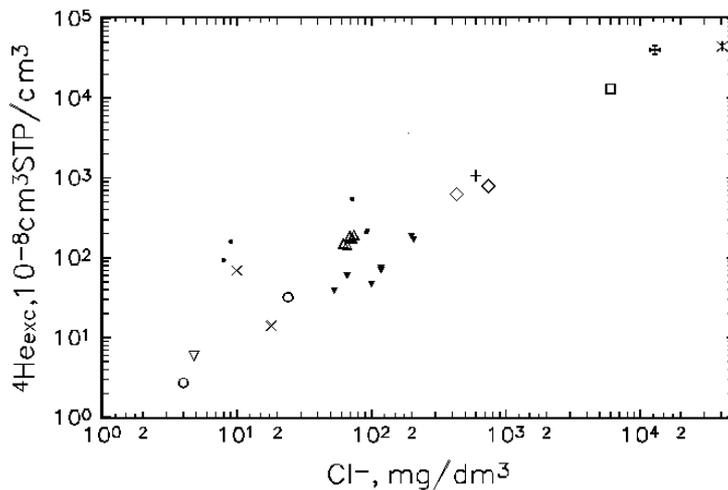
Wody mineralne Buska mają wiek oszacowany jedynie metodą  $^4\text{He}_{\text{exc}}$  i wspomnianą dalej metodą  $^{40}\text{Ar}$ . Wiek ten, chociaż obarczony dużą niepewnością, jest zgodny z zakresami okresów klimatycznych oszacowanych z wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  (p. Aneks I.1) oraz z temperatury zasilania (Aneks I.5). Wiek płytkich wód w utworach kredowych, według metody  $^4\text{He}_{\text{exc}}$ , odpowiada ostatniemu interglacjałowi, a wiek solanek w utworach jury według metod  $^4\text{He}_{\text{exc}}$  i  $^{40}\text{Ar}$  odpowiada zasilaniu przed plejstocenem.

Dla wód o zwiększonych stężeniach chlorków obserwuje się istnienie korelacji między  $^4\text{He}_{\text{exc}}$  i  $\text{Cl}^-$ , szczególnie dyskutowanych przez Lehmana i in. (1995) dla wielu systemów wodonośnych z różnych części świata. Na rysunku I.33 pokazano korelacje tego typu dla piasków oligocenu niecki mazowieckiej (p. także rys. 2.11 w rozdz. 2.1.5), wapieni malmu Krakowa i wód mineralnych Matecznego, zawartych

w piaskach trzeciorzędowych (Zuber i in., 2004). Na rysunku I.34 zależności te pokazano z dodaniem wód mineralnych Buska, ale dla obu zmiennych wyrażonych w skali logarytmicznej. Korelacja jest zdumiewająco dobra, mimo pewnych odchyłeń widocznych szczególnie dla wód mało zasolonych. Rysunek ten należy raczej traktować jako prezentację większości dotychczasowych danych z obszaru Polski, nie wyciągając jakichś pewniejszych wniosków interpretacyjnych z powodów podanych poniżej.



Rys. I.33. Zależność  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  od stężenia  $\text{Cl}^-$  w skalach liniowych dla kilku systemów wód o zwiększonym stężeniu  $\text{Cl}^-$  w skałach osadowych w Polsce



Rys. I.34. Zależność  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  od stężenia  $\text{Cl}^-$  z rys. I.33, wyrażone skalach logarytmicznych, z dodatkowym uwzględnieniem solanek Buska. Oznaczenia punktów zgodne z opisami na rys. I.32 i I.33

Według korelacji pokazanych przez Lehmana i in. (1995), dla systemów o wiekach zmierzonych inną metodą, stężenia  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  są lepiej skorelowane z wiekiem wody niż ze stężeniem  $\text{Cl}^-$ . Można z tego wnioskować, że chociaż w wielu systemach źródła  $\text{Cl}^-$  dodatkowo dostarczają  ${}^4\text{He}$ , utrudniającego interpretację wiekową, nie stanowią one jednak zasadniczej przeszkody. Na podstawie podanych przykładów, można stwierdzić, że zależność  $\text{Cl}^-$ - ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  w różnych systemach trzeba rozpatrywać oddzielnie, nawet rozważając różne części systemów, jak to pokazano na rys. I.33, i jak to wykazali wcześniej inni autorzy, np. Lehman i in. (1995) oraz Ballentine i in. (2002).

Stosunek izotopów helu ( $R = {}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ) służy najczęściej do odróżniania He pochodzącego ze skorupy ziemskiej od He pochodzącego z płaszcza Ziemi (Mamyrin i Tolstikhin, 1984). Stosunek ten może też być używany do lepszej identyfikacji poszczególnych składników wód mieszanych, zwłaszcza w przypadkach mieszania się starszych wód (bez trytu) z wodami młodszymi (zawierającymi tryt) (Weise i Moser, 1987; Zuber i in., 2004). Dla wód w równowadze z atmosferą w temperaturze 10 °C, stosunek  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  wynosi  $140 \cdot 10^{-8}$  i często jest oznaczany jako  $R_A$ . Hel pochodzący tylko ze skorupy ziemskiej powinien mieć  $R/R_A = 0,01$ , a pochodzący jedynie z płaszcza ziemi  $R/R_A = 8$ . Zgodnie z tym, w wodach podziemnych w miarę zwiększania się wieku wód, stosunek ten maleje od wartości 1 do wartości zbliżonej do  $R/R_A$  skorupy, co widoczne jest także w wodach badanych w Polsce (Zuber i in., 2000, 2004). Jednak w przypadku dopływu gazów z głębszych partii Ziemi stosunek ten może być większy niż 1, jak to np. pokazali Leśniak i in. (1997) dla niektórych szczyw karpackich, przypisując to pewnemu udziałowi gazów wędrujących z płaszcza Ziemi.

Dla wód mających wiek około kilkudziesięciu tysięcy lat i więcej przydatny jest również pomiar stosunku izotopów trwałych argonu ( ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ ), który może być większy od stosunku atmosferycznego o wartości 295,5 wskutek akumulacji  ${}^{40}\text{Ar}$ , powstałego *in situ* z przemiany promieniotwórczej  ${}^{40}\text{K}$  i dyfuzyjnego strumienia z głębszych utworów (strumień ze skorupy ziemskiej) (Torgersen i in., 1989). Stosunek ten jest stosowany najczęściej jako wskaźnik jakościowy. Na przykład, jak wspomniano, dla wód w piaskach oligocenu niecki mazowieckiej jest on zgodny z wartościami atmosferycznymi, co wyklucza istotny udział wód interglacialnych (rozdz. 2.1.4).

Płytkie wody mineralne Buska wykazały średnią wartość  ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar} = 301,3 \pm 0,4$ , potwierdzając ich znaczny wiek. Jeszcze większe wartości stwierdzono dla głębszych wód, odpowiednio ok. 310 i 360 dla otworów 15 i 19. Wody termalne Łądka Zdroju miały natomiast wartości nieznacznie większe od stosunku atmosferycznego, potwierdzające ich holoceński wiek, a wody Cieplic miały ok. 301, co wyklucza ich podobny wiek (Zuber i in., 1995).

Nadmiar  ${}^{40}\text{Ar}$  może służyć do oszacowania wieku według wzoru (I.8) przy produkcji *in situ* opisanej wzorem:

$$P_{Ar} = \frac{\rho_r}{\rho_f n} \gamma C_K, \quad (\text{I.10})$$

gdzie  $\gamma = 3,81 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{STP g}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ , a  $C_K$  jest stężeniem potasu w gramach na gram materiału skalnego.

Oszacowanie wieku wód mineralnych Buska metodą  $^{40}\text{Ar}$  dało wartość 150–480 tys. lat dla wód płytkich i ok. 5,5 miliona lat dla wód głębszych. Wartości te mają rząd wielkości zgodny z podanym rzędem wielkości oszacowanym metodą helową. Dla wody z otworu B-19 podjęto także próbę wyznaczenia wieku z nadmiaru Ne-21, którego stężenie bardzo wolno narasta jako rezultat reakcji jądrowych związanych z szeregami promieniotwórczymi (Weise i in., 1992a; Ballentine i Burnard, 2002), otrzymując 2,5–10 milionów lat, co jest jakościowo zgodne z wynikami datowania  $^4\text{He}$  i  $^{40}\text{Ar}$  (Zuber in., 1997).

Zastosowanie metody helowej, podobnie jak innych dyskutowanych dalej metod gazowych, napotyka trudności w wodach silnie zgazowanych, jeżeli przed dopływem wody do miejsca poboru następuje choćby częściowe oddzielenie się fazy gazowej od wody. Na przykład, nie udało się pobrać próbek nieodgazowanej wody z odwiertów eksploatujących solanki w Dębowcu za pomocą pomp stosowanych do eksploatacji ropy naftowej (tzw. kiwonów), a pobór próbek w Busku nastęczał wiele trudności. W głębokich otworach należy stosować specjalne próbniki zapuszczane do poziomu występowania badanej wody.

Próbki wody porowej pobrane w kopalni „Morcinek” z mikropor piaskowca karbońskiego dały wiek na 12 milionów lat (K. Osenbrück, informacja ustna), a więc jakby zwiększenie stężenia helu zachodziło dopiero po powstaniu nieprzepuszczalnego nakładu w badanie. Natomiast w takich samych próbach pobranych w kopalniach niemieckich, z utworów karbonu znajdujących się pod uszczelniającymi pokładami cechsztyńskich soli, znaleziono znacznie większe stężenia (Osenbrück i in., 1998). Na tej podstawie można przypuszczać, że proces odgazowania wód GZW wskutek uwalniania się i wędrowki do powierzchni lotnych węglowodorów zachodził znacznie dłużej, aż do zatrzymania przez nakład ilów badanu o znacznej miąższości.

Reasumując, można stwierdzić, że mimo pewnych ograniczeń metoda helowa jest bardzo przydatna w badaniach wieku wód, znacznie rozszerzając zakres datowania oferowany przez metodę  $^{14}\text{C}$  i pozwalając na bardziej wiarygodne datowanie wód w skałach węglanowych i innych skałach bogatych w minerały węglanowe. Jednak, podobnie do  $^{14}\text{C}$ , datowanie helem miewa charakter bardziej jakościowy niż ilościowy, chociaż często można je stosować nawet bez rozpoznania źródeł helu w wodzie podziemnej. Na przykład, dla triasu GZW i wapieni malmu rejonu Krakowa, metoda helowa dała lepsze określenie wieków niż metoda  $^{14}\text{C}$ , mimo braku rozpoznania pochodzenia  $^4\text{He}_{\text{exc}}$ . Interpretacja wieku jest utrudniona w razie nieregularnie rozłożonych dopływów  $^4\text{He}$  ze źródeł zewnętrznych, często związanych z dyfuzyjnym lub ascensyjnym dopływem małych ilości starszych wód, zazwyczaj dobrze widocznych

w przypadku zwiększonego stężenia chlorków. Dla wód termalnych Ładka i Cieplic metoda helowa pozwoliła uwiarygodnić wiek  $^{14}\text{C}$ , dzięki korelacjom pokazanym na rys. I.20. Metody helowa i argonowa okazały się jedynymi dostępnymi do oszacowania wieku wód mineralnych Buska.

### I.5. Atmosferyczne gazy szlachetne

Stężenia Ne, Ar, Kr i Xe w wodach podziemnych zależą nie tylko od równowagi z atmosferą dla danej temperatury i ciśnienia, ale także od tzw. nadmiaru rozpuszczonego powietrza, przy czym stężenia poszczególnych gazów maleją w zróżnicowanym stopniu ze wzrostem temperatury (Mazor, 1972; Herzberg i Mazor, 1979; Heaton i Vogel, 1981; Stute i Schlosser, 1993, 2000; Aeschbach-Hertig i in., 1999, 2000; Kipfer i in., 2002). Dzięki różnym zależnościom rozpuszczalności w funkcji temperatury, pomiar więcej niż jednego gazu umożliwia zarówno określanie temperatury istniejącej w przeszłości na zwierciadle wody w obszarze zasilania, jak i nadmiaru rozpuszczonego powietrza. Tak określona temperatura nazywana jest temperaturą gazów szlachetnych (ang. *noble gas temperature*, w skrócie NGT) i wykorzystywana jest do uzyskiwania informacji paleoklimatycznych (np., Stute i Deák, 1989; Stute i in., 1993; Stute i in., 1995; Clark i in., 1997; Beyerle i in., 1998) lub do potwierdzenia przedholoceńskiego, lub nawet przedplejstocenijskiego pochodzenia wód datowanych innymi metodami (np. Blavoux i in., 1993; Clark i in., 1997, 1998; Beyerle i in., 1998; Zuber i in., 1997, 2000, 2004). W tym znaczeniu można uważać, że NGT pomaga określić wiek wody w rozumieniu klimatu, w jakim zachodziło zasilanie badanej wody. Metoda ta może być zawodna w systemach znajdujących się nad innymi systemami z aktywnym przepływem, ługującym złoża soli. Rozpuszczone atmosferyczne gazy szlachetne wskutek mniejszej rozpuszczalności w solankach wędrują do góry i dają w nadległym systemie zbyt niskie temperatury (Suckow i Sonntag, 1993). Bardzo stare wody o małym stosunku ilościowym woda/skała mogą wykazywać stężenia gazów poniżej stężeń równowagowych z atmosferą (Lippmann i in., 2003).

Jeżeli zależność temperatury od wysokości nad poziomem morza jest znana, NGT pozwala również określić wysokość położenia obszaru zasilania wód holocenu w obszarach górskich, po założeniu stałej temperatury w tym okresie klimatycznym (Zuber i in., 1995; Manning i Solomon, 2003; rozdz. 2.3). Określenie nadmiaru powietrza jest potrzebne zarówno do korekcji NGT, jak i do wprowadzania odpowiednich poprawek w pomiarach niektórych innych gazów, np. azotu i  $\text{SF}_6$ . Podobnie jak w przypadku helu, analiza stężeń omawianych gazów nie jest reprezentatywna w przypadku wody ulegającej odgazowaniu przed poborem próbki.

Nadmiar rozpuszczonego powietrza wynika z wahań zwierciadła wody i rozpuszczania przechwyconych banieczek powietrza. W najprostszym modelu tego procesu można założyć, że wszystkie gazy szlachetne zostaną całkowicie rozpuszczone i wędrują w głąb systemu podziemnego bez dalszych zmian. W takich przypadkach obliczenie NGT ze

stężen gazów szlachetnych jest stosunkowo proste, a nadmiar powietrza wyraża się jako ilość  $\text{cm}^3$  suchego powietrza zawartego w 1 litrze wody w standardowych warunkach (STP), tzn. dla temperatury  $0^\circ\text{C}$  i ciśnienia 1 atm (101,325 kPa).

Jeżeli jednak po przechwyceniu baniek powietrza nie zachodzi szybko dalszy dopływ infiltrującej wody, następuje częściowa ucieczka dyfuzyjna gazów do atmosfery. Podczas pomiaru czterech gazów (Ne, Ar, Kr, Xe) jest możliwe określenie zarówno NGT, jak i nadmiaru powietrza odpowiednimi metodami obliczeniowymi, uwzględniającymi różne modele procesu rozpuszczanie-dyfuzja (Aeschbach-Hertig i in., 1999), przy czym miarą nadmiaru powietrza jest wtedy najczęściej następujące wyrażenie:

$$\Delta\text{Ne} = \left[ \frac{C_{\text{Ne}}}{C_{\text{Ne}_{\text{eq}}}} - 1 \right] \cdot 100\%, \quad (\text{I.11})$$

gdzie  $\Delta\text{Ne}$  wyraża odchyłkę mierzonego stężenia  $C_{\text{Ne}}$  od stężenia równowagi z atmosferą ( $C_{\text{Ne}_{\text{eq}}}$ ) wyrażonych w STP.

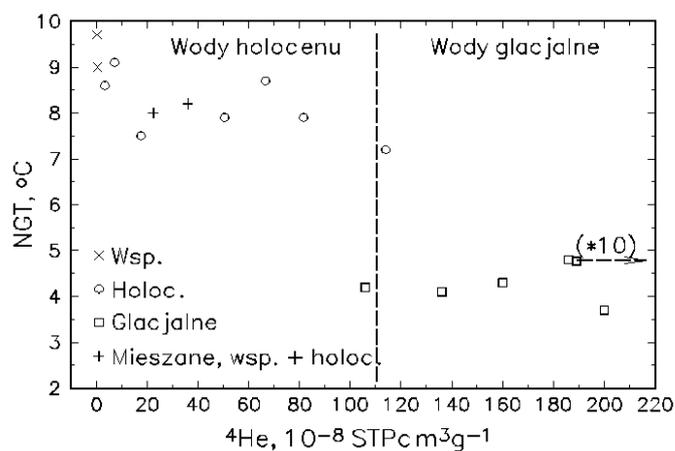
Oprócz wymienionych zastosowań, nadmiar powietrza można uważać za parametr hydrogeologiczny, gdyż dla wód o zbadanym wieku dostarcza informacji o gwałtownych zmianach warunków zasilania w przeszłości (Stute i Talma, 1998). Typowe wartości nadmiaru powietrza dochodzą do  $2\text{--}4 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ , chociaż były obserwowane wartości przewyższające nawet  $30 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  (Busenberg i Plummer, 2000).

W starych wodach, będących w kontakcie z węglowodorami, stężenie gazów szlachetnych może być zredukowane wskutek ich lepszej rozpuszczalności w węglowodorach. W wodach młodych, zanieczyszczonych węglowodorami, gazy szlachetne potencjalnie mogą służyć do określenia wielkości zanieczyszczenia związkami organicznymi (Divine i in., 2003; p. także <http://vzj.scijournals.org>).

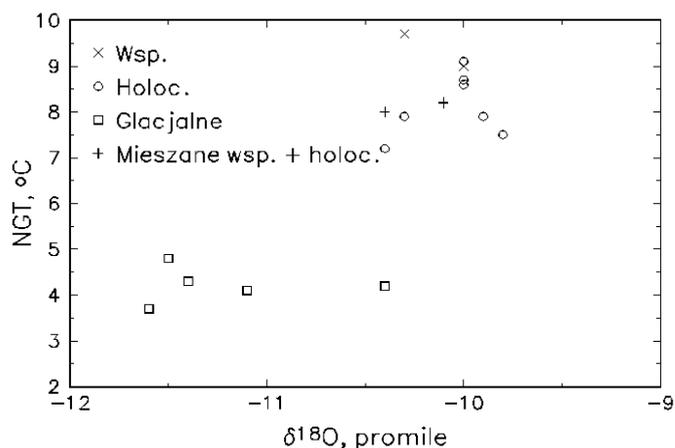
W zasadzie NGT reprezentuje temperaturę na kontakcie między powietrzem porowym a wodą strefy nasyconej. Wskutek nakładania się różnych efektów, w większości przypadków temperatury te zgadzają się z dokładnością ok.  $1^\circ\text{C}$  z wartościami średnich rocznych temperatur powietrza na powierzchni Ziemi. Różnice występują w obszarach szybkiego zasilania (obszary krasowe i obszary o dużej infiltracji), zarówno dla dużej głębokości zwierciadła wody, jak i dla zwierciadła na powierzchni (Stute i Schlosser, 2000).

Typowy przykład mierzonych wartości NGT w zestawieniu z innymi metodami pokazano na rysunku I.16. Przy rozważaniach tego typu zmian stężeń znaczników, należy pamiętać, że przebieg tych zmian w wodzie podziemnej został stłumiony przez efekty makrodyspersji (Stute i Schlosser, 1993, 2000). Jednak pomimo tego tłumienia, zmiany stężeń znaczników pozostają bardzo wyraźne w większości dużych systemów podziemnych. Dostępne miejsca poboru nie zawsze pozwalają na dokładne określenie położenia granicy między wodami zasilanymi w różnych klimatach, np. położenia izochrony pokazującej przejście od klimatu zimnego do klimatu holocenu. Na podstawie położenia takiej izochrony można oszacować średnią prędkość przepływu w okresie holocenu jako odległość od obszaru zasilania podzieloną przez ok. 10 tys. lat.

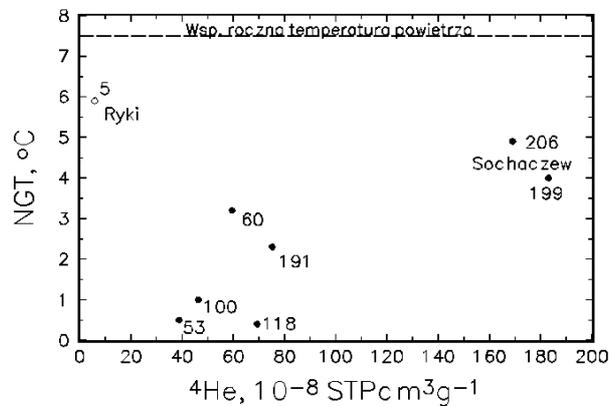
Na rysunku I.35 pokazano zależność NGT od  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  dla wód triasu północnego GZW, która jest podobna do zależności  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}-\delta^{18}\text{O}$  (rys. 1.22 w rozdz. 1.3.5). Zależność ta potwierdza wyznaczoną wartość  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  dla wód z przejścia klimatycznego między ostatnim zlodowaceniem i holocenem. Natomiast pokazana na rysunku I.36 współzależność  $\delta^{18}\text{O}$  i NGT, potwierdza zmiany składu izotopowego wód zasilanych w dwóch różnych klimatach.



Rys. I.35. Współzależność  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  i NGT dla wód triasu północnego GZW, pokazująca razem z rys. I.31 zmiany temperatury zasilania na przejściu glacial–holocen. Wody współczesne i mieszane zostały zidentyfikowane dodatkowo przez obecność trytu

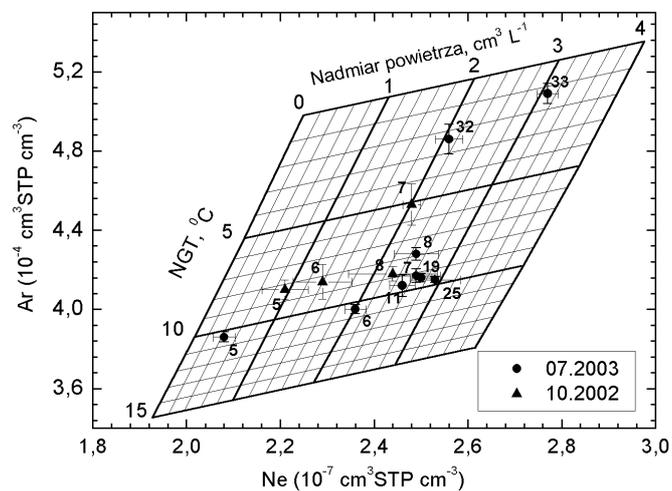


Rys. I.36. Współzależność  $\delta^{18}\text{O}$  i NGT pokazująca zmiany składu izotopowego wód związane ze zmianami temperatury na przejściu glacial–holocen dla wód triasu GZW. Wody współczesne i mieszane zostały zidentyfikowane dodatkowo przez obecność trytu



Rys. I.37. Współzależność  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  i NGT dla piasków oligocenu niecki mazowieckiej (stężenia  $\text{Cl}^-$  w  $\text{mg}/\text{dm}^3$  podane dla poszczególnych punktów)

Na rysunku I.37 pokazano zależność  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$ -NGT dla kilku zbadanych ujęć wód z piasków oligocenu niecki mazowieckiej (Zuber i in., 2000). Jedyne woda z ujęcia Ryki (w południowo-wschodniej części niecki) miała stężenie  ${}^{14}\text{C}$  sugerujące wiek holoceni (dane wg Dowgiałło i in., 1990). Najstarsze wody w centrum niecki oraz w północno-zachodniej jej części mają zwiększone stężenia  $\text{Cl}^-$  i  ${}^4\text{He}_{\text{exc}}$  (p. rys. 1.20, 1.33 i 1.34), będące przypuszczalnie rezultatem domieszki starszej wody. Jednak wyraźnie zwiększone wartości NGT dla tych wód, czyli znacznie zmniejszone stężenia Ne, Ar i Kr, są trudne do wytłumaczenia domieszką małej ilości starszej wody z niższymi stężeniami tych gazów.



Rys. I.38. Rezultaty oznaczeń stężeń Ne i Ar w wodach GZWP-351, pozwalające określić wartości NGT i nadmiaru powietrza (Mochalski, 2005; Zuber i in., 2005a)

Wartości NGT pokazane na rysunkach I.35–I.37 uzyskano z analizy gazów szlachetnych wykonanych na spektrometrze masowym. Natomiast na rysunku I.38 pokazano rezultaty pomiarów gazów wykonane metodami chromatografii gazowej (Lasa i in., 2002, 2004) dla kilku ujęć wody z piasków bogucickich k. Krakowa (GZWP-451), pozwalające także określić wartości NGT i nadmiar powietrza. Wyraźnie niższe temperatury odpowiadają wodom zasilanym w okresie zlodowacenia, zgodnie z interpretacją wartości  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$  i  $^{14}\text{C}$  (Zuber i in., 2005a). Uzyskane wartości NGT dla wód zawierających  $^3\text{H}$  i  $\text{SF}_6$  zgadzają się ze średnią roczną temperaturą powietrza w rejonie Krakowa (8,2 °C), a dla wód wieku glacialnego z wartościami mierzonymi spektrometrycznie w innych wodach rejonu (Zuber i in., 2004).

Względne niepewności ( $\pm 1\sigma = \pm 1$ ;  $\sigma$  – odchylenie standardowe) pomiarów Ne i Ar wyniosły odpowiednio ok. 1,5–2% i 1–2%, co jest porównywalne z typowymi pomiarami na spektrometrach masowych. Niepewności oznaczeń NGT i nadmiaru powietrza wyniosły odpowiednio ok. 0,5 °C i 0,3 cm<sup>3</sup> L<sup>-1</sup>. Niektórzy autorzy stosują chromatografię gazową do wyznaczania NGT z relacji N<sub>2</sub>–Ar, co może dawać zadowalające rezultaty w terenach wolnych od ludzkiej działalności (Plummer i in., 2001). W piaskach bogucickich relacja N<sub>2</sub>–Ar pokazała nadmiar N<sub>2</sub>, uniemożliwiający wyznaczenie wartości NGT. Jednak kombinacja zależności Ne–Ar i N<sub>2</sub>–Ar pozwoliła na dodatkowe wyznaczenie azotu pochodzącego z denitryfikacji ( $C_{\text{den}}$ ) według wzoru (Zuber i in., 2005a):

$$C_{\text{den}} = C_m - C_{eq} - C_{ex}, \quad (\text{I.12})$$

gdzie  $C_m$ ,  $C_{eq}$  i  $C_{ex}$  są odpowiednio stężeniami mierzonymi i obliczonymi dla wody w równowadze z atmosferą oraz wynikającymi z nadmiaru powietrza.

W sprzyjających warunkach stężenie gazów szlachetnych umożliwia oszacowanie temperatury wód zasilanych wcześniej niż końcowe etapy ostatniego zlodowacenia. Na przykład płytkie wody mineralne Buska miały wartości NGT zgodne z postulowanym interglacialnym wiekiem, a głębsze solanki miały wartości NGT potwierdzające ich zasilanie w bardzo ciepłym klimacie przedplejstocieńskim (Zuber i in., 1997). Oprócz wymienionych przykładów zastosowania metody gazów szlachetnych w Polsce, należy wspomnieć badania kredy gdańskiej, które dały rezultaty trudne do wytłumaczenia (Zuber in., 2000c).

Wskutek zależności rozpuszczalności gazów od zasolenia, stężenia gazów szlachetnych pozwalają także odróżnić solanki powstałe z rozpuszczania ewaporatów od solanek będących pozostałością wód morskich (Zaikowski i in., 1987).

W badaniach bardzo starych wód pomocne są także pomiary stosunków izotopowych helu, neonu i ksenonu (np. Castro i in., 1998a, 1998b; Lippmann i in., 2003). Osenbrück i in. (1998) opracowali metodę pomiaru gazów szlachetnych w wodach porowych nienaruszonych rdzeni skał nieprzepuszczalnych, znajdując w mikroporach między innymi wodę glacialną o wieku helowym 55 tys. lat.

## I.6. Inne metody znacznikowe

### I.6.1. Izotopy promieniotwórcze kryptonu i argonu

Oprócz gazów szlachetnych wykorzystywanych w wodach podziemnych jako wskaźników temperatury obszaru zasilania (Aneks I.5), zastosowanie w hydrogeologii znalazły również izotopy tych gazów, zwłaszcza izotopy promieniotwórcze kryptonu i argonu obecne w środowisku. Bardzo słaba reaktywność chemiczna gazów szlachetnych, przy dobrej znajomości okresów połowicznego zaniku i zmienności stężeń w atmosferze izotopów promieniotwórczych kryptonu i argonu, czyni z nich potencjalnie interesujące znaczniki środowiskowe (Róžański i Florkowski, 1979; Florkowski i Róžański, 1986; Loosli, 1992; Loosli i in., 2000).

Na rysunku 1.19 w rozdz. 1.3.3 pokazano zmiany stężenia długożyciowych izotopów argonu i kryptonu w atmosferze w okresie ostatnich kilkudziesięciu lat, na tle zmian stężeń promieniotwórczych znaczników środowiska najczęściej stosowanych w hydrogeologii, tzn. trytu  $^3\text{H}$  i węgla  $^{14}\text{C}$ , oraz zmian stężeń innych gazowych substancji śladowych (freony i  $\text{SF}_6$ ) również wykorzystywanych jako znaczniki środowiskowe. Podczas gdy stężenie  $^{85}\text{Kr}$  systematycznie zwiększa się, poziom aktywności  $^{39}\text{Ar}$  i  $^{81}\text{Kr}$  można z dobrym przybliżeniem uznać za stały.

W tabeli I.2 zawarto dane dotyczące izotopów promieniotwórczych Ar i Kr stosowane w hydrogeologii. Okres połowicznego zaniku omawianych izotopów promieniotwórczych gazów szlachetnych zmienia się w szerokim zakresie od 35 dni dla  $^{37}\text{Ar}$  do 229 tysięcy lat dla  $^{81}\text{Kr}$ . Czas połowicznego zaniku określa obszar zastosowania danego izotopu promieniotwórczego. I tak,  $^{85}\text{Kr}$  jest przede wszystkim używany jako wskaźnik obecności wód młodych, zasilanych w okresie ostatnich kilkudziesięciu lat, a  $^{81}\text{Kr}$  jest potencjalnie interesujący do określania wieku bardzo starych wód podziemnych.

Gazy szlachetne charakteryzują się stosunkowo małą rozpuszczalnością w wodzie. Wody powierzchniowe o temperaturze  $10\text{ }^\circ\text{C}$  w równowadze z atmosferą zawierają ok.  $8,5 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^3\text{ Kr}$  i ok.  $0,35\text{ cm}^3\text{ Ar}$  na litr wody. Prowadzi to do bardzo niskich aktywności właściwych  $^{85}\text{Kr}$  i  $^{39}\text{Ar}$  w tych wodach i stanowi jedną z głównych barier w powszechnym zastosowaniu tych izotopów w hydrogeologii.

W wykorzystywaniu izotopów promieniotwórczych argonu i kryptonu, zwłaszcza  $^{85}\text{Kr}$ , jako wskaźników czasu przejścia wody w systemach podziemnych należy pamiętać, że występują one w formie gazowej i tylko w niewielkim stopniu będą one uwzględniać czas przejścia wody przez strefę nienasyconą (Aneksy I.6.2 i II.2.2.3).

#### **Krypton-85**

Krypton-85 jest typowym izotopem antropogenicznym, który pojawił się w znaczących ilościach w środowisku w wyniku technologicznej działalności człowieka.

Powstaje on w reaktorach jądrowych jako produkt rozszczepienia i jest uwalniany do atmosfery w procesie przeróbki wypalonego paliwa jądrowego. Jego aktywność właściwa w atmosferze wzrosła od ok.  $10^{-4}$  Bq m<sup>-3</sup> powietrza w latach 40. i 50. ubiegłego stulecia (Różański i Ostrowski, 1977; Turkievich i in., 1997) do ok. 1,4 Bq m<sup>-3</sup> powietrza w 2000 r. (wartość średnia dla półkuli północnej). Z uwagi na fakt, że główne źródła <sup>85</sup>Kr (zakłady przeróbki paliwa jądrowego) znajdują się na półkuli północnej, rozkład aktywności <sup>85</sup>Kr nie jest równomierny; na półkuli południowej stężenia tego izotopu są o ok. 20% mniejsze (Weiss i in., 1992). Warto zauważyć, że w chwili obecnej <sup>85</sup>Kr jest po radonie drugim izotopem wnoszącym istotny wkład do ogólnej promieniotwórczości atmosfery.

Tabela I.2. Izotopy promieniotwórcze kryptonu i argonu stosowane w hydrogeologii

Izotop	Okres połowicznego rozpadu	Stężenie w atmosferze <sup>a)</sup>		Równowagowe stężenie w wodzie <sup>b)</sup>
		(Bq·cm <sup>-3</sup> gazu)	(Bq·m <sup>-3</sup> powietrza)	(Bq·dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> O)
<sup>85</sup> Kr	10,76 lat	1,23	1,4	$10,4 \cdot 10^{-5}$
<sup>81</sup> Kr	229 000 lat	$1,17 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-11}$
<sup>39</sup> Ar	269 lat	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$
<sup>37</sup> Ar	35 dni	$5 \cdot 10^{-8 c)}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$

**Uwagi:** a) stężenie w 2000 r. b) stężenie w wodzie powierzchniowej w 2000 r. przy założeniu równowagi z atmosferą w temperaturze 10 °C; c) ocena poziomu naturalnego w atmosferze (Loosli i Oeschger, 1969).

Chociaż <sup>85</sup>Kr jest izotopem promieniotwórczym, informacja o wieku wód podziemnych uzyskiwana jest nie tyle z rozpadu promieniotwórczego tego izotopu, ile z faktu narastania jego stężenia w atmosferze (rys. 1.19 w rozdz. 1.3.3). Stąd sposób wykorzystania tego izotopu jest analogiczny do innych znaczników środowiska, których zmiany stężenia w atmosferze w okresie ostatniego półwiecza mają podobny charakter (freony, SF<sub>6</sub>). W porównaniu z tymi znacznikami, <sup>85</sup>Kr jako naturalny znacznik wód młodych ma kilka zalet:

- funkcja wejściowa (stężenie w atmosferze) ma monotoniczny przebieg;
- lokalnie większe stężenia w atmosferze występują tylko w pobliżu bardzo nielicznych źródeł (zakłady przeróbki paliwa jądrowego);
- naturalna produkcja podziemna jest do pominięcia i warunek konserwatywności wskaźnika w środowisku wód podziemnych jest dobrze spełniony.

Nadmiar powietrza, sprawiający znaczne kłopoty ze stosowaniem innych wskaźników gazowych nie sprawia problemów, gdyż parametrem mierzonym jest stosunek <sup>85</sup>Kr/Kr.

Mimo tych zalet, <sup>85</sup>Kr nie jest równie powszechnie stosowany w hydrogeologii jak inne znaczniki gazowe o zmiennym stężeniu (ang. *transient tracers*), czyli freony i/lub SF<sub>6</sub>, czy też ciągle najlepszy tryt. Główną przyczyną są uwarunkowania prak-

tyczne, wynikające z małego stężenia  $^{85}\text{Kr}$  w wodzie. Metody pomiaru stężenia tego izotopu przez emitowane promieniowanie  $\beta$  wymagają próbki wody o objętości około 100 litrów. Dodatkowym ograniczeniem, wspólnym dla wszystkich znaczników gazowych, jest konieczność poboru próbki wody bez kontaktu z atmosferą. Dlatego w rozwiązaniach praktycznych obecnie stosowanych prowadzi się ekstrakcję gazów z wody na miejscu poboru próbki. Gazy te zostają następnie poddane dalszej obróbce w laboratorium. Prowadzone są prace nad wykorzystaniem innych technik pomiaru, takich jak rezonansowa spektrometria laserowa (Thonnard i in., 1997), czy ostatnio rozwijana metoda ATTA (ang. *Atom Trap Trace Analysis*) zaproponowana przez Chena i in. (1999), które być może pozwolą na zredukowanie wielkości próbki wody do kilku litrów. Jeżeli to istotnie nastąpi,  $^{85}\text{Kr}$  może stać się w przyszłości jednym z głównych znaczników do wyznaczania wieku wód młodych.

Ze względu na wspomniane ograniczenia, wynikające ze znacznej objętości próbki wody potrzebnej do analizy,  $^{85}\text{Kr}$  był wykorzystany w stosunkowo niewielu projektach związanych z badaniami wód podziemnych. Zwykle wykonywano pojedyncze analizy dla danego systemu. W Polsce, w latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia, opracowano metodę pomiaru  $^{85}\text{Kr}$  w wodzie i przeprowadzono kilka rekonesansowych analiz (Różański, 1977; Różański i Florkowski, 1979; Grabczak i in., 1982). Wykorzystanie przestrzennego rozkładu stężenia  $^{85}\text{Kr}$  w płytkich wodach podziemnych opisano w kilku pracach (np. Smethie i in., 1992; Ekwurzel i in., 1994).

W Szwajcarii i Niemczech  $^{85}\text{Kr}$  jest stosowany do badań wód podziemnych w połączeniu z trytem ( $^3\text{H}$ ). Te dwa izotopy mają podobny okres połowicznego zaniku, ale zupełnie odmienne funkcje wejściowe (rys. 1.19). Równoczesne stosowanie dwóch lub większej liczby znaczników pozwala na lepszą identyfikację systemu i lepsze określenie średniego wieku wody już na podstawie ograniczonej liczby pomiarów. Niepublikowane wcześniej przykłady wykorzystania stosunku  $^3\text{H}/^{85}\text{Kr}$ , a także porównania zmian czasowych  $^3\text{H}$  i  $^{85}\text{Kr}$  opisali Loosli i in. (2000). Autorzy ci podali również za N. Mattle opis wykorzystania oznaczeń  $^3\text{H}$  i  $^{85}\text{Kr}$  do określenia mieszania się wód starszych z młodszymi. Zawarta w rozdz. 2.4.1 krytyka tej metody oparta jest przede wszystkim na istnieniu różnicy między modelami opisującymi przepływ trytu i znaczników gazowych, gdyż czas infiltracji trytu z wodą przez strefę aeracji stanowi istotny składnik całkowitego wieku, a czas dyfuzyjnej migracji gazów w tej strefie jest znacznie krótszy. Bezpośrednie porównywanie tych znaczników może być przydatne jedynie w przypadku małej miąższości strefy aeracji (do kilku metrów) i szybkiej infiltracji lub przy obserwacjach prowadzonych od zwierciadła wody. W innych przypadkach różny wiek i różne modele przepływu są wynikiem istnienia strefy aeracji, a niekoniecznie mieszaniem się różnych wiekowo wód (bardziej szczegółowo ten problem jest dyskutowany w rozdz. 2.4.1).

### Krypton-81

Krypton-81 jest drugim obok  $^{85}\text{Kr}$  izotopem promieniotwórczym kryptonu obecnym w środowisku. Jest on produkowany w wyniku oddziaływania promieniowania kosmicznego z atmosferą, a jego aktywność właściwa jest skrajnie niska ( $1,17 \cdot 10^{-6} \text{ Bq cm}^{-3} \text{ STP}_{\text{Kr}}$ ;  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ Bq m}^{-3}$  powietrza) ze stałym poziomem (rys. 1.19). Wody powierzchniowe w równowadze z atmosferą zawierają tylko ok. 1000 atomów  $^{81}\text{Kr}$  na jeden litr wody.

Tak ekstremalnie niska zawartość  $^{81}\text{Kr}$  w wodzie nie pozwala na określanie zawartości tego gazu w wodach podziemnych według konwencjonalnej techniki pomiaru rozpadu promieniotwórczego. Dopiero na początku lat 90. ubiegłego stulecia wykonano pomiar stosunku  $^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$  w próbce wody pobranej z wodonośnego systemu Milk River w Kanadzie na podstawie rezonansowej spektroskopii laserowej (Lehmann i in., 1991). Uzyskany rezultat ( $82 \pm 18\%$  wartości stosunku  $^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$  w wodzie powierzchniowej w równowadze z atmosferą) potwierdził jedynie możliwość takiego pomiaru. Pierwsze rzeczywiste zastosowanie  $^{81}\text{Kr}$  jako znacznika w hydrologii nastąpiło dopiero przed kilku laty, kiedy zmierzono cztery próbki pobrane z wielkiego zbiornika wód podziemnych (*Great Artesian Basin*) w Australii (Collon i in., 2000, Lehmann i in., 2003). Pomiary prowadzono za pomocą techniki AMS. Wykazały one wiek wód w zakresie od 220 do 400 tysięcy lat, z niepewnością na poziomie 40 tysięcy lat. Ostatnio opublikowano wyniki datowania  $^{81}\text{Kr}$  wód pochodzących z rozległego systemu wód podziemnych (*Nubian Sandstone Aquifer*) położonego w Egipcie, z wykorzystaniem techniki ATTA (Sturchio i in., 2004). Krypton-81 został użyty równolegle z chlorem  $^{36}\text{Cl}$ . Uzyskane wyniki wskazują na wiek wód w tym systemie dochodzący do jednego miliona lat. W obu omawianych przypadkach zastosowania  $^{81}\text{Kr}$ , wielkość próbki wody wynosiła kilka metrów sześciennych. Trwające prace nad metodą ATTA być może pozwolą w przyszłości na pomiar stosunku  $^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$  w próbce wody o objętości jednego litra.  $^{81}\text{Kr}$  jest postrzegany jako idealny znacznik do określania wieku głębokich wód podziemnych w skali czasu od  $10^5$  do  $10^6$  lat.

### Argon-39 i Argon-37

Podobnie jak  $^{81}\text{Kr}$ ,  $^{39}\text{Ar}$  jest izotopem kosmogenicznym, produkowanym w atmosferze w wyniku reakcji promieniowania kosmicznego ze składnikami atmosfery ziemskiej. Okres połowicznego zaniku  $^{39}\text{Ar}$ , wynoszący 269 lat, czyni go atrakcyjnym znacznikiem naturalnym dla hydrogeologii, gdyż umożliwia uzyskanie informacji o czasie przebywania wody w zbiorniku wód podziemnych w przedziale czasu od kilkudziesięciu do ok. tysiąca lat, nie objętym, w przypadku modeli przepływu z małą dyspersją, przez rutynowo stosowane metody, tzn. trytową i radiowęglową. Niestety aktywność właściwa  $^{39}\text{Ar}$  w atmosferze jest prawie o dwa rzędy wielkości mniejsza niż  $^{85}\text{Kr}$  ( $1,67 \cdot 10^{-2} \text{ Bq m}^{-3}$  powietrza, Loosli, 1983), a aktywność właściwa w wodach powierzchniowych w równowadze z atmosferą

w temperaturze 10 °C wynosi ok.  $6 \cdot 10^{-7}$  Bq na litr wody. Ta ostatnia wartość przyjmowana jest jako 100% aktywności współczesnej  $^{39}\text{Ar}$ . Ze względu na bardzo małą aktywność właściwą  $^{39}\text{Ar}$ , wymagane są do pomiaru duże objętości wody (od 5 do 10 m<sup>3</sup>). Próbkę takie nie mogą być transportowane do laboratorium i ekstrakcja gazów musi się odbywać w terenie.

Dotychczasowe doświadczenia wskazują, że częstym problemem w zastosowaniach  $^{39}\text{Ar}$  może być naturalna produkcja tego izotopu w matrycy skalnej, przede wszystkim w reakcjach jąder potasu  $^{39}\text{K}$  z neutronami pochodzącymi z naturalnych szeregów promieniotwórczych. Stwierdzono na przykład, że w skałach krystalicznych o dużej zawartości U i Th, mających decydujący wkład do strumienia neutronów *in situ*, mierzony stosunek  $^{39}\text{Ar}/\text{Ar}$  może być nawet większy niż aktualnie obserwowany w atmosferze (Lehmann i in., 1993). Podejmowano próby korekty efektu produkcji podziemnej przez równoczesny pomiar  $^{37}\text{Ar}$  w analizowanych próbkach wody. Argon-37 ( $t_{1/2} = 35$  dni) jest produkowany w matrycy skalnej w reakcjach jąder  $^{40}\text{Ca}$  z neutronami. Ponieważ można przyjąć, że mechanizmy uwalniania  $^{37}\text{Ar}$  i  $^{39}\text{Ar}$  z matrycy skalnej są podobne, mierzony stosunek  $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  jest porównywany ze stosunkiem Ca/K w matrycy skalnej i wprowadzana jest korekta na podziemną produkcję  $^{39}\text{Ar}$  (Loosli i in., 2000). Jednak ze względu na krótki okres połowicznego zaniku  $^{37}\text{Ar}$ , taka korekta może funkcjonować prawidłowo tylko dla bliskiego sąsiedztwa badanego otworu z laboratorium pomiarowym. Obecnie uważa się, że  $^{39}\text{Ar}$  może dawać wiarygodne wyniki tylko w wodach zawartych w skałach sedymentacyjnych o małej zawartości U i Th, gdzie produkcja podziemna odgrywa niewielką rolę.

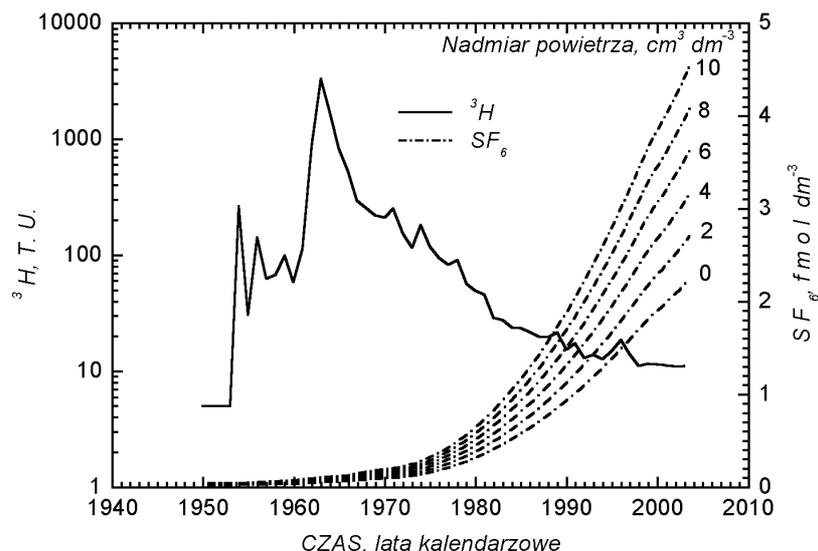
Skomplikowana procedura pomiaru  $^{39}\text{Ar}$  w wodach podziemnych powoduje, iż tylko jedno laboratorium na świecie (Instytut Fizyki Uniwersytetu w Bernie) prowadzi systematyczne pomiary tego izotopu do zastosowań hydrologicznych (Loosli, 1992; Loosli i in., 2000).

## I.6.2. Freony i SF<sub>6</sub>

W ostatnich dziesięcioleciach zaczęto stosować do datowania młodych wód niektóre śladowe gazy atmosferyczne pochodzenia antropogenicznego. Wśród nich są freony F-11 (CCl<sub>3</sub>F), F-12 (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) i F-113 (C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>) oraz sześćfluorek siarki (SF<sub>6</sub>), których stężenia w atmosferze pokazano na rys. 1.19. Równowagowe stężenia tych gazów w wodzie słodkiej pokazano odpowiednio na rysunkach I.39 i I.40 (Thompson i Hayes, 1979; Busenberg i Plummer, 1992, 2000; Cook i Solomon, 1997; Oster i in., 1996; Plummer i Busenberg, 2000). Metody wykorzystujące wymienione gazy rozwijane są również w Polsce (Śliwka i in., 2001; 2004; Zuber i in., 2005a).

Równowaga między atmosferą i wodą podziemną zachodzi na powierzchni zwierciadła wody, do którego gazy migrują dyfuzyjnie przez strefę nienasyconą.

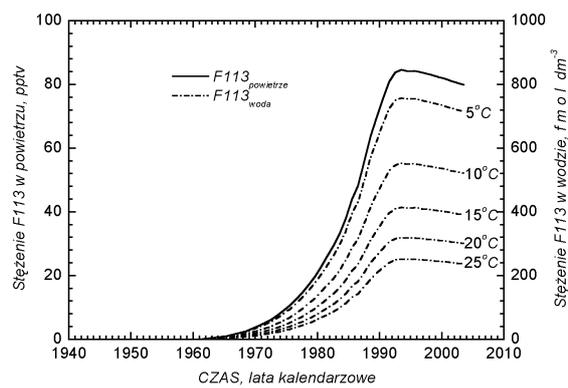
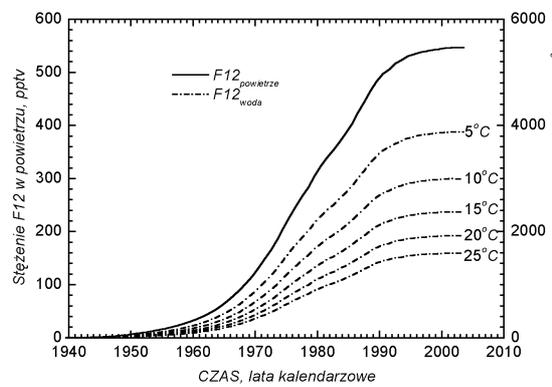
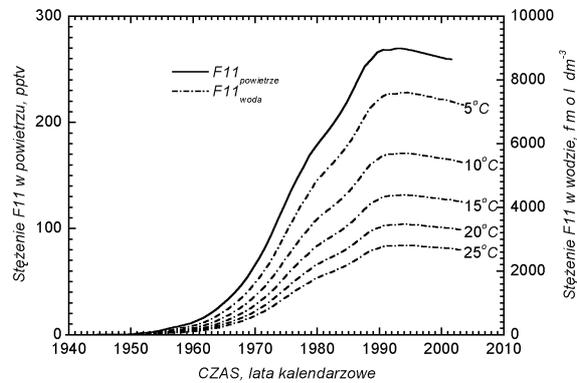
Dalsza migracja odbywa się bez ubytków, jeżeli gazy zachowują się jak znaczniki zachowawcze. Z wymienionych względów, wiek wyznaczany za pomocą tych gazów, podobnie jak dla  $^{85}\text{Kr}$ , odnosi się tylko do migracji przez strefę nasyconą, co zasadniczo różni te gazy od trytu, który jest wbudowany w cząstki wody i migruje przez strefę nienasyconą razem z infiltrującą wodą.



Rys. I.39. Równowagowe stężenie  $\text{SF}_6$  w wodzie słodkiej w temperaturze  $9\text{ }^\circ\text{C}$ , wyliczone dla różnych nadmiarów powietrza dla rejonu Krakowa (Zuber i in., 2005a).

Korzystano z krzywej zmian stężenia  $\text{SF}_6$  w atmosferze dla półkuli północnej (Maiss i Brenninkmeijer (1998); <ftp://ftp.cmdl.noaa.gov>, wrzesień 2004), z lokalną poprawką ( $\times 1,024$ ) na stężenie w atmosferze i poprawką ( $\times 0,97$ ) na wysokość obszaru zasilania GZ WP-451 (250 m n.p.m.). Dla porównania pokazano również średnie stężenia  $^3\text{H}$  w opadach w Krakowie

Funkcje wejścia omawianych gazów są reprezentowane przez rozpuszczalność równowagową obliczoną dla średniej rocznej temperatury i stężenia, z uwzględnieniem poprawki na nadmiar powietrza i na wysokość obszaru zasilania (Aneks II.2.2.6). Czas migracji dyfuzyjnej przez strefę nienasyconą jest zazwyczaj do zaniebdania w przypadkach zwierciadła wody na głębokościach mniejszych niż 10 m. Należy jednak uwzględniać pewne opóźnienie dla większych głębokości i dla drobnoziarnistych skał o dużej wilgotności (Cook i Solomon, 1995; Busenberg i Plummer, 2000). Opisy wielu prac terenowych wskazują, że datowania wód za pomocą freonów i  $\text{SF}_6$  są ograniczone do 30–40 lat, podobnie jak w przypadku metody helowo-trytowej i  $^{85}\text{Kr}$  (Weise i in., 1992b; Solomon i in., 1992; Ekwurzel i in., 1994; Oster i in., 1996; Cook i Solomon, 1997; Sheets i in., 1998; Aeschbach-Hertig i in., 1998; Zoelmann i in., 2001; Plummer i in., 2001).



Rys. I.40. Stężenia freonów w atmosferze (Walker i in., 2000; <http://cdiac.ornl.gov>, wrzesień 2003) oraz w wodzie będącej w równowadze z atmosferą dla różnej temperatury na poziomie morza

W interpretacji ilościowej dodatkowe trudności wynikają z zależności rozpuszczalności od ciśnienia, czyli od wysokości obszaru zasilania i od możliwości zanieczyszczeń antropogenicznych. Zwiększone geogeniczne stężenie SF<sub>6</sub> występuje w niektórych skałach magmowych i gorących źródłach oraz w niektórych strefach wulkanicznych (Busenberg i Plummer, 2000). Freony, zwłaszcza F-11, ulegają zazwyczaj biodegradacji w wodach beztlenowych i podczas zachodzącej redukcji siarczanów (Bockgård i in., 2004).

Najbardziej udane zastosowanie antropogenicznych gazów śladowych, podobnie jak metody helowo-trytowej i <sup>85</sup>Kr, odnoszą się do systemów płytkich wód, w których zainstalowane były otwory pozwalające na punktowe pobieranie próbek na różnych poziomach (ang. *multi-level samplers*). Znaczniki te są też stosowane do kalibracji i/lub walidacji numerycznych modeli przepływu i transportu dla wód współczesnych (np. Mattle i in., 2001; Zuber i in., 2005a).

Opracowana w Polsce metoda pozwala na pomiar SF<sub>6</sub> i trzech wymienionych freonów z jednej próbki wody o objętości ok. 2,5 dm<sup>3</sup> (Śliwka i in., 2004). Jednak według opinii wyrażonej przez Zuber i in. (2005a) freony nadają się raczej do interpretacji jakościowej. Powołując się na swoje dane, jak również dane zawarte w pracy Plummera i Busenberga (2000, tabela 15.3), wymienieni autorzy zwracają uwagę, że zdarzają się otwory zawierające wodę z dużym stężeniem trytu, ale bez mierzalnych stężeń freonów oraz odwrotnie, otwory zawierające wodę z freonami, ale bez trytu, co świadczy o możliwości wyraźnych niespójności. Opisane w literaturze udane zastosowania freonów do kalibracji modeli numerycznych opierają się zwykle na dużej liczbie pomiarów, które statystycznie dają prawidłowy obraz, ale dane z pojedynczych otworów mogą być mało reprezentatywne, podczas gdy w metodzie trytowej tego typu niepewności nie występują. Również inni autorzy wysuwają zastrzeżenia do wiarygodności datowania wód podziemnych za pomocą freonów (np., Corcho Alvarado i in., 2005).

### I.6.3. Trwałe izotopy węgla

W skali globu węgiel jest pierwiastkiem śladowym, występuje głównie w skorupie ziemskiej w postaci skał węglanowych, w atmosferze w postaci gazowej jako CO<sub>2</sub>, a w hydrosferze w postaci rozpuszczonych nieorganicznych związków węglowych (ang. *dissolved inorganic carbon, DIC*). Węgiel jest także jednym z podstawowych pierwiastków materii organicznej. W warunkach naturalnych ma dwa trwałe izotopy o masach 12 i 13, których abundancje wynoszą odpowiednio 98,89% i 1,11%. Stosunek <sup>13</sup>C do <sup>12</sup>C jest wyrażany jako względna odchyłka ( $\delta^{13}\text{C}$ ) od międzynarodowego standardu V-PDB.

Hydrogeochemia węgla w roztworach wodnych jest ważnym zagadnieniem dla datowania wód za pomocą <sup>14</sup>C (rozdz. 2.1.3 i Aneks I.3) oraz dla ewolucji związków węglanowych i powstających z nich osadów. Jest jednak zagadnieniem skomplikowa-

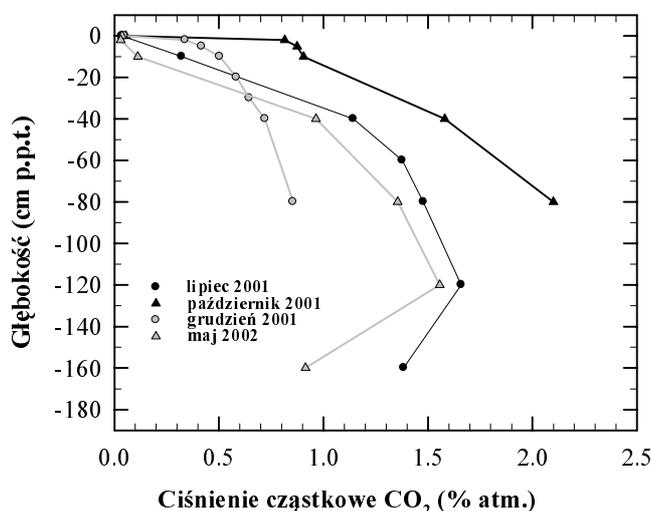
nym, wymagającym szerokich rozważań dotyczących procesów z udziałem tego pierwiastka, zarówno od strony chemicznej, jak i fizycznej. Podstawowe znaczenie dla tych procesów mają dwutlenek węgla, zarówno rozpuszczony, jak i gazowy będący w kontakcie z wodą, oraz skały węglanowe znajdujące się na drodze przepływu wody.

Dwutlenek węgla występuje w atmosferze w stężeniu ok. 360 ppm objętościowych, co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu  $10^{-3,5}$  atm. Przed erą przemysłową wartość  $\delta^{13}\text{C}$  w atmosferycznym  $\text{CO}_2$  wynosiła ok.  $-7\text{‰}$ . Istotną cechą atmosferycznego dwutlenku węgla są wahania jego stężenia. Zmiany dobowe i sezonowe są zależne od pory dnia i roku, a związane ze stanem atmosfery oraz aktywnością biologiczną na danym terenie. Zmiany te przy rozpatrywaniu dostatecznie długich okresów podlegają uśrednianiu i stają się mało istotne. Drugi typ zmian – długoterminowych, obserwowanych od XIX wieku wiąże się z sukcesywnym uwalnianiem do atmosfery antropogenicznego dwutlenku węgla, pochodzącego ze spalania paliw kopalnych (Keeling, 1958; Mook i in., 1983), które jako materiał pochodzenia organicznego charakteryzują się wartościami  $\delta^{13}\text{C}$   $-25\text{‰}$ – $-27\text{‰}$ . Powoduje to zmniejszenie wartości  $\delta^{13}\text{C}$  atmosferycznego dwutlenku węgla z równoczesnym zwiększeniem jego stężenia w atmosferze. Wielkość tego efektu oceniana jest na ok.  $-0,02 \text{‰}/\text{ppm}$  (Mook i Keeling, 1984).

Dla chemii wód podziemnych największe znaczenie ma glebowy dwutlenek węgla. Zarówno jego stężenie w powietrzu glebowym, jak i skład izotopowy węgla zależą od wielu czynników. Wśród najważniejszych można wymienić typ i stopień rozwoju szaty roślinnej, rodzaj i stopień wykształcenia gleby oraz mechanizm i intensywność procesów biodegradacji. Głównym źródłem  $\text{CO}_2$  w glebie jest proces wydzielania korzeniowego roślin oraz mikrobiologiczny rozkład martwej materii organicznej. W klimacie umiarkowanym skład izotopowy węgla w roślinach, w których fotosynteza przebiega zgodnie z cyklem Calvina (C3), wynosi  $\delta^{13}\text{C} = -26 \pm 3\text{‰}$  (Deines, 1980), a skład uwalnianego  $\text{CO}_2$  przez korzenie jest porównywalny ze składem samych roślin (Cerling i in., 1991). Również skład izotopowy dwutlenku węgla produkowanego w procesie rozkładu martwej materii organicznej zwykle jest porównywalny z jej składem. Możliwe są jednak modyfikacje wynikające z preferencji bakterii biorących udział w tym procesie.  $\text{CO}_2$  produkowany w warunkach tlenowych może być nieznacznie (o ok.  $1\text{‰}$ ) zubożony w  $^{13}\text{C}$  w stosunku do wyjściowej materii organicznej, natomiast w warunkach beztlenowych może być wzbogacony nawet o ponad  $10\text{‰}$ , co wiąże się z frakcjonowaniem izotopów węgla przez bakterie metanowe (Nakamura i in., 1990).

Dodatkowym czynnikiem kształtującym zarówno profil głębokościowy stężenia  $\text{CO}_2$  w strefie aeracji, jak i modyfikującym skład izotopowy, są procesy migracji dyfuzyjnej. Na rysunku I.41 przedstawiono profile ciśnienia cząstkowego glebowego  $\text{CO}_2$  mierzone w różnych porach roku na obszarze nieuprawianym rolniczo (łąka). Wszystkie prezentowane profile odzwierciedlają istnienie transportu dyfuzyjnego ku powierzchni gleby. Największe ciśnienie obserwuje się na głębokościach pomiędzy 80 a 120 cm p.p.t. Ciśnie-

nie CO<sub>2</sub> wykazuje typowe zmiany sezonowe w obrębie roku z wartościami minimalnymi w okresie zimowym (ok. 1% atm) i maksymalnymi we wczesnym okresie jesiennym ok. 2% atm). Lżejsze izotopowo molekuly (<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>) odznaczają się większą ruchliwością i są preferowane w warunkach transportu dyfuzyjnego, prowadząc do wzbogacenia (mniej ujemnych wartości δ<sup>13</sup>C) pozostałego w glebie CO<sub>2</sub>, jednak skład izotopowy strumienia CO<sub>2</sub> do atmosfery zgodny jest z wartością gazu uwalnianego przez rośliny (Dörr i Münnich, 1980; Gorczyca i in. 2003, patrz również dyskusja stężenia *in situ* i w strumieniu w rozdz. 1.2.2). Na rysunku I.42 przedstawiono profile głębokościowe składu izotopowego glebowego dwutlenku węgla odpowiadające ciśnieniu cząstkowemu i porom roku, jak na rysunku I.41. Zmierzona wartość δ<sup>13</sup>C w materii organicznej w profilu tego stanowiska wynosi -27‰.

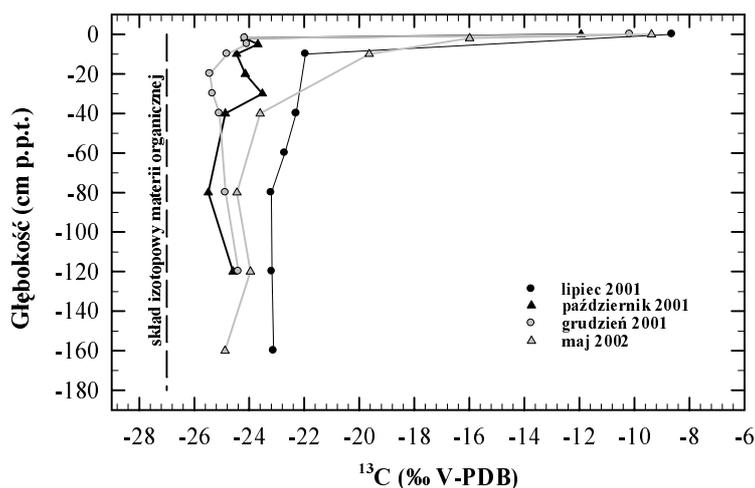


Rys. I.41. Profile głębokościowe stężenia glebowego CO<sub>2</sub> w różnych porach roku obserwowane na obszarze nieuprawianej łąki (Gorczyca, 2003).

Ciśnienie parcjalne CO<sub>2</sub> zrównuje się na powierzchni z wartościami atmosferycznymi (3–5·10<sup>-4</sup> atm)

Wody opadowe w procesie infiltracji poprzez profil glebowy rozpuszczają zawarty w nim dwutlenek węgla w ilościach proporcjonalnych do jego ciśnienia cząstkowego. Oznacza to, że stężenie rozpuszczonego CO<sub>2</sub> w wodach infiltrujących przez warstwę gleby może o całe rzędy wielkości przekraczać stężenie w wodach, które mają kontakt tylko z atmosferycznym dwutlenkiem węgla (rys. I.41). Na podstawie wyników pomiarowych zawartych w pracy Gorczycy (2003) można pokazać, że skład izotopowy całkowitego rozpuszczonego w wodzie węgla (δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>), na który składają się rozpuszczony CO<sub>2,aq</sub>, jony HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> oraz jony CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, jest sterowany przez skład izotopowy gazowego CO<sub>2</sub> w głębszych partiach gleby, zgodnie ze współczynnikami frakcjonowania izotopo-

wego. Kluczowym parametrem w tym przypadku jest ciśnienie cząstkowe  $\text{CO}_2$ . Na obszarach pokrytych słabo wykształconą szatą roślinną i/lub cienką warstwą gleby, zwłaszcza na skałach silnie spękanych, udział glebowego dwutlenku węgla może być silnie zredukowany, co prowadzi do większych wartości  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ .



Rys. I.42. Profile głębokościowe składu izotopowego węgla w glebowym  $\text{CO}_2$  w różnych porach roku na obszarze nieuprawianej łąki (Gorczyca, 2003)

Począwszy od głębokości 80 cm p.p.t., w okresie jesienno-wiosennym, wartości  $\delta^{13}\text{C}$  w przybliżeniu zawierają się w granicach  $-24\pm-25\text{‰}$ , przy czym największe wartości ( $-23\text{‰}$ ) notowane są w miesiącach letnich. Wszystkie wartości są przesunięte w kierunku dodatnim względem składu pierwotnej materii organicznej, odzwierciedlając procesy frakcjonowania izotopowego związanego z jej utlenianiem oraz ze wspomnianą migracją dyfuzyjną.

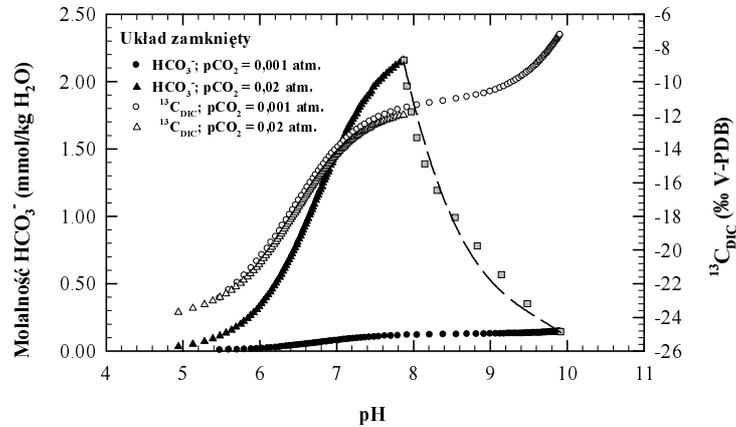
W skrajnych, teoretycznych przypadkach rozpuszczanie skał węglanowych może zachodzić w układach otwartych lub zamkniętych względem  $\text{CO}_2$ . Układ otwarty oznacza, że roztwór wodny rozpuszczający minerały pozostaje cały czas w kontakcie z nieskończoną ilością gazowego  $\text{CO}_2$ . Ilość rozpuszczonego materiału węglanowego jest zależna od ciśnienia cząstkowego  $\text{CO}_2$ , a skład izotopowy DIC jest zależny zarówno od ciśnienia cząstkowego  $\text{CO}_2$  i jego składu izotopowego poprzez współczynniki frakcjonowania izotopowego pomiędzy poszczególnymi rodzajami molekuł węglanowych. W układzie zamkniętym woda ulega najpierw nasyceniu dwutlenkiem węgla, po czym rozpuszczanie minerałów węglanowych zachodzi w pełnej izolacji od gazowego  $\text{CO}_2$ . W praktyce obydwa te scenariusze w swej teoretycznej postaci są rzadko realizowane. Najczęściej rozpuszczanie węglanów zachodzi w warunkach pośrednich, chociaż nierzadko silnie przesuniętych w stronę

układu otwartego lub zamkniętego. W warunkach pełnej dostępności materiału węglanowego (układ otwarty względem materiału węglanowego) jego rozpuszczanie zachodzi do momentu nasycenia roztworu wodnego względem danego minerału.

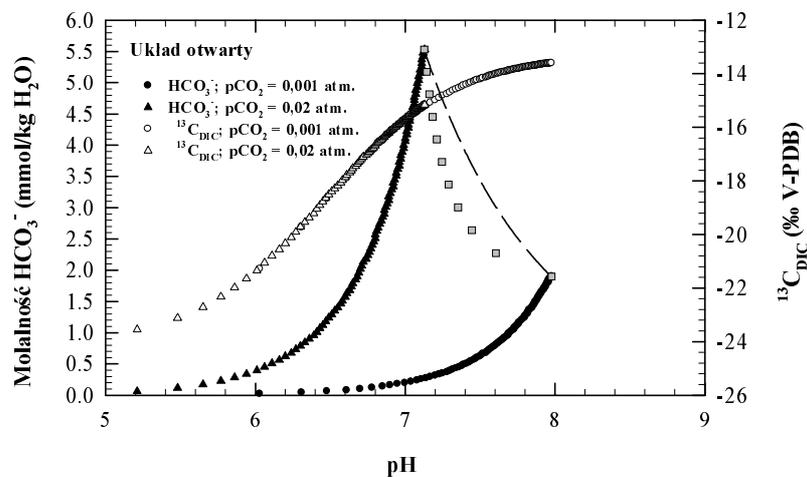
Nawet w najprostszym przypadku roztworu  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  obliczenia zmierzające do wyznaczenia stężeń poszczególnych cząsteczek z węglem i pH wody są żmudne, wymagając zastosowania metod iteracyjnych. Dlatego powszechnie stosuje się programy komputerowe, z których godny polecenia jest PHREEQC-2 (Parkhurst i Appelo, 1999; [http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/)). Program ten jest szczególnie przydatny do obliczeń chemicznych umożliwiających, oprócz wielu innych zastosowań, modelowanie odwrotne oraz analizę ilościową transportu masy w procesach rozpuszczania i strącania. Niestety ma on poważne ograniczenia ze względu na obliczenia izotopowe w odniesieniu do węgla  $^{14}\text{C}$ . Program ten realizuje w zasadzie model tłokowy z poprawką Pearsona (I.3), rozszerzony o analizę transportu masy pomiędzy roztworem a skałą. Na stronie <http://www.xs4all.nl/~appt/exmpls/index.html> dostępne są oparte na modelu Rayleigha nieliczne rozszerzenia ewolucji składu izotopowego węgla  $^{13}\text{C}$  w procesach rozpuszczania i strącania  $\text{CaCO}_3$ . Większe możliwości interpretacyjne stwarza program NETPATH (Plummer i in., 1994; <http://water.usgs.gov/software/netpath.html>). Pozwala on na zastosowanie różnych modeli określania początkowej aktywności  $^{14}\text{C}$ , uwzględniając skład izotopowy fazy gazowej i procesy wymiany izotopowej węgla z dowolnymi minerałami fazy stałej o znanych składach izotopowych.

W warunkach równowagi izotopowej składy izotopowe węgla poszczególnych rodzajów molekuł węglowych w roztworze wodnym są ze sobą ściśle powiązane równowagowymi współczynnikami frakcjonowania izotopowego, zależnymi od temperatury (Mook, 2000). Skład izotopowy całkowitego, rozpuszczonego w roztworze węgla nieorganicznego (DIC) jest średnią składu poszczególnych cząsteczek, ważoną ich stężeniami.

Na rysunkach I.43 i I.44 przedstawiono ewolucję wybranych parametrów chemicznych i składu izotopowego  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  w trakcie rozpuszczania węglanu wapnia w układzie zamkniętym i otwartym. Zilustrowane na tych rysunkach przegięcia krzywych wynikają ze zróżnicowanego udziału poszczególnych cząsteczek z węglem w całkowitej mineralizacji węglanowej roztworu. W razie małego pH dominuje forma  $\text{CO}_{2\text{aq}}$ , która ze względu na ujemną wartość wzbogacenia izotopowego względem fazy gazowej determinuje bardzo małe wartości  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ . Wody tego typu można spotkać w utworach krystalicznych, o bardzo małej zawartości minerałów węglanowych i w przypadku ograniczonego zakresu analizy chemicznej łatwo pomylić je z wodami, w których stosunkowo niewielkie stężenia węgla wynikają z utleniania materii organicznej (np. lignitu) zalegającej na większych głębokościach. W obydwóch przypadkach występują małe wartości  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , chociaż  $^{14}\text{C}$  pochodzi z rozkładu materii organicznej. W zależności od wieku materia organiczna może zawierać  $^{14}\text{C}$  lub być pozbawiona tego radioizotopu.



Rys. I.43. Zależność między stężeniem jonów  $\text{HCO}_3^-$ , pH oraz składem izotopowym DIC w trakcie rozpuszczania  $\text{CaCO}_3$  w układzie zamkniętym, przy różnych wyjściowych ciśnieniach cząstkowych  $\text{CO}_2$  w temperaturze  $8^\circ\text{C}$ . Linia przerywaną zaznaczono wartości stężenia jonów  $\text{HCO}_3^-$  oraz pH w stanach nasycenia roztworu o pośrednich ciśnieniach  $\text{CO}_2$ . Symbole kwadratowe ilustrują w układzie  $\text{HCO}_3^-$ -pH efekt mieszania w różnych proporcjach, w układzie zamkniętym nasyconych roztworów  $\text{CaCO}_3$  formowanych dla  $p\text{CO}_2$  równym 0,001 oraz 0,02 atm. Założono  $\delta^{13}\text{C} = -23\text{‰}$  fazy gazowej oraz  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} = +1\text{‰}$



Rys. I.44. Zależność między stężeniem jonów  $\text{HCO}_3^-$ , pH oraz składem izotopowym DIC w trakcie rozpuszczania  $\text{CaCO}_3$  w układzie otwartym przy różnych ciśnieniach cząstkowych  $\text{CO}_2$  w temperaturze  $8^\circ\text{C}$ . Linia przerywaną zaznaczono wartości stężenia jonów  $\text{HCO}_3^-$  oraz pH w stanach nasycenia roztworu o pośrednich ciśnieniach  $\text{CO}_2$ . Symbole kwadratowe ilustrują w układzie  $\text{HCO}_3^-$ -pH efekt mieszania w różnych proporcjach, w układzie zamkniętym nasyconych roztworów  $\text{CaCO}_3$  formowanych przy ciśnieniach  $p\text{CO}_2$  równych 0,001 oraz 0,02 atm (wartości  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  w częściach swojego przebiegu się pokrywają). W obliczeniach założono  $\delta^{13}\text{C} = -23\text{‰}$  w fazy gazowej oraz  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} = +1\text{‰}$

W miarę rozpuszczania węglanów zwiększa się pH i dominujący w układzie staje się jon  $\text{HCO}_3^-$ , którego skład izotopowy jest o ok. 10‰ większy niż gazowego  $\text{CO}_2$ . Dla roztworu formowanego w układzie zamkniętym, o  $p\text{CO}_2 = 0,001$  atm w stanie nasycenia, pH jest już tak duże, że ok. 30% całkowitego rozpuszczonego węgla występuje w formie jonów  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ogólnie, układy zamknięte o niskich ciśnieniach  $\text{CO}_2$  odznaczają się dużym pH przy niewielkich stężeniach jonów  $\text{HCO}_3^-$  (a także  $\text{Ca}^{2+}$ ). Równocześnie  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  osiąga wartości do ok.  $-7\%$ , co stanowi odzwierciedlenie proporcji udziału węgla w roztworze pochodzącego z fazy gazowej i rozpuszczanej skały. Wraz ze wzrostem wyjściowego ciśnienia cząstkowego  $\text{CO}_2$ , pH w stanie nasycenia maleje, stężenie jonów  $\text{HCO}_3^-$  zwiększa się, natomiast  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  maleje do ok.  $-12\%$  przy  $p\text{CO}_2 \approx 0,02$  atm. W układzie otwartym tendencje zmienności głównych parametrów chemicznych i  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  są podobne. Niemniej jednak warto podkreślić, że mineralizacja węglanowa roztworów jest dużo większa, a  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  w stanach nasycenia znacząco mniejsze w porównaniu z układami zamkniętymi. W układach zamkniętych trajektorie zmienności  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  w trakcie rozpuszczania węglanów pokrywają się, jak wynika z rysunku I.43.

Mieszanie się wód jest zjawiskiem powszechnie występującym, zwłaszcza w miejscach drenażu lub poboru wód podziemnych. Na rysunkach I.43 i I.44 kwadratami zaznaczono pH i stężenie jonów  $\text{HCO}_3^-$  w wodach będących mieszaniną wód składowych nasyconych względem  $\text{CaCO}_3$ , a linie przerywane wyznaczają stany nasycenia zmieszanych wód. Z zamieszczonych rysunków wynika, że dla systemów otwartych w przeważającej większości przypadków, tuż po zmieszaniu, powstające wody są nienasycone i rozpuszczają skały węglanowe. Natomiast wody powstające w wyniku zmieszania w układach zamkniętych o niskim ciśnieniu cząstkowym  $\text{CO}_2$ , wykazują nieznaczny stan przesylenia, czyli powinny wytrącać się niewielkie ilości węglanów. Szczegółowe obliczenia w temperaturze  $8^\circ\text{C}$  wskazują, że proces rozpuszczania dodatkowej ilości węglanów lub ich wytrącania w warunkach równowagi izotopowej odpowiednio zwiększa lub zmniejsza  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , najwięcej o  $0,5\%$ . Taka modyfikacja  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  nie wnosi zatem istotnych zmian w interpretacji stężenia węgla  $^{14}\text{C}$ .

Skład izotopowy węgla  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  rozpuszczonych w wodzie węglanów może ulegać znaczącym zmianom we wszystkich sytuacjach, w których roztwór wchodzi w kontakt ze swobodną atmosferą. Wskutek różnicy pomiędzy cząstkowym ciśnieniem  $\text{CO}_2$  w atmosferze a ciśnieniem w roztworze następuje wówczas gwałtowne odgazowanie dwutlenku węgla. Proces ten, preferujący przechodzenie lekkich cząsteczek do fazy gazowej, może powodować zwiększenie  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  pozostałego w roztworze węgla nawet o ponad  $2\%$  (Duliński i Róžański, 1990). Przesunięcie tego rzędu dla  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  w modelu tłokowym z poprawką Pearsona generuje różnicę w szacowanym wieku wody około 1,5–2 tys. lat. Identyfikacja roztworu odgazowanego wymaga wprawy

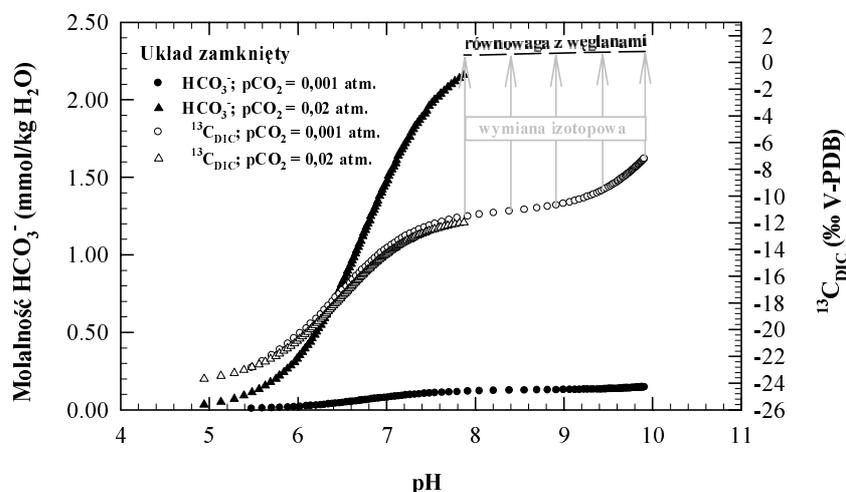
i znajomości niektórych parametrów fizykochemicznych. Podczas odgazowania zwiększa się pH roztworu oraz wskaźnik nasycenia względem  $\text{CaCO}_3$ . Po zastosowaniu prostych modeli destylacji Rayleigha można dokonać oszacowania pierwotnego składu izotopowego roztworu w stanie nasycenia (Leśniak, 1985). Jednak postępowanie takie jest w pełni uzasadnione tylko dla układów otwartych względem gazowego  $\text{CO}_2$  i przy dostępności skał węglanowych na drodze przepływu wód, gwarantujących osiągnięcie stanu nasycenia. W pozostałych przypadkach należy liczyć się z poważnym ryzykiem zaniżenia szacowanego efektu izotopowego, co wynika z tego, że roztwór poddany odgazowaniu może być nienasycony względem węglanów.

Węgiel rozpuszczony w wodach podziemnych, przepływających przez utwory zawierające minerały węglanowe, podlega procesowi wymiany izotopowej. Ze względu na skład chemiczny izotopowy jest to reakcja dwukierunkowa, zachodząca pomiędzy roztworem i skałą na każdym etapie ewolucji roztworu węglanowego. Jej znaczenie w modyfikacji składu izotopowego rozpuszczonych węglanów zależy od wzajemnej proporcji wymienianych strumieni węgla. W roztworach nienasyconych dominuje proces rozpuszczania fazy stałej. Oznacza to, że praktycznie mamy do czynienia ze strumieniem węgla „ze skały do roztworu”. Im bliżej stanu nasycenia, tym większego znaczenia nabiera strumień „z roztworu do skały”. W warunkach nasycenia obydwa strumienie są sobie równe, a proces wymiany izotopowej przebiega najbardziej efektywnie. Ponieważ skład izotopowy  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$  skał węglanowych pochodzenia morskiego zawiera się najczęściej w przedziale od  $-1$  do  $+2\%$  (Degens, 1967), oznacza to, że wymiana izotopowa powoduje zwiększenie wartości  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  w roztworze. Równocześnie następuje „rozcieńczenie” węgla  $^{14}\text{C}$ , gdyż ze względu na wiek skał węglanowych są one praktycznie pozbawione tego izotopu.

Na rysunku I.45 przedstawiono schematycznie proces wymiany izotopowej w układach zamkniętych, odpowiadających warunkom formowania się roztworów pokazanym na rysunku I.43. W trakcie wymiany izotopowej, ze względu na równość strumieni węgla, skład chemiczny roztworu nie powinien ulegać większym zmianom. Skład izotopowy ulega natomiast przesunięciu w stronę bardziej dodatnich wartości. W skrajnym przypadku kontaktu roztworu z nieograniczonym rezerwuarem węglanów stałych o wartości  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} = +1\%$ , maksymalna wartość  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  w roztworze może osiągać wartości dochodzące do  $+0,8\%$ . Proces wymiany izotopowej ma istotny wpływ na skład izotopowy węgla w roztworze tylko w układach zamkniętych. W układach otwartych faza gazowa w pełni kontroluje skład izotopowy wszystkich cząsteczek zawierających węgiel w roztworze.

W specyficznych warunkach  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  w roztworach wodnych mogą osiągać bardzo duże wartości. W wodach Soli, Rabki, Poręby, Rymanowa wartości  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  zawierają się w przedziale od  $+16,2$  do  $+28\%$  (Lis i Hałas, 1980; Leśniak, 1998). Są one rezultatem bakteryjnego rozkładu materii organicznej (metanogenezy), którego produktami są metan i dwutlenek węgla, formujący jony  $\text{HCO}_3^-$  w środowisku wodnym. W reak-

cyjach tego typu występuje silne i zmienne zróżnicowanie izotopowe pomiędzy produkowanym metanem i dwutlenkiem węgla. Zależy ono m.in. od temperatury, składu izotopowego substratów i ich ewolucji na poszczególnych etapach reakcji oraz rodzaju biochemicznych reakcji pośrednich. Zróżnicowanie to może dochodzić do 60–70‰ (Krzycki i in., 1987; Paull i in., 2000; Nüsslein i in., 2003), przy czym skład dwutlenku węgla jest silnie przesunięty w stronę dodatnich wartości, co przejawia się w mierzonych składach izotopowych DIC. Jeżeli proces metanogenezy dotyczy starej materii organicznej, to uwalniany do roztworów wodnych węgiel jest pozbawiony izotopu  $^{14}\text{C}$ , powodując pozorne postarzenie wieku wody.



Rys. I.45. Ewolucja składu izotopowego rozpuszczonych węglanów w roztworach nasyconych wskutek wymiany izotopowej ze skałami węglanowymi pochodzenia morskiego.

Krzywa równowagi z węglanami oznacza skład izotopowy DIC w roztworze będącym w kontakcie z nieograniczonym rezerwuarem skał węglanowych o wartości  $\delta^{13}\text{C} = +1\text{‰}$

Niekiedy mają miejsce nietypowe sytuacje, jak na przykład w przypadku wód w sedimentach holocenijskich na Żuławach (rozd. 2.1.3). Obecność zwiększonych stężeń metanu w tych wodach przejawia się obfitym wydzielaniem się gazu, co jest widoczne na zwierciadle wody w otworach. W rozpuszczonych węglanach stwierdzono  $^{14}\text{C}$  w przedziale od 30 do 50 pmc dla wartości  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  od +2 do +7‰. W tym przypadku wartości  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  odzwierciedlają proces metanogenezy, ale z uwagi na młody wiek materii organicznej uwalniany węgiel zawiera znaczne ilości  $^{14}\text{C}$ , prowadząc do sprzecznego rezultatu z wiekiem glacialnym ascendującej wody wydedukowanym z wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ .

W datowaniu wód za pomocą węgla  $^{14}\text{C}$  niezwykle ważną, a niestety zwykle pomijaną kwestią, jest problem innych niż obecnie wartości i zmian zarówno ciśnienia cząstkowego  $\text{CO}_2$  w glebie, jak i jego składu izotopowego w późnym plejstocenie.

Zmiany te wynikały bezpośrednio z fluktuacji warunków klimatycznych, które decydują o rodzaju i stopniu rozwoju szaty roślinnej na danym terenie i musiały mieć wpływ na początkowy skład izotopowy węgla w strefie nienasyconej. Rezultaty badań nielicznych autorów wskazują, że skład izotopowy węgla w glebowym CO<sub>2</sub> jest liniowo skorelowany z odwrotnością jego stężenia (Dudziak i Hałas, 1996; Hałas i Dudziak, 1989; Cerling i in., 1991; Rightmire, 1978). Fakt ten wykorzystali Kemp i in. (2000) w wyznaczeniu wieku <sup>14</sup>C wód w dużym systemie trzeciorzędowych piasków w Belgii, przy czym zawartość CO<sub>2</sub> w atmosferze i jego skład izotopowy dla wód zasilanych w okresie glacialnym były wzięte z analiz rdzeni lodowcowych w strefach biegunowych. Uwzględnienie rezultatów modelowania w stosunku do węgla <sup>14</sup>C pozwoliło na skorygowanie wieku <sup>14</sup>C wód. Według cytowanych autorów, dla wód poniżej 15 tys. lat poprawka nie była zbyt istotna. Natomiast dla wód datowanych bez poprawki na 25–45 tys. lat, jej zastosowanie dało wiek w granicach 25–30 tys. lat. Jednak cytowani autorzy nie podali zawartości węglanów w badanych piaskach, które mogły opóźnić migrację <sup>14</sup>C według hipotezy przedstawionej w Aneksie I.3.

#### I.6.4. Izotopy azotu

Azot występuje w przyrodzie w postaci dwóch izotopów trwałych: <sup>14</sup>N (99,63%) i <sup>15</sup>N (0,37%), ze stosunkiem <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N wynoszącym 1/272 (Junk i Svec, 1958). Skład izotopowy azotu w jego związkach wyraża się poprzez odchylenie w promilach względem składu izotopowego azotu atmosferycznego, stosując ogólnie przyjętą definicję wielkości δ:

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = \left[ \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_m}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{AIR}}} - 1 \right] \cdot 1000, \quad (\text{I.13})$$

gdzie (<sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N)<sub>m</sub> – mierzony stosunek izotopów azotu w badanej próbce, a (<sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N)<sub>AIR</sub> reprezentuje skład izotopowy azotu w atmosferze, będący międzynarodowo akceptowanym standardem w tego typu pomiarach.

Większość ziemskich materiałów zawierających azot charakteryzuje się wartościami δ<sup>15</sup>N w przedziale od –20‰ do +30‰. Skrajne wartości δ<sup>15</sup>N zarejestrowane w materiałach pochodzenia ziemskiego wynoszą odpowiednio –42‰ i +102‰ (Böhlke i in., 1993). Zróżnicowanie izotopowe związków azotu może być wynikiem:

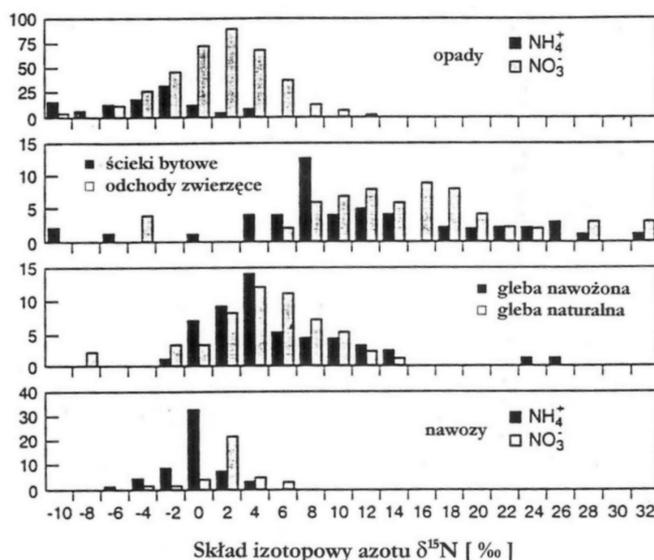
(a) frakcjonowania równowagowego, związanego z odwracalnymi reakcjami wymiany izotopowej między dwiema substancjami lub fazami tej samej substancji zawierającymi azot,

(b) frakcjonowania kinetycznego związanego z reakcjami chemicznymi lub procesami zachodzącymi w razie braku równowagi termodynamicznej.

W przypadku metabolicznych transformacji związków azotu frakcjonowanie kinetyczne odgrywa większą rolę niż frakcjonowanie równowagowe. Współczynniki frakcjonowania kinetycznego wykazują dużą zmienność i zależą od szybkości reakcji,

stężenia substratów i produktów reakcji chemicznych, czynników środowiskowych i gatunków mikroorganizmów zaangażowanych w transformacje związków azotu (Hübner, 1986; Heaton, 1986; Kendall, 1998, Różański i Żurek, 2001). Lżejsze molekuly izotopowe reagują szybciej, dając produkt reakcji o niższym stosunku izotopowym  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  niż ten charakteryzujący substraty. Na przykład, przy utlenianiu soli amonowych i amoniaku do azotanów w glebie z udziałem bakterii, produkowany azotan jest izotopowo lżejszy niż pozostały w glebie amoniak. W procesach równowagowych produkty reakcji mogą być cięższe lub lżejsze od substratów.

Izotopy azotu znalazły zastosowanie w hydrogeologii przede wszystkim do identyfikacji ognisk zanieczyszczeń wód podziemnych związkami azotu, zwłaszcza azotanami (Kendall i Aravena, 2000). Azotany w wodach podziemnych stanowią coraz większe zagrożenie dla jakości ujmowanych wód podziemnych (Foster i in., 1986, Spalding i Exner, 1991; Górski, 1996). Narastające stężenia azotanów obserwowane są w studniach i ujęciach ujmujących wody pierwszego poziomu wodonośnego o swobodnym zwierciadle, zwłaszcza w skałach krasowych i szczelinowatych.

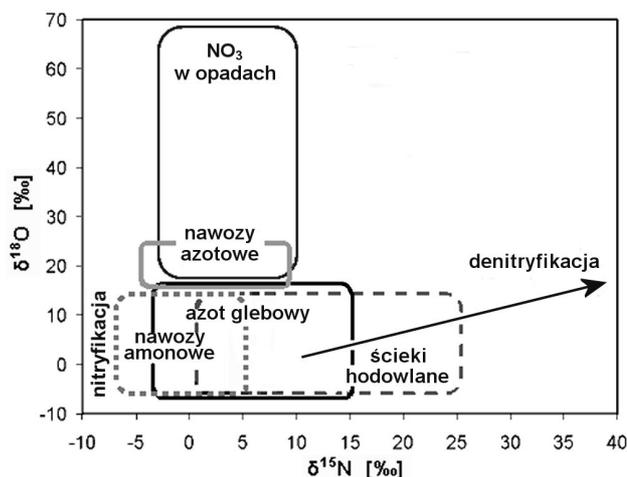


Rys. I.46. Histogramy (w %) zmienności składu izotopowego azotu ( $\delta^{15}\text{N}$ ) dla głównych źródeł zanieczyszczenia wód podziemnych związkami azotu (wg Kendall i Aravena, 2000)

Wykorzystanie analizy składu izotopowego azotu w wodach podziemnych jest możliwe w przypadku różnicowania składów potencjalnych źródeł. Na rysunku I.46 pokazano przykładowe rozkłady  $\delta^{15}\text{N}$ , charakterystyczne dla głównych ognisk zanieczyszczenia wód podziemnych związkami azotu (nawozy, ścieki bytowe, ścieki hodowlane), dla dwóch podstawowych form występowania (jon amonowy  $\text{NH}_4^+$  oraz

azotan  $\text{NO}_3^-$ ). Dla porównania, na rysunku podano również zakres zmienności  $\delta^{15}\text{N}$  w opadach i w glebach. Ze względu na znaczny rozrzut wartości  $\delta^{15}\text{N}$  w ramach poszczególnych typów źródeł azotu oraz częściowe pokrywanie się zakresów zmienności  $\delta^{15}\text{N}$ , nie zawsze jest możliwa jednoznaczna identyfikacja ogniska zanieczyszczeń według pomiarów składu izotopowego azotu.

W przypadku zanieczyszczenia wód podziemnych azotanami pomocny w identyfikacji źródeł zanieczyszczeń okazał się równoczesny pomiar składu izotopowego azotu ( $\delta^{15}\text{N}$ ) i tlenu ( $\delta^{18}\text{O}$ ) w azotanach (Amberger i Schmidt, 1987; Voerkelius i Schmidt, 1990; Böttcher i in., 1990; Wassenaar, 1995; Aravena i Robertson, 1998). Jak widać z rysunku I.47, jednoczesny pomiar  $\delta^{15}\text{N}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  azotanów znacznie poprawia możliwości identyfikacji źródeł azotu. Możliwe jest np. odróżnienie  $\text{NO}_3$  pochodzącego z nawozów azotowych od azotu, pochodzącego z glebowej materii organicznej, lub też ze ścieków i nawozów naturalnych.



Rys. I.47. Zakres zmienności składu izotopowego azotu i tlenu ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) w azotanach pochodzących z różnych źródeł oraz w procesach nitryfikacji i denitryfikacji zachodzących w glebie, w wodach powierzchniowych i podziemnych (Kendall, 1998)

Badania składu izotopowego azotanów rozpuszczonych w wodach prowadzi się na świecie w ograniczonym zakresie. Ograniczenie to wynika przede wszystkim ze skomplikowanej procedury przygotowania próbek do pomiaru składu izotopowego i wynikających stąd znacznych kosztów tego typu analizy. Duże nadzieje wiąże się z wprowadzeniem nowej metody przygotowania próbek opartej na specjalnych szczepach bakteryjnych (Sigman i in., 2001; Casciotti i in., 2002). Metoda ta pozwala również na znaczne zmniejszenie objętości próbek wody. W Polsce po raz pierwszy wykorzystano skład izotopowy tlenu i azotu w azotanach do badania pochodzenia

azotanów w wodach podziemnych zbiornika GZWP-333, Opole-Zawadzkie (Chmura i in., 2003).

### I.6.5. Izotopy siarki

Siarka występuje w środowisku w różnych związkach gazowych, ciekłych i stałych. Ma cztery izotopy trwałe:  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  oraz  $^{36}\text{S}$ , występujące we względnych stężeniach równych odpowiednio 95,02, 0,75, 4,21 i 0,02 (MacNamara i Thode, 1950). Przedmiotem pomiaru jest zwykle stosunek  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ . Wyrażany jest on poprzez wielkość  $\delta$ :

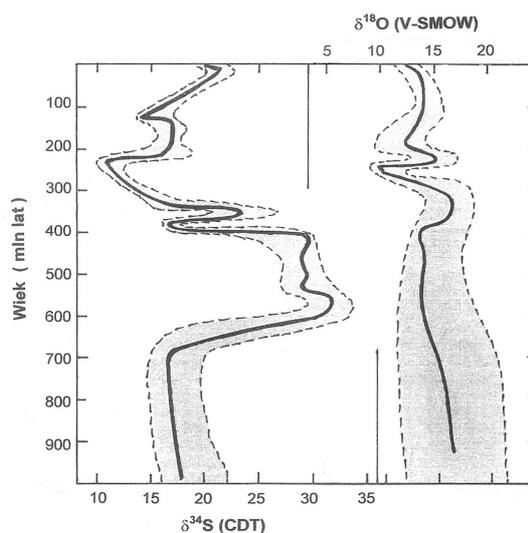
$$\delta^{34}\text{S} = \left[ \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{próbki}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{CDT}}} - 1 \right] \cdot 1000, \quad (\text{I.14})$$

gdzie wielkość  $\delta^{34}\text{S}$  jest względnym odchyleniem mierzonego stosunku stężeń głównych izotopów siarki w próbce względem tego stosunku mierzonego we wzorcu CDT (skrót od *Canyon Diablo Troilite*). Ze względu na brak wystarczającej homogeniczności wzorca CDT i fakt, iż jest on trudno dostępny, zaproponowano nową skalę pomiarową (V-CDT), na której wzorzec IAEA S-1 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), przechowywany w Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej w Wiedniu, ma ściśle zdefiniowaną wartość  $\delta^{34}\text{S} = -0,30\text{‰}$  względem V-CDT. Używane są również wzorce IAEA S-2 i S-3, których wartości  $\delta^{34}\text{S}$  wynoszą odpowiednio  $+22,7\text{‰}$  i  $-32,3\text{‰}$  (IAEA, 2004). W przypadku badania składu izotopowego siarczanów wygodnie jest posługiwać się wzorcami siarczanowymi IAEA SO-5 i SO-6 oraz NBS-127, których wartości  $\delta^{34}\text{S}$  wynoszą odpowiednio  $+0,5\text{‰}$ ,  $-34,1\text{‰}$  i  $+20,3\text{‰}$  (IAEA, 2004).

Pierwotna siarka zawarta w materii międzyplanetarnej, z której uformowała się Ziemia, jest izotopowo homogeniczna i ma wartość  $\delta^{34}\text{S}$  bliską zeru w przyjętej skali. Takie wartości obserwowane są w siarce meteorytów. Również siarka w płaszczu Ziemi ma podobny skład izotopowy, gdyż w wysokich temperaturach występujących w płaszczu nie następuje frakcjonowanie. Natomiast w skorupie ziemskiej zachodzi silne frakcjonowanie izotopów pomiędzy siarką siarczkową a siarczanową. Z tego powodu siarka pochodzenia skorupowego odznacza się dużą rozpiętością wartości  $\delta^{34}\text{S}$ , od ok.  $-40\text{‰}$  do  $+40\text{‰}$  (Krouse i Grinienko, 1991; Krouse i Mayer, 2000). Jednak w danym rejonie skład izotopowy siarki ma zwykle znacznie węższe zakresy.

Ważnym źródłem siarki w skorupie ziemskiej są siarczany ewaporatów morskich, których  $\delta^{34}\text{S}$  wykazuje charakterystyczną ewolucję w czasie geologicznym (rysunek I.48). Pierwotne solanki, z których wykrystalizowały ewaporaty miały wartość  $\delta^{34}\text{S}$  o  $1,65\text{‰}$  mniejszą (Claypool i in., 1980). Przy rozpuszczaniu (ługowaniu) skał ewaporatowych nie zachodzi frakcjonowanie izotopów i wartość  $\delta^{34}\text{S}$  w jonie  $\text{SO}_4^{2-}$  jest taka sama jak w ługowanym ewaporacie. Ze wskazówki tej należy korzystać przy rozstrzygnięciu czy solanka

jest reliktem transgresji morskiej, czy też pochodzi z ługowania ewaporatów. Jak wynika z rysunku I.48, można wykluczyć takie pochodzenie, jeżeli w jonie siarczanowym wartość  $\delta^{34}\text{S}$  wynosi poniżej  $+10\text{‰}$ . Wartość  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  współczesnej wody morskiej wynosi  $+21\text{‰}$ , a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = +9,5\text{‰}$  względem skali V-SMOW.



Rys. I.48. Długookresowe zmiany  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  siarczanów ewaporatów morskich (Clark i Fritz, 1997)

Charakterystyczny skład izotopowy siarki mają paliwa kopalne. Siarka ta podczas spalania paliw dostaje się do atmosfery, a później wraz z opadami atmosferycznymi do hydrosfery. Wartość  $\delta^{34}\text{S}$  w powstałym podczas spalania  $\text{SO}_2$ , który następnie utlenia się do  $\text{SO}_4^{2-}$ , wynosi najczęściej nieco powyżej zera, gdyż takie są średnie wartości  $\delta^{34}\text{S}$  w paliwach. Średnią wartość  $\delta^{34}\text{S} = +4\text{‰}$  w siarczanie atmosferycznym na terenie Polski stwierdzili Trembaczowski i Hałas (1983; zob. także Trembaczowski, 1991 oraz Krouse i Grinienko, 1991). Siarczan w opadach atmosferycznych na świecie charakteryzuje się wartościami  $\delta^{34}\text{S}$  od  $-2,5\text{‰}$  do  $+10\text{‰}$ , poza wybrzeżami, gdzie występuje wpływ rozpylonego siarczanu morskiego oraz poza prowincją Alberta w zachodniej Kanadzie, gdzie prowadzona jest utylizacja siarkowodoru z gazu ziemnego (Mayer i in., 1995). Podobny zakres wartości  $\delta^{34}\text{S}$  ma siarka w biosferze, co czyni ją izotopowo nieodróżnialną od siarki „atmosferycznej”.

Siarczki rozproszone w skałach węglanowych wykazują zwykle niewielką rozpiętość wartości  $\delta^{34}\text{S}$ . Ich utlenianie przez wody infiltracyjne jest głównym źródłem siarki siarczanowej w wodach gruntowych Wyżyny Lubelskiej, które charakteryzują się małymi wartościami  $\delta^{34}\text{S}$ , od  $-28\text{‰}$  do  $+4,5\text{‰}$  (tab. I.3).

Siarka w wodach podziemnych występuje głównie w postaci jonu siarczanowego ( $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{HSO}_4^-$ ) oraz rozpuszczalnego siarkowodoru ( $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{HS}^-$ ). Badania izotopowe

związków siarki w wodach są przydatne do określania ich pochodzenia w przypadkach wątpliwości odnośnie do udziału różnych źródeł, zwłaszcza w płytkich poziomach wodonośnych. W przypadku siarczanów pomocna jest również analiza składu izotopowego tlenu w  $\text{SO}_4^{2-}$  i w  $\text{H}_2\text{O}$  (Clark i Fritz, 1997; Krouse i Mayer, 2000).

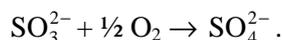
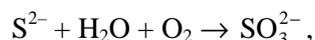
### Identyfikacja źródeł rozpuszczonych siarczanów

Analiza składu izotopowego siarczanów ( $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  w  $\text{SO}_4^{2-}$ ) jest pomocna w identyfikacji pochodzenia siarki w wodach podziemnych o różnym typie lub pochodzeniu mineralizacji wody (np. Sołtyk i Walendziak, 1996). W przypadku izotopów siarki zwykle wystarcza zbadanie tylko jednej formy siarki rozpuszczonej ( $\text{SO}_4^{2-}$  lub  $\text{H}_2\text{S}$ ), jeśli stężenie drugiego składnika jest niewielkie w porównaniu ze stężeniem składnika głównego. Jednak postępowanie podczas pobierania próbek musi być ostrożne, ponieważ wody niskotemperaturowe mają często silnie zróżnicowaną izotopowo siarkę siarczanową i siarczkową. Utlenienie się małej domieszki  $\text{H}_2\text{S}$  do jonu  $\text{SO}_4^{2-}$  przed jego wytrąceniem może spowodować wyraźne przesunięcie  $\delta^{34}\text{S}$  w wytrąconym osadzie  $\text{BaSO}_4$  w stronę wartości bardziej ujemnych. Jon siarczanowy powstały z utlenienia siarki siarczkowej może mieć również odmienny skład izotopowy tlenu i jego domieszka może zakłócić analizę  $\delta^{18}\text{O}$  tlenu siarczanowego.

Tabela I.3. Zmienność wartości  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  siarczanów w wodach źródeł Wyżyny Lubelskiej i Roztocza (Trembaczowski i Świeca, 2002)

Region	Zakres zmian $\delta^{34}\text{S}$	Zakres zmian $\delta^{18}\text{O}$
Płaskowyż Nałęczowski	-27,73‰ do -6,00‰	-2,47‰ do +5,00‰
Pagóry Chełmskie	-4,22‰ do +1,85‰	-0,73‰ do +4,74‰
Roztocze Gorajskie	-10,57‰ do +4,54‰	+1,35‰ do +5,08‰
Roztocze Rawskie	-8,92‰ do +1,84‰	-0,73‰ do +4,85‰
Roztocze Tomaszowskie	-12,30‰ do -1,18‰	-1,67‰ do +4,68‰

W płytkich wodach podziemnych, zawierających rozpuszczony tlen, zachodzi utlenianie siarczków zawartych w skale wodonośnej w postaci rozproszonej, a  $\text{SO}_4^{2-}$  tworzy się w wyniku następujących reakcji (Lloyd, 1968):



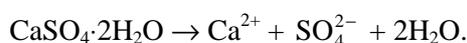
Pierwsza z tych reakcji zachodzi szybko, druga natomiast jest znacznie przyspieszana w obecności katalizatorów, którymi są jony Fe, Co, Ni i Cu. Uformowany jon  $\text{SO}_4^{2-}$  ma wartości delt pomiędzy składem izotopowym tlenu ( $\delta^{18}\text{O}(\text{O}_2)$ ) a składem izotopowym wody  $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ . Ponieważ atmosferyczny  $\text{O}_2$  ma wartość  $\delta^{18}\text{O} = +23,5\text{‰}$ ,

a płytkie wody podziemne na obszarze Polski mają  $\delta^{18}\text{O} \approx -10\%$ , oczekiwana wartość  $\delta^{18}\text{O}$  dla jonu siarczanowego, pochodzącego z rozpuszczania siarczków, wyniesie:

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{1}{4} (-10\%) + \frac{3}{4} (23,5\%) = 15\% .$$

Obserwowane wartości  $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$  są jednak mniejsze i mieszczą się w przedziale od  $-8\%$  do  $+5\%$ , co wynika ze stwierdzonego przez Lloyda (1968) frakcjonowania izotopowego tlenu w reakcjach utleniania oraz mniejszego udziału wolnego tlenu w procesie utleniania.

Ważnym źródłem siarczanów w wodach podziemnych na obszarach występowania osadów morskich jest rozpuszczanie gipsu lub jego bezwodnej formy anhydrytu:



Siarczany w młodych solankach, pochodzących z rozpuszczania morskich ewaporatów różnego wieku geologicznego mają często  $\delta^{18}\text{O}$  w przedziale  $10\text{--}18\%$ , który pokrywa się ze składem izotopowym ewaporatów, gdyż podczas rozpuszczania gipsu lub anhydrytu nie zachodzi frakcjonowanie izotopów tlenu oraz siarki (Pilot i in., 1972). Frakcjonowanie zachodzi jednak podczas krystalizacji siarczanów z roztworu. Przykładowo, powstający kryształ  $\text{CaSO}_4$  zostaje wzbogacony o  $3,5\%$  w  $^{18}\text{O}$  oraz o  $1,65\%$  w  $^{34}\text{S}$  (Claypool i in., 1980).

W wodach współczesnych źródłem zwiększonego stężenia siarczanów mogą być kwaśne deszcze.

Utlenianie związków siarki powodują również bakterie, a także inne mikroorganizmy żyjące w glebie i w wodzie. Biologiczne utlenianie siarki wiąże się z efektami izotopowymi, których nie da się oddzielić od efektu izotopowego związanego z utlenianiem z udziałem wolnego tlenu. Możliwe jest także utlenianie związków siarki tylko tlenem pochodzącym z wody, wówczas  $\delta^{18}\text{O}$  jonu siarczanowego jest bliskie  $\delta^{18}\text{O}$  wody (Toran i Harris, 1989).

Ważnym procesem zachodzącym w wodach podziemnych w szerokim przedziale temperatury (od zera do około  $110\text{ }^\circ\text{C}$ ) jest bakteryjna redukcja siarczanów. Redukcja taka wiąże się z dużym frakcjonowaniem izotopów siarki pomiędzy pozostałym w roztworze jonem siarczanowym  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{H}_2\text{S}$ , przy czym jon siarczanowy wzbogaca się w izotop  $^{34}\text{S}$ , siarkowodór zaś w izotop  $^{32}\text{S}$ . Wielkość frakcjonowania silnie zależy od szybkości reakcji. Największe frakcjonowanie, dochodzące do  $50\%$ , zachodzi podczas powolnej redukcji. Najczęściej spotyka się jednak frakcjonowanie od  $15\%$  do  $25\%$  (Krouse i Grinienko, 1991). Jeśli początkowa koncentracja  $\text{SO}_4^{2-}$  w roztworze jest mała, a  $\text{H}_2\text{S}$  jest usuwany z wody, np. w wyniku wytrącania się siarczków żelaza, to redukcja może prowadzić do bardzo wysokich wartości  $\delta^{34}\text{S}$  pozostałego jonu siarczanowego nawet do  $+60\%$ , i wyraźnego zmniejszenia jego koncentracji. Jeżeli współczynnik frakcjonowania podczas redukcji wynosi  $\alpha$ , a  $\delta_0$  jest początkową wartością  $\delta^{34}\text{S}$  w jonie  $\text{SO}_4^{2-}$ , to  $\delta$  w pozostałej frakcji  $F$  można obliczyć ze wzoru Rayleigha:

$$\delta = \delta_0 + 1000(\alpha - 1) \ln F. \quad (\text{I.15})$$

Podczas bakteryjnej redukcji siarczanów rozpuszczonych w wodzie zachodzi nie tylko wzbogacenie pozostałego siarczanu w  $^{34}\text{S}$ , ale również w  $^{18}\text{O}$ . Szczegółowe badania eksperymentalne Mizutaniego i Raftera (1973) pokazały, że wzbogacenie pozostałego jonu siarczanowego w ciężki izotop tlenu zależy od  $\delta^{18}\text{O}$  wody, w której przebiega redukcja. Największy współczynnik frakcjonowania Mizutani i Rafter (1973) zaobserwowali w eksperymentach, gdy warunki były zbliżone do naturalnych, wówczas  $\alpha$  wynosiło 1,033 dla siarki i 1,012 dla tlenu, podczas gdy  $\delta^{18}\text{O}_{\text{wody}} = -7,0\text{‰}$  oraz 1,025 dla  $\delta^{18}\text{O}_{\text{wody}} = 0,2\text{‰}$ .

Z powyższych rozważań wynika, że wartości  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  siarczanów powstałych z utleniania siarczków bądź z rozpuszczania ewaporatów, lub rozcieńczania wodami infiltracyjnymi reliktowych solanek morskich, znacznie się różnią, co ułatwia ich identyfikację. Jednak wtórne procesy redukcji siarczanów silnie zmieniają ich skład izotopowy, prowadząc do wzbogacenia w obydwa izotopy. Identyfikacja pochodzenia siarczanów z różnych źródeł jest możliwa, jeżeli jest znany skład izotopowy poszczególnych składników w danym rejonie. Bardzo pomocna jest możliwość obserwacji zmian na drodze przepływu, gdyż procesy utleniania i redukcji mogą zmieniać skład izotopowy związków siarki w sposób trudny do odtworzenia z badań końcowego składnika (Krouse i in., 1988). Przykłady zastosowania pomiarów  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  i  $\delta^{34}\text{S}$  do identyfikacji pochodzenia siarczanów w wodach podziemnych można znaleźć w pracach przeglądowych i monograficznych (Krouse, 1980; Krouse i Grinienko, 1991; Clark i Fritz, 1997; Krouse i Mayer, 2000; Mayer, 2005).

Podczas ustalania pochodzenia siarki w wodach podziemnych należy mieć również na uwadze procesy mieszania się siarki pochodzącej z dwu lub więcej źródeł (Krouse, 1980). W przypadku siarki pochodzącej z dwu źródeł, wypadkowa wartość  $\delta^{34}\text{S}$  siarczanu w mieszaninie jest średnią składu izotopowego tych źródeł, ważoną po obserwowanych w nich stężeniach siarczanów. Wartości  $\delta^{34}\text{S}$  są w tym przypadku skorelowane ze stężeniem, pod warunkiem istotnych różnic składu izotopowego i stężenia w obydwu źródłach. Do określenia głównego składnika w wodzie pomocny jest wykres  $\delta^{34}\text{S}$  jako funkcja odwrotności koncentracji całej siarki w roztworze ( $1/C$ ). Przy dwu składnikach punkty układają się na prostej, której ekstrapolacja do  $1/C = 0$  daje wartość  $\delta^{34}\text{S}$  głównego składnika. W przypadku większej liczby składników punkty układają się w pewnym polu, które zawęża się dla wartości  $1/C$  bliskiej zeru, pozwalając ocenić przybliżoną wartość  $\delta^{34}\text{S}$  głównego składnika.

### **Wykorzystanie składu izotopowego siarczanów do określania temperatury zbiornika**

Określanie temperatury wód geotermalnych na podstawie składu izotopowego siarki siarczanowej polega na wykorzystaniu reakcji wymiany izotopowej przebiegającej w gorących roztworach wodnych (Sakai, 1977). W wyniku wymiany siarka siarczanowa wzbogaca się w izotop ciężki w porównaniu z siarką siarczkową. Warun-

kiem koniecznym stosowania tego termometru izotopowego jest występowanie obydwu składników w stężeniach umożliwiających wytrącenie  $\text{Ag}_2\text{S}$  i  $\text{BaSO}_4$  z wody w ilości kilkudziesięciu miligramów.

Przeprowadzono bardzo dokładne obliczenia teoretyczne równowagowego współczynnika wymiany izotopowej, ale tylko między gazami  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$  (Sakai, 1968; Richet i in., 1977). W zakresie temperatur 250–400 °C prowadzono również eksperymenty, w których wyznaczono współczynnik równowagowego frakcjonowania izotopowego między jonem siarczanowym a  $\text{H}_2\text{S}$  (Robinson, 1973; Igumnov i in., 1977; Sakai i Dickson, 1978). W niższych temperaturach wymiana izotopowa przebiega zbyt wolno, co uniemożliwia eksperymentalne wyznaczenie tego współczynnika, wartości zaś uzyskane z ekstrapolacji krzywej eksperymentalnej, jako funkcji  $1/T^2$ , gdzie  $T$  oznacza temperaturę bezwzględną, mogą być obarczone dużym błędem. Równowagowy współczynnik frakcjonowania izotopów siarki między rozpuszczonym siarczanem i siarkowodorem określony jest następująco:

$$\alpha = \frac{({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S})_{\text{siarczan}}}{({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S})_{\text{siarkowódór}}} = \frac{1 + \delta^{34}\text{S}_{\text{siarczan}} / 1000}{1 + \delta^{34}\text{S}_{\text{siarkowódór}} / 1000}. \quad (\text{I.16})$$

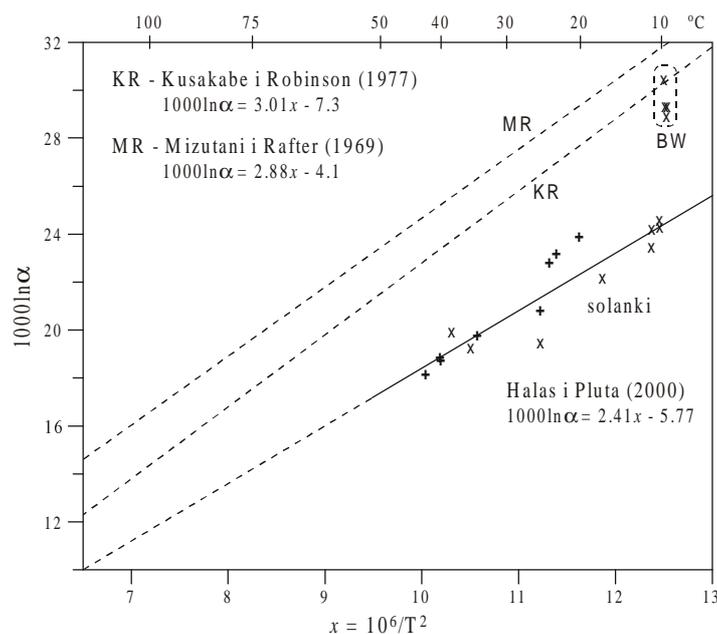
Pomiar  $\delta^{34}\text{S}$  siarczanu i siarkowodoru, współwystępujących w wodzie, umożliwia określenie temperatury rezerwuaru z eksperymentalnie wyznaczonych zależności współczynnika  $\alpha$  od temperatury, po założeniu równowagi izotopowej w systemie.

Na podstawie składu izotopowego tlenu w rozpuszczonym siarczanie i w wodzie można czasem określić temperaturę wody w systemie podziemnym. Tlenowy termometr izotopowy oparty na równowadze  $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  jest na ogół stosowany dla wód termalnych, ponieważ w niskich temperaturach wymiana izotopów tlenu zachodzi bardzo wolno. Jednakże w starych wodach podziemnych i solankach wymiana taka została odnotowana nawet w przypadku niskiej temperatury. Hałas i in. (1993), badając wody podziemne Półwyspu Helskiego o wieku rzędu 10–30 tys. lat (Sadurski, 1989), mające temperaturę ok. 9 °C, stwierdzili istnienie wyraźnej korelacji pomiędzy  $\delta^{18}\text{O}$  w  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\delta^{18}\text{O}$  wody, wskazującej na ustalenie się równowagi izotopowej nawet w tak niskiej temperaturze. Hałas i Pluta (2000) stwierdzili równowagę izotopową  $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  w solankach różnego wieku geologicznego w zakresie temperatury od 40 °C do 10 °C (rys. I.39). Wynika z tego, że skład izotopowy tlenu w rozpuszczonych siarczanach może służyć do identyfikacji ich pochodzenia jedynie w przypadku stosunkowo młodych wód.

Należy zauważyć, że termometr izotopowy w przypadku niskotemperaturowych solanek daje mniejsze współczynniki frakcjonowania, niż ekstrapolowane do niskiej temperatury z badań laboratoryjnych Mizutaniego i Raftera (1969) oraz Kusakabe i Robinsona (1977) (rys. I.49). Eksperymenty te prowadzono w temperaturze 350–110 °C, w których wymiana izotopowa tlenu zachodziła dostatecznie szybko. Wartość ekstra-

polowana  $1000 \cdot \ln \alpha$  z pracy Kusakabe i Robinsona do temperatury umiarkowanie zasolonych wód z utworów kredy pobranych z odwiertów na Półwyspie Helskim prowadzi do dobrej zgodności z wartością zmierzoną dla tych wód przez Hałasa i in. (1993).

Cortecci i Dowgiałło (1975) zbadali skład izotopowy siarki wielu wód mineralnych na obszarze Polski, dochodząc do konkluzji niezbyt zgodnych z obecną wiedzą dotyczącą pochodzenia niektórych z tych wód. Badania te stanowią jednak cenny materiał i zasługują na reinterpretację z uwzględnieniem wyników Hałasa i Mioduchowskiego (1978), którzy zbadali skład izotopowy tlenu w siarczanach wybranych wód mineralnych pochodzących z utworów jurajskich Polski centralnej i północno-zachodniej oraz utworów kredowych Buska (wyniki w granicach od +15,3 do +19,0‰). Na podstawie stwierdzonej korelacji pomiędzy  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  a  $\delta^{34}\text{S}$  wyciągnięto wniosek, że ostateczny skład izotopowy jonu siarczanowego ukształtował się w wyniku redukcji. Jednak w późniejszych pracach (Hałas i in., 1993; Hałas i Pluta, 2000, rys. I.39) zostało stwierdzone, że  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  tych solanek i innych starych wód jest skorelowane z  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ , pokazując temperaturę wody, co stanowi pewną sprzeczność, gdyż  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  nie może być równocześnie wskaźnikiem procesów redukcji i temperatury wody.



Rys. I.49. Współczynnik frakcjonowania izotopów tlenu między jonem  $\text{SO}_4^{2-}$  a wodą w warunkach równowagi izotopowej.

BW (z ang. *brackish waters*) oznacza wody z piasków kredowych Półwyspu Helskiego o małym zasoleniu w porównaniu z solankami karbonu GZW oraz utworów mezozoicznych Polski centralnej i północno-zachodniej (Hałas i Pluta, 2000)

Badania składu izotopowego siarczanów w wodach z rejonu kopalni węgla brunatnego koło Bełchatowa (Hałas i in., 1997) oraz w solankach karbonu GZW (Pluta, 2003; Pluta i Hałas, 2003) pozwoliły na odróżnienie siarczanów pochodzących z rozpuszczania ewaporatów od siarczanów pochodzących z utleniania siarczków (głównie pirytów).

Analiza  $\delta^{34}\text{S}$  siarki siarczkowej i siarczanowej w 12 karpackich źródłach wód siarczkowych i wyrażenie  $\delta^{34}\text{S}$  siarki w funkcji odwrotności stężenia całej siarki pozwoliły na wysunięcie hipotezy o pochodzeniu  $\text{H}_2\text{S}$  w grupie 6 źródeł z płaszcza Ziemi, gdyż prosta korelacji wskazała na  $\delta^{34}\text{S} = 0\text{‰}$  (Rajchel i in., 2002; Hałas i in., 2003). Jedno ze źródeł według tych autorów zawiera niemal wyłącznie siarkę pochodzącą ze skorupy ziemskiej. Ta hipoteza została jednak zakwestionowana w pracy Rajchel i in. (2005), którzy określili wiek trytowy wody w badanych źródłach i doszli do wniosku, że ich znaczne wartości świadczą o drenowaniu wody ze strefy redukcyjnej. W takim przypadku siarczany mogą pochodzić z utleniania pirytów w strefach utleniających obszarów zasilania. W strefach redukcyjnych, przed wypływem wody na powierzchnię, następuje częściowa redukcja siarczanów do  $\text{H}_2\text{S}$ .

Omówione przykłady pokazują, że mimo wielu ograniczeń i częstego braku jednoznaczności, analiza  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  jest przydatna w określaniu pochodzenia siarczanów i  $\text{H}_2\text{S}$  w wodach podziemnych.

### I.6.6. Radon i rad

Istotne znaczenie wśród naturalnych promieniotwórczych znaczników procesów zachodzących w środowisku odgrywają izotopy radu i radonu, należące do naturalnych szeregów promieniotwórczych. Wynika to z różnic ich właściwości geochemicznych względem izotopów promieniotwórczych pierwiastków poprzedzających je w naturalnych szeregach promieniotwórczych, jakimi są izotopy U, Pa, Th i Ac. Szczególną łatwość w uzyskiwaniu samodzielności geochemicznej wykazują zwłaszcza izotopy radonu, który występuje w stanie gazowym, w odróżnieniu od poprzedzających go metali występujących w skorupie ziemskiej w stałym stanie skupienia. O jego właściwościach geochemicznych decyduje w znacznej mierze także to, że należy on do helowców, dawniej nazywanych gazami szlachetnymi, wobec czego praktycznie nie wchodzi w reakcje chemiczne w środowisku naturalnym. Dlatego też radon, powstający w czasie rozpadu jądra radu, nie musi w strukturze minerału odtwarzać wiązań chemicznych, utworzonych uprzednio przez rad.

W środowisku naturalnym największą rolę jako naturalne promieniotwórcze znaczniki odgrywają nuklidy  $^{222}\text{Rn}$  oraz bezpośrednio poprzedzający go w szeregu uranowo-radowym  $^{226}\text{Ra}$ . Nieco mniejszą rolę odgrywają także izotopy radu  $^{228}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$ , należące do szeregu torowego, oraz  $^{223}\text{Ra}$ , występujący w szeregu uranowo-aktynowym. Należący do szeregu torowego izotop radonu  $^{220}\text{Rn}$  (toron) charakteryzuje się tak krótkim okresem półrozpadu (tab. III.4), że wykorzystywany jest jedynie do charakteryzowania turbulentnych ruchów powietrza w najniższej warstwie atmosfery, tuż nad powierzchnią

gruntu. Więcej informacji na temat geochemii radu i radonu można znaleźć m.in. w publikacjach Polańskiego (1988) i Przylibskiego (2002; 2005).

Tabela I.4. Okresy półrozpadu izotopów radu i radonu używanych jako naturalne znaczniki promieniotwórcze

Izotop	$t_{1/2}$
$^{226}\text{Ra}$	1600 lat
$^{222}\text{Rn}$	3,82 doby
$^{228}\text{Ra}$	5,75 lat
$^{224}\text{Ra}$	3,66 doby
$^{220}\text{Rn}$	55,6 sekundy
$^{223}\text{Ra}$	11,43 doby

W wodach podziemnych i powierzchniowych izotopy radu i radonu występują w stężeniach różniących się o rzędy wielkości. Ze względu na bezpośredni kontakt i często długi czas oddziaływania ze skałami zbiornikowymi wody podziemne rozpuszczają w sobie rad, który w wodach powierzchniowych występuje w ilościach śladowych, ze względu na jego łatwe strącanie i gromadzenie w osadach dennych. Radon natomiast rozpuszczający się w wodach podziemnych przepływających przez skały zbiornikowe, zawierające macierzyste izotopy radu, po przedostaniu się do wód powierzchniowych bardzo szybko migruje do atmosfery, co jest spowodowane bardzo niskim ciśnieniem parcjalnym tego gazu w atmosferze (np. Polański, 1988; Przylibski, 2002; 2005). Różnice w stężeniach wszystkich wymienionych izotopów pomiędzy wodami powierzchniowymi a podziemnymi są najczęściej podstawą ich stosowania jako znaczników procesów zachodzących głównie w strefach mieszania się tych wód (np. Hamada, 1999).

Najważniejszym zastosowaniem izotopów radu, a szczególnie  $^{226}\text{Ra}$  jest określenie stref dopływu wód podziemnych, wzbogaconych w ten izotop względem wód powierzchniowych, do zbiorników morskich (Moore, 1998, 1999; Scott i Moran, 2001; Yang i in., 2002). Możliwe jest również oszacowanie ilości dopływającej wody podziemnej i jej zmian w czasie (Yang i in., 2002; Kelly i Moran, 2002), a dzięki temu oszacowanie także skali wnoszenia zanieczyszczeń antropogenicznych do wód przybrzeżnych przez wody podziemne, w szczególności azotanów (Moore, 1999; Charette i in., 2001; Kelly i Moran, 2002). Ze względu na wzajemne stosunki izotopowe  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$  jest możliwe także określenie czasu przebywania wody podziemnej w skałach zbiornikowych przed jej dopłynięciem do wody morskiej, z zastosowaniem prostego modelowania tego procesu przez tzw. modele komorowe (ang. *box models*) (Kelly i Moran, 2002), a także charakteryzowanie mieszania się wód przybrzeżnych (Moore, 1998). Tych samych izotopów można użyć do określenia dopływu wód podziemnych z różnych zbiorników (o różnej litologii skał zbiornikowych) do wód powierzchniowych (rzecznych), jak również do zidentyfikowania strefy mieszania się tych składowych, co dotyczy także różnych składowych wód powierzchniowych płynących przez obszary o różnej budowie geologicznej (różnej litologii) (Eikenberg

i in., 2001). Możliwe jest także zastosowanie pomiarów stosunków izotopowych radu ( $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ) do badania wypierania wód gruntowych przez wody rzeczne, zwłaszcza w wysokich stanach przepływów. Stosowanie stosunków izotopowych tego samego pierwiastka daje także tę przewagę nad innymi metodami znacznikowymi, że nie są one w istotny sposób zmieniane przez reakcje pomiędzy jonami, zawiesinami, koloidami i powierzchnią minerałów (Eikenberg i in., 2001).

Podobnie również izotopy radonu, a wśród nich przede wszystkim  $^{222}\text{Rn}$  jest wykorzystywany do określania dopływu wód podziemnych do zbiorników wód powierzchniowych, zwłaszcza wód zatokowych. Do obliczeń ilości dopływających wód wykorzystuje się również modele komorowe. Możliwe jest także szacowanie zmian sezonowych w ilości dopływających wód podziemnych oraz lokalizowanie podmorskich źródeł. Bardzo często  $^{222}\text{Rn}$  jest jednym z kilku znaczników używanych jednocześnie w tego typu badaniach, obok wymienionych izotopów radu, a także helu, strontu i innych pierwiastków i związków chemicznych, w tym gazów, takich jak np. metan (Corbett i in., 1999; Hussain i in., 1999; Top i in., 2001; Sauter i in., 2001; Swarzenski i in., 2001; Schwartz, 2003; Burnett i Dulaiova, 2003; Oliveira i in., 2003). W prowadzonych pracach wyraźnie widoczny i możliwy do oszacowania za pomocą pomiaru zmian stężenia  $^{222}\text{Rn}$  jest wpływ pływów na ilość i sposób dopływu wód podziemnych do przybrzeżnych wód oceanicznych (Kim i Hwang, 2002).

Nuklid  $^{222}\text{Rn}$  jest także wykorzystywany do identyfikacji stref dopływu wód podziemnych wzbogaconych w ten izotop do wód powierzchniowych (rzecznych), w których stężenia tego gazu na skutek wymiany z atmosferą są znacznie mniejsze, a także do obliczania i modelowania ilości dopływających wód podziemnych (Cook i in., 2003).

Możliwe jest również zastosowanie  $^{222}\text{Rn}$  jako znacznika lokalizacji stref infiltracji wód rzecznych do warstw aluwialnych gromadzących wody podziemne oraz określanie strefy mieszania się wód infiltrujących z wodami podziemnymi, jak również wyznaczenie prędkości infiltracji (Hoehn i von Gunten, 1989; Bertin i Bourg, 1994).

Radon jest szczególnie przydatny jako znacznik dopływu wód powierzchniowych do systemów krasowych oraz stref dopływu podziemnych wód krasowych do wód powierzchniowych (Ellins i in., 1990; Kincaid, 1998).

$^{222}\text{Rn}$  jest wykorzystywany do pomiarów prędkości przepływu wód podziemnych w strefach uskokowych, na podstawie znanego okresu półrozpadu przy znajomości jego stężeń na znacznych głębokościach (do 1000 m p.p.t.) oraz na wypływie w źródłach, po założeniu braku istotnych dopływów tego gazu w czasie szybkiego przepływu wody ku powierzchni (Kafri, 2001). Możliwe jest także określanie dopływu wód podziemnych z poszczególnych poziomów wodonośnych do otworu hydrogeologicznego (Cook i in., 1999).  $^{222}\text{Rn}$  wykorzystywany może być również do określania wieku wód (czasu przebywania w systemie krążenia wód podziemnych), w których nie doszło do ustalenia się równowagi pomiędzy szybkością rozpadu promieniotwórczego tego nuklidu a jego produkcją i rozpuszczaniem się w wodach infiltrujących. Używając  $^{222}\text{Rn}$ , można „datować” wody przebywające w systemie krążenia od 4 do 14 dni, a poprzez to charaktery-

zować składową płytkiego krążenia wód podziemnych, „żywo” reagującą na warunki atmosferyczne (Snow i Spalding, 1997).

Pomiar stężenia  $^{222}\text{Rn}$  wykorzystywano jako znacznik zanieczyszczeń wód podziemnych substancjami ropopochodnymi, w których radon jest lepiej rozpuszczalny niż w wodzie, co powoduje zmniejszenie jego stężeń w takich wodach (Hunkeler i in., 1997).

W Polsce dotychczas nie stosowano izotopów radonu i radu jako znaczników procesów zachodzących w hydrosferze, zwłaszcza w strefach mieszania się wód podziemnych i powierzchniowych. Pierwsze prace w tym zakresie rozpoczęto w roku 2000 w zlewni Kamienicy w Sudetach (Przylibski i in., 2002), a następnie także w zbiornikach wód podziemnych innych obszarów krystalicznych oraz krasowych Sudetów. Wyniki tych badań nie były do tej pory publikowane. Wstępna interpretacja danych uzyskanych w zlewni Kamienicy pozwala na wykorzystanie tych izotopów do lokalizowania stref dopływu wód podziemnych do wód powierzchniowych, a także do wyznaczenia lokalizacji drożnych dla wód i gazów stref uskokowych. Prace prowadzone w Jedlinie Zdroju i w Masywie Ślęży wskazują także na możliwość zastosowania izotopów radonu i radu jako znaczników procesu mieszania się zmineralizowanych szczaw z płytkimi, słabo zmineralizowanymi wodami współczesnej infiltracji, a także wyznaczania granic litologicznych w obszarach o mozaikowej budowie geologicznej. Z prac teoretycznych wynika również możliwość zastosowania, szczególnie  $^{222}\text{Rn}$ , jako znacznika procesów zachodzących w strefach infiltracji i drenażu wód podziemnych, a także w zbiornikach krasowych (Przylibski, 2005).

### I.6.7. Inne metody izotopowe

Oprócz diskutowanych w poprzednich rozdziałach metod znacznikowych, opartych na izotopach trwałych i promieniotwórczych gazów szlachetnych, izotopach siarki i azotu, oraz substancjach śladowych obecnych w środowisku (freony,  $\text{SF}_6$ ), stosuje się inne metody oparte na badaniach składu izotopowego składników rozpuszczonych w wodach podziemnych. Zestawienie najczęściej stosowanych metod zawarto w tabeli I.5. Należy jednak podkreślić, że żadna z tych metod, może oprócz metod wykorzystujących stosunek  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  i  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , nie uzyskała statusu metody rutynowej. Również metody oparte na wykorzystaniu stosunku  $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  i  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  są bardzo rzadko stosowane. Na przeszkodzie wykorzystania takich izotopów promieniotwórczych, jak np.  $^{32}\text{Si}$  i  $^{129}\text{I}$ , stoją trudności pomiarowe i interpretacyjne.

#### **Chlor-36**

Jon chlorkowy (Cl) jest stosowany w hydrogeologii jako znacznik środowiskowy ze względu na wyjątkową stabilność w środowisku wodnym (Herczeg i Edmunds, 2000). Odkrycie długożyciowego izotopu promieniotwórczego  $^{36}\text{Cl}$  o czasie połowicznego zaniku  $t_{1/2} = 301\,000$  lat stworzyło nowe możliwości datowania starych wód (Bentley i in., 1986a).

Chlor-36 jest produkowany w kilku reakcjach jądrowych w atmosferze w wyniku oddziaływania składników atmosfery z promieniowaniem kosmicznym oraz w litosfe-

rze kontynentalnej przede wszystkim jako produkt reakcji jąder potasu i chloru z neutronami pochodzącymi z rozpadu naturalnych szeregów promieniotwórczych (Florowski i in., 1988). W latach 50. ubiegłego stulecia znaczne ilości  $^{36}\text{Cl}$  pojawiły się w atmosferze jako wynik próbnych eksplozji jądrowych (Phillips, 2000). Ze względu na małe stężenia tego izotopu w środowisku (stosunek  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  około  $10^{-13}$ ) pomiar aktywności  $^{36}\text{Cl}$  w wodzie poprzez pomiar produktów rozpadu napotykał początkowo duże trudności i wymagał znacznych objętości próbek wody (Tamers i in., 1969). Dopiero wprowadzenie techniki AMS (Aneks IV) znacznie uprościło procedurę pomiarową (Elmore i Phillips, 1987).

Tabela I.5. Izotopowe znaczniki środowiska rzadziej wykorzystywane w hydrogeologii

Znacznik	$t_{1/2}$	Pochodzenie	Zastosowania w hydrogeologii
$^{21}\text{Ne}$	-----	geogeniczne <sup>aa)</sup>	datowanie bardzo starych wód
$^{36}\text{Cl}$	$3,01 \cdot 10^5$ lat	kosmogeniczne <sup>a)</sup> antropogeniczne <sup>b)</sup> geogeniczne <sup>c)</sup>	pochodzenie i datowanie starych wód, obecność wód zasilanych po 1950 roku, ruch substancji rozpuszczonych w strefie nienasyconej
$^{129}\text{I}$	$15,7 \cdot 10^6$ lat	kosmogeniczne <sup>a)</sup> antropogeniczne <sup>d)</sup> geogeniczne <sup>c)</sup>	pochodzenie i datowanie starych wód, migracja solanek, lokalne badania migracji wód z wykorzystaniem antropogenicznego $^{129}\text{I}$
$^{32}\text{Si}$	140 lat	kosmogeniczne <sup>a)</sup>	datowanie w zakresie ~100–1000 lat
$^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$	-----	naturalne <sup>e)</sup> antropogeniczne <sup>f)</sup>	oddziaływanie woda–skała, identyfikacja źródeł zanieczyszczenia wód rozpuszczalnikami organicznymi zawierającymi chlor
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	-----	naturalne <sup>e)</sup>	oddziaływania woda–skała, identyfikacja skał źródłowych dla składników rozpuszczonych w wodach podziemnych, mieszanie się wód
$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	-----	naturalne <sup>h)</sup> antropogeniczne <sup>i)</sup>	oddziaływania woda–skała, pochodzenie soli w wodach podziemnych.
$^6\text{Li}/^7\text{Li}$	-----	naturalne <sup>j)</sup> antropogeniczne <sup>k)</sup>	oddziaływania woda–skała, pochodzenie soli w wodach podziemnych
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$4,5 \cdot 10^9$ lat <sup>m)</sup> $2,48 \cdot 10^5$ lat <sup>n)</sup>	naturalne	mieszanie różnych typów wód, oddziaływania woda–skała

aa) w znikomych ilościach z szeregów promieniotwórczych uranu i toru; a) reakcje promieniowania kosmicznego ze składnikami atmosfery ziemskiej; b) próbne wybuchy jądrowe w atmosferze; c) naturalna produkcja podziemna w reakcjach  $^{35}\text{Cl}$  i  $^{39}\text{K}$  z neutronami ( $^{36}\text{Cl}$ ) oraz w wyniku spontanicznego rozszczepienia  $^{238}\text{U}$  ( $^{129}\text{I}$ ); d) próbne wybuchy jądrowe w atmosferze, reaktory jądrowe, zakłady przeróbki paliwa jądrowego; e) dwa izotopy trwałe  $^{35}\text{Cl}$  (75,53%) i  $^{37}\text{Cl}$  (24,47%); f) rozpuszczalniki organiczne zawierają chlor o składzie izotopowym różniącym się od naturalnego; g)  $^{87}\text{Sr}$  jest produktem rozpadu  $^{87}\text{Rb}$  ( $t_{1/2} = 4,75 \cdot 10^{10}$  lat),  $^{86}\text{Sr}$  jest izotopem trwałym; h) dwa izotopy trwałe  $^{11}\text{B}$  i  $^{10}\text{B}$ , o stosunku  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  wynoszącym ok. 4; i) ścieki (detergenty), nawozy, niektóre procesy przemysłowe (produkcja szkła, ceramiki); j) dwa izotopy trwałe  $^7\text{Li}$  i  $^6\text{Li}$ , o stosunku  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  wynoszącym ok. 12; k) przeróbka rudy Li często związana jest z preferencyjnym odzyskiem  $^6\text{Li}$  stosowanego w przemyśle jądrowym; m) okres połowicznego zaniku  $^{238}\text{U}$ ; n) okres połowicznego zaniku  $^{234}\text{U}$ .

Bliższe informacje o możliwościach wykorzystania  $^{36}\text{Cl}$  w hydrogeologii można znaleźć w pracach przeglądowych Bentleya i in. (1986a, 1986b, 1986c) oraz Phillipsa (2000).  $^{36}\text{Cl}$  znalazł zastosowanie przede wszystkim jako znacznik do określania wieku bardzo starych wód podziemnych, jak np. w *Milk River Aquifer* w Kanadzie i *Great Artesian Basin*. Okazało się jednak, że jednoznaczna interpretacja mierzonych stężeń  $^{36}\text{Cl}$  w kategorii czasu przebywania wody jest utrudniona. Trudności te wynikają głównie z niepewności oceny depozycji atmosferycznej (np., Corcho Alvarado i in., 2005) oraz produkcji podziemnej  $^{36}\text{Cl}$  w obrębie danego systemu (Lippmann i in., 2003), a także oddziaływań woda–skała prowadzących do wzrostu zasolenia wód i „rozcieńczania” sygnału izotopowego. Efekty te nie w każdym przypadku mogą być odpowiednio skorygowane. Antropogeniczny  $^{36}\text{Cl}$  znalazł także zastosowanie w badaniach transportu substancji rozpuszczonych w strefie nienasyconej oraz w identyfikacji współczesnej składowej infiltracyjnej w wodach podziemnych (Phillips i in., 1984; Cook i in., 1994; Herczeg i in., 1997). Według Parka i in. (2002), metoda  $^{36}\text{Cl}$  jest problematyczna nawet w przypadkach zawartości  $\text{Cl}^-$  powyżej 75–150 mg/dm<sup>3</sup>.

Stosunkowo duże koszty analizy oraz ograniczony dostęp do techniki AMS powodują, że  $^{36}\text{Cl}$  nie jest zbyt często wykorzystywany w zastosowaniach hydrogeologicznych. Obecnie tylko cztery laboratoria na świecie prowadzą rutynowe analizy  $^{36}\text{Cl}$ : *Purdue Rare Isotope Measurement Laboratory, Purdue University, USA*; *Center for Accelerator Mass Spectrometry, Lawrence Livermore National Laboratory, USA*; *Australian National University, Canberra, Australia*; *Paul Scherrer Institute AMS Laboratory, Zurich, Szwajcaria*. Koszt jednej analizy jest rzędu kilkuset dolarów. W Polsce podjęto próby wykorzystania  $^{36}\text{Cl}$  w badaniach wód oligocenu niecki mazowieckiej i kredy w rejonie Gdańska (Dowgiałło i in., 1988a; 1988b; 1990; Dowgiałło i Nowicki, 1991).

### Krzem-32

Ze względu na okres połowicznego zaniku ( $t_{1/2} = 140$  lat) oraz brak produkcji podziemnej, kosmogeniczny  $^{32}\text{Si}$  był od dawna postrzegany jako atrakcyjny znacznik promieniotwórczy do określania wieku wód podziemnych, mogący potencjalnie wypełnić lukę pomiędzy metodą trytową a metodą radiowęglową (Lal i in., 1970). Z uwagi na bardzo małe stężenie naturalnego  $^{32}\text{Si}$  w opadach (2–20 mBq m<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>O) wielkość wymaganej próbki wody wynosi kilka m<sup>3</sup>. Jednak strącanie krzemu można łatwo przeprowadzić w warunkach polowych. Do laboratorium jest transportowany osad i stosunkowo niewielka ilość wody (ok. 30 litrów). Próby wykorzystania  $^{32}\text{Si}$  do datowania wód podziemnych wykazały jednak, że izotop ten nie zachowuje się jak znacznik konserwatywny – obserwowano znaczne straty  $^{32}\text{Si}$  w obrębie strefy nienasyconej, dochodzące do 50% (Fröhlich i in., 1987; Morgenstern i in., 1995). Mechanizm tych strat nie jest do końca wyjaśniony. Prawdopodobnie wiąże się on z działalnością roślin i mikroorganizmów. Obecnie uważa się, że  $^{32}\text{Si}$  może dostarczać wiarygodnych informacji o wieku wód podziemnych, jeżeli początkowa aktywność  $^{32}\text{Si}$  może być określona przez bezpośrednie pomiary w strefie zasilania (Morgenstern, 2000).

### Jod-129

$^{129}\text{I}$  jest izotopem o bardzo długim czasie połowicznego zaniku ( $t_{1/2} = 15,5 \cdot 10^6$  lat). Z uwagi na względną stabilność jonu jodowego w środowisku wodnym, początkowo wiązano z tym izotopem duże nadzieje jako narzędziem, które rozszerzy możliwości datowania wód podziemnych do ok. 80 mln lat (Edwards, 1962). Okazało się jednak, że jego wykorzystanie w hydrologii napotyka znaczne trudności. Wynikają one z następujących okoliczności:

(a) trudności w ocenie „początkowego” stężenia  $^{129}\text{I}$  oraz jego możliwych zmian w rozważanej skali czasu (miliony lat);

(b) niepewności w ocenie naturalnej produkcji podziemnej (spontaniczne rozszczepienie  $^{235}\text{U}$ ) i uwalniania  $^{129}\text{I}$  do wód podziemnych w badanych systemach wód podziemnych;

(c) oddziaływania woda–skała i związanego z tym uwalniania stabilnego jodu. Mimo tych trudności podjęto próby wykorzystania stosunku  $^{129}\text{I}/\text{I}$  do określenia wieku wód zmineralizowanych, do śledzenia migracji solanek i identyfikacji skał źródłowych dla złóż węglowodorów (Fabryka-Martin i in. 1985; Fabryka-Martin i in., 1991; Fehn i in., 1992, Moran i in., 1995; Liu i in., 1997).

Podobnie jak w przypadku  $^{36}\text{Cl}$  i trytu, bardzo duże ilości  $^{129}\text{I}$  zostały wprowadzone do środowiska w ostatnich kilkudziesięciu latach w wyniku próbnych eksplozji jądrowych w atmosferze oraz w wyniku działalności przemysłu jądrowego (reaktory, zakłady przeróbki paliwa jądrowego). Stosunek izotopowy  $^{129}\text{I}/\text{I}$  wzrósł z ok.  $10^{-12}$  przed 1950 r. do ok.  $10^{-7}$  w latach 60. i 70. ubiegłego stulecia, a obecnie waha się między  $10^{-10}$  i  $10^{-12}$  (Michel i in., 2002). Antropogeniczny  $^{129}\text{I}$  okazał się użytecznym wskaźnikiem w lokalnych badaniach migracji zanieczyszczeń promieniotwórczych w środowisku wód podziemnych w otoczeniu zakładów jądrowych.

### Stosunek $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$

Oprócz promieniotwórczego izotopu  $^{36}\text{Cl}$ , zastosowanie w hydrologii znalazły również trwałe izotopy chloru  $^{35}\text{Cl}$  (75,53%) oraz  $^{37}\text{Cl}$  (24,47%). Stosunek izotopowy  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  ( $\delta^{37}\text{Cl}$ ) jest mierzony względem międzynarodowo akceptowanego wzorca SMOC (*Standard Mean Ocean Chloride*). Pomiary  $\delta^{37}\text{Cl}$  wykonuje się za pomocą wyspecjalizowanych spektrometrów masowych (PTIMS – *Positive Thermal Ionisation Mass Spectrometry*). Wymagana wielkość próbki jest rzędu miligramów Cl (Weaver, 2000). Obserwowany zakres zmian  $\delta^{37}\text{Cl}$  w środowisku wodnym wynosi od ok.  $-5\text{‰}$  do ok.  $+2\text{‰}$  (Weaver, 2000; Coleman, 2004).

Stosunek izotopowy  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  w środowisku wód podziemnych może być modyfikowany w wyniku kilku procesów fizycznych. Dyfuzja może powodować znaczące zmiany  $\delta^{37}\text{Cl}$ , zwłaszcza w obszarach kontaktu wód morskich i meteorycznych (Desaulniers i in., 1986; Groen i in., 2000a, 2000b). Znaczne efekty dyfuzyjne mogą wystąpić również w utworach słabo przepuszczalnych (Coleman, 2004; Groen i in., 2000a, 2000b). Zróznicowanie stosunku  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  może wystąpić zarówno w proce-

sach strącania i wolatywacji, jak i w procesach wymiany jonowej (Eggenkamp i in. 1995). Stosunek  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  był wykorzystywany w określaniu pochodzenia chloru w złożach ewaporatów (Eastoe i Peryt, 1999) oraz genezy i ewolucji solanek (Kaufman i in., 1988, 1993; Eastoe i in., 2001). Znaczne, choć nie całkowicie wyjaśnione zróżnicowanie izotopowe chloru stwierdzono w solankach stowarzyszonych ze złożami ropy naftowej (Ziegler i in., 2001). Stosunek izotopowy  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  wykorzystywany jest również w zagadnieniach związanych z zanieczyszczeniami wód podziemnych organicznymi rozpuszczalnikami zawierającymi Cl (van Warmerdam in., 1995).

### **Stosunek $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$**

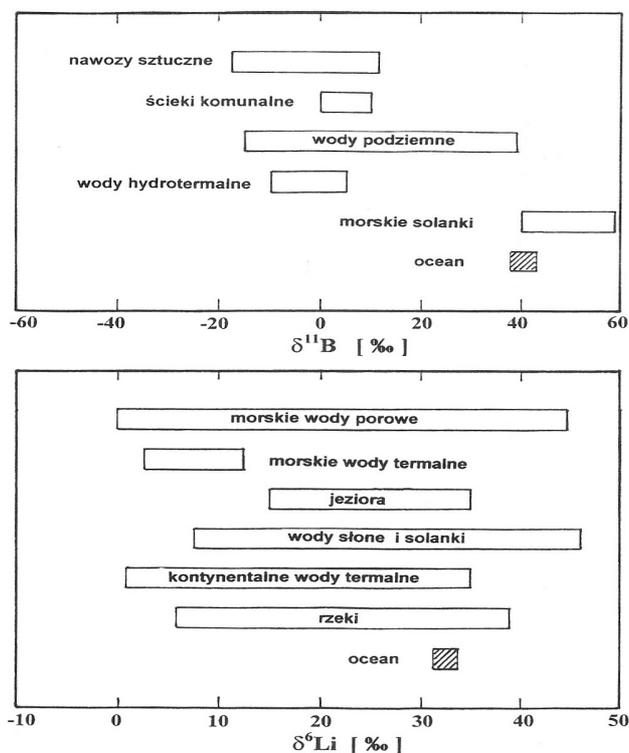
Bor ma dwa izotopy,  $^{10}\text{B}$  i  $^{11}\text{B}$ , występujące w borze naturalnym w stężeniach odpowiednio 19,9% i 80,1%. Pomiary składu izotopowego boru ( $\delta^{11}\text{B}$ ) prowadzi się za pomocą spektrometrii mas (PTIMS, Aneks IV) i wyraża względem wzorca (NIST SRM 951). Informacje dotyczące techniki przygotowania próbek i pomiaru  $\delta^{11}\text{B}$  podali Vengosh i in. (1989), Eisenhut i in. (1996) i Tonarini i in. (1997).

Bor występuje w wodach podziemnych głównie jako niezdysoncjowany kwas borowy ( $\text{B}(\text{OH})_3$ ) oraz w formie jonowej ( $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ). Obserwuje się wzrastające zainteresowanie składem izotopowym boru w zastosowaniach hydrogeologicznych. Wynika ono przede wszystkim z dużego zróżnicowania izotopowego boru w środowisku wód podziemnych (rys. I.40). Zwłaszcza znaczny kontrast izotopowy morskich i kontynentalnych źródeł boru może być wykorzystany do określenia pochodzenia tego pierwiastka w wodach podziemnych. Analiza  $\delta^{11}\text{B}$  może być również wykorzystywana do określania zanieczyszczeń wód podziemnych związkami boru pochodzenia antropogenicznego, gdyż związki boru są powszechnie stosowane w przemyśle i rolnictwie (Vengosh i Spivack, 2000).

### **Stosunek $^6\text{Li}/^7\text{Li}$**

Lit ma dwa izotopy trwałe,  $^6\text{Li}$  oraz  $^7\text{Li}$ , występujące w stężeniach odpowiednio 7,5% i 92,5%. Stosunek  $^6\text{Li}/^7\text{Li}$  mierzony jest zwykle względem międzynarodowo akceptowanego wzorca NIST L-SVEC i wyrażany jest jako  $\delta^6\text{Li}$ . Stosowaną metodą pomiaru jest najczęściej spektrometria masowa (PTIMS). Podobnie jak w przypadku boru, w naturze obserwuje się duże zróżnicowanie składu izotopowego, sięgające 40% (Hoefs i Sywall, 1997; Tomascak, 2004; rys. I.50).

W środowisku wód podziemnych lit migruje w formie jonowej. Znaczące frakcjonowanie izotopowe jest spodziewane w procesach wymiany jonowej z minerałami ilastymi (Elliot i in., 2004; Hogan i Blum, 2003). Ze względu na znaczny kontrast izotopowy między środowiskiem wód morskich i meteorycznych, skład izotopowy litu, podobnie jak boru, jest szczególnie użyteczny jako znacznik w studiowaniu procesów mieszania tych dwóch typów wód. Stosunek  $^6\text{Li}/^7\text{Li}$  był również wykorzystywany do określania genezy i ewolucji solanek występujących na obszarze tarczy kanadyjskiej (Bottomley i in., 2003).



Rys. I.50. Zakresy zmienności składu izotopowego boru i litu w środowisku wodnym (wg Vengosh i Spivack, 2000; Tomascak, 2004)

### Stosunek $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Stront jest pierwiastkiem śladowym w środowisku wodnym. Występuje jako jon dwuwartościowy i ma właściwości geochemiczne bardzo podobne do wapnia. Występuje w łatwo mierzalnych stężeniach w skałach i minerałach. Stront ma cztery izotopy trwałe  $^{84}\text{Sr}$  (0,56%),  $^{86}\text{Sr}$  (9,86%),  $^{87}\text{Sr}$  (7,00%) i  $^{88}\text{Sr}$  (82,58%). Izotop  $^{87}\text{Sr}$  jest trwałym produktem rozpadu  $^{87}\text{Rb}$ , o czasie połowicznego zaniku  $t_{1/2} = 4,88 \cdot 10^9$  lat. Stosunek izotopowy  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  wyznacza się za pomocą spektrometrii masowej i podaje się zwykle absolutną wartość tego stosunku (zakres od ok. 0,700 do ok. 0,750).

Ilość  $^{87}\text{Sr}$  w naturze jest sumą pierwotnej ilości tego izotopu obecnej w momencie formowania się układu słonecznego i Ziemi oraz  $^{87}\text{Sr}$  wyprodukowanego w procesie rozpadu  $^{87}\text{Rb}$ . Jednak zawartości rubidu w różnych typach skał i minerałów wykazują zróżnicowanie, co prowadzi również do znacznego zróżnicowania obserwowanego stosunku izotopowego  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  w skałach. Fakt ten, w połączeniu z brakiem znaczących efektów frakcjonowania izotopowego, czyni stosunek  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  użytecznym

wskaźnikiem pochodzenia składników chemicznych rozpuszczonych w wodach podziemnych oraz procesów wymiany w układzie woda–skała i mieszania się wód (McNutt, 2000; Frost i Toner, 2004). Pomiar stosunku izotopowego  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  jest bardzo pomocny w identyfikacji pochodzenia składników rozpuszczonych szczególnie w przypadkach wytrącania się nowych minerałów. W procesie tym zmienia się skład chemiczny roztworu (stężenie Sr) bez zmiany stosunku izotopowego  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

W ilościowych rozważaniach dotyczących ewolucji stosunku  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  w wodach jako wyniku oddziaływań woda–skała należy uwzględnić następujące elementy (Fritz i in., 1992; Johnson i DePaolo, 1994):

(a) początkowy skład chemiczny wody (zawartość Sr i jego skład obecny izotopowy),

(b) skład mineralogiczny matrycy skalnej oraz zawartości Sr i jego skład izotopowy dla poszczególnych minerałów;

(c) stosunek woda–skała;

(d) parametry fizyczne rozważanego systemu (pH, temperatura, ciśnienie).

Przykłady zastosowania stosunku  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  w hydrogeologii omówiono w rozdz. 2.7.

#### Stosunek $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Brak równowagi promieniotwórczej między izotopami uranu  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  w środowisku został odkryty w latach 50. ubiegłego wieku (Cherdyntsev i in., 1955). Wkrótce potem zaproponowano wykorzystanie stosunku  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  jako użytecznego znacznika w badaniach wód podziemnych (Osmond i in., 1968; Osmond i Coward, 1976). Stosunek  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w próbach wód podziemnych może być mierzony, po wydzieleniu uranu z wody i rozdzielaniu uranu od toru (Laly, 1992), za pomocą spektrometrii alfa lub też spektrometrii mas (TIMS), pozwalającej na wykorzystanie mniejszych próbek wody, mierzonych w krótszym czasie (Chen i in., 1992). Stosunek  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  wyrażany jest zwykle poprzez stosunek mierzonej aktywności obu izotopów. W warunkach pełnej równowagi promieniotwórczej stosunek ten wynosi 1. Liczne przykłady zastosowania stosunku  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (oznaczanego często jako A.R.) w hydrogeologii dyskutowane są szczegółowo w kilku pracach przeglądowych (Osmond, 1980; Osmond i Coward, 1992, 2000).

W zastosowaniach hydrogeologicznych mierzony jest zazwyczaj stosunek izotopowy  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  i stężenie uranu w wodzie. Stosunek  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w uranie rozpuszczonym w wodzie może być modyfikowany na skutek następujących procesów:

(a) rozpad promieniotwórczy  $^{234}\text{U}$ ,

(b) mieszanie wód o różnych stosunkach  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,

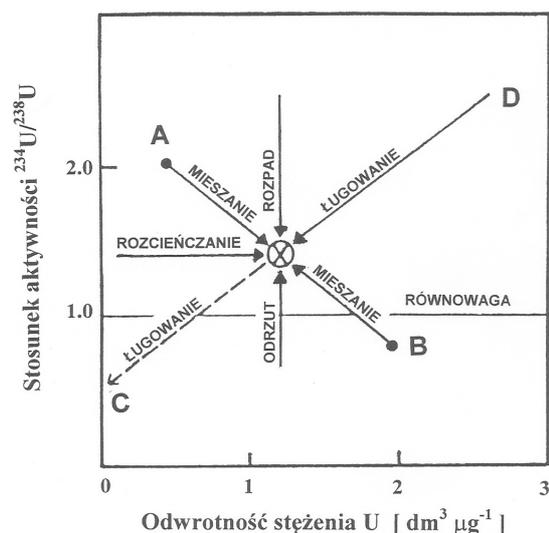
(c) ługowanie uranu z matrycy skalnej,

(d) odrzut jąder  $^{234}\text{U}$  do przestrzeni porowej wypełnionej wodą.

Na rysunku I.51 pokazano diagram najczęściej wykorzystywany w interpretacji mierzonego stosunku izotopowego  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  i stężenia uranu. Mierzone stosunki izotopowe  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  są przedstawiane w funkcji odwrotności stężenia uranu. Woda ozna-

czona symbolem X może być mieszaniną dwóch wód A i B. Mierzony stosunek  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w wodzie X może również wynikać z rozpadu  $^{234}\text{U}$  lub też dostarczenia  $^{234}\text{U}$  do przestrzeni porowej w wyniku odrzutu. Ponadto stosunek ten może być rezultatem ługowania ziaren matrycy o stosunku izotopowym „C” przez wodę ze stosunkiem „D”. Diagram przedstawiony na rysunku I.51 pozwala również wyznaczyć stosunek izotopowy U w jednej ze składowych mieszaniny dwuskładnikowej. Drugim, alternatywnym sposobem prezentacji mierzonych stężeń i stosunków izotopowych uranu jest wykreślenie nadmiaru  $^{234}\text{U}$  (w stosunku do stężenia równowagowego po założeniu równowagi promieniotwórczej) w funkcji stężenia U. Również tego typu diagram pozwala na interpretację danych pomiarowych w kategoriach wymienionych procesów.

Czynione były również próby wykorzystania  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  jako narzędzia do datowania starych wód podziemnych. Główna trudność wynika z tego, iż wiek wyznaczony na podstawie ewolucji czasowej stosunku  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  odnosi się do czasu migracji uranu, który to czas nie jest w prosty sposób związany z czasem migracji wody.



Rys. I.51. Procesy modyfikujące stosunek aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w środowisku wód podziemnych (wg Osmonda i Cowarta, 2000)

Metoda pomiaru  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  została opracowana i zastosowana w Polsce do badania wód zawartych w piaskach oligocenu niecki mazowieckiej przez Nowickiego (1988, 1991), dając podobnie do innych metod znacznikowych wiek wyraźnie przekraczający 10 tys. lat (patrz także rozdz. 2.1, 2.9.3 i Aneks II.2.1.2).

Badania zawartości uranu i stosunku  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w wybranych wodach słodkich i szcaw Karpat fliszowych wykazały stężenia uranu od zera do około  $2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  oraz

stosunki A.R. w granicach od ok. 1 do ok. 80 (Michalec, 2006). Stwierdzono przy tym brak jakiegokolwiek zależności tych wielkości od typu badanych wód. Przypuszczalnie istotnymi czynnikami są litologia i Eh.

## **Aneks II**

### **Modele matematyczne do interpretacji znaczników środowiskowych**

#### **II.1. Modele jedno- i dwukomorowe**

##### **II.1.1. Wprowadzenie**

Według Konikowa (1996) słowo model ma wiele znaczeń i jest często nadużywane, co prowadzi do nieporozumień. Model jest najprościej zdefiniowany jako reprezentacja matematyczna, graficzna lub opisowa rzeczywistego systemu lub procesu. Model koncepcyjny jest hipotezą dotyczącą działania systemu lub procesu, a model matematyczny jest abstrakcją, w której obiekty, siły i zdarzenia są zamienione przez wyrażenia zawierające matematyczne zmienne, parametry i stałe (Krumbein i Graybill, 1965), czyli jest to zastosowanie matematyki do opisu systemu. Bliższe omówienie wybranych definicji dotyczących modelowania zawarto w rozdz. II.5.

Modele prezentowane w niniejszym poradniku są modelami deterministycznymi, tzn. zachowującymi się zawsze w jednakowy sposób dla wybranych warunków początkowych. Modele stochastyczne uwzględniają przypadkowość nawet dla tych samych warunków początkowych, pozwalając uwzględnić prawdopodobieństwo rozkładu poszczególnych parametrów oraz ich niepewności. Modele deterministyczne są przydatne zwłaszcza w interpretacji danych znacznikowych, gdzie zazwyczaj brak jest informacji *a priori* i stosuje się tzw. modele czarnej skrzynki (ang. *black-box model*).

Następujące zasady są wykorzystywane w modelach służących do interpretacji danych znacznikowych:

- (a) zmniejszanie się stężenia znacznika wzdłuż linii przepływu lub w wodzie stagnacyjnej, wskutek rozpadu promieniotwórczego lub innych procesów o znanej kinetyce,
- (b) wzrost stężenia znacznika wskutek jego produkcji przez skałę macierzystą lub wskutek migracji z głębszych utworów,
- (c) przenoszenie przez system zmiennego stężenia znacznika na wejściu,
- (d) bilansu masy wody i znacznika z różnych dopływów.

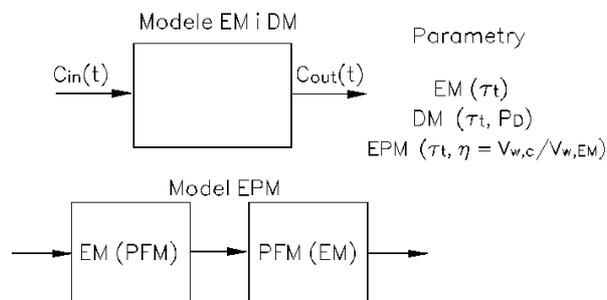
Matematyczne modele komorowe (ang. *box-models*, *lumped-parameter models*) są tak wielkim uproszczeniem przepływu w systemach wód podziemnych, że ich stosowalność może się wydawać wątpliwa. Jednak ich praktyczna przydatność została wykazana w wielu zastosowaniach, zarówno w hydrogeologii, jak i wcześniej w innych dziedzinach wiedzy. Ich maksymalna prostota jest zaletą w przypadku tzw. rozwiązań odwrotnych, tzn., gdy próbujemy znaleźć parametry badanego systemu przez dopasowanie rozwiązania teoretycznego do danych doświadczalnych. W takich przypadkach wzory teoretyczne (modele) muszą być bardzo proste, gdyż im mniejsza liczba szukanych parametrów, tym rozwiązania są bardziej wiarygodne. Przy większej liczbie szukanych (dopasowywanych) parametrów i/lub silnej dyspersji parametry stają się współzależne, a rozwiązania nie są jednoznaczne. Różne przykłady niejednoznaczności pokazano na rysunku 1.11 w rozdz. 1.2.6 oraz na rysunkach 2.3 i 2.5 w rozdz. 2.1.2.

Modele komorowe były początkowo rozwinięte w inżynierii chemicznej i są stosowane powszechnie do interpretacji znaczników sztucznych oraz środowiskowych w przypadku zmiennego stężenia znacznika na wejściu do systemu. Można je także stosować dla stałego stężenia, jeżeli znacznik ulega rozpadowi radioaktywnemu. Modele komorowe są także powszechnie stosowane do rozwiązywania bilansów masy znaczników zachowawczych w przypadkach mieszania się wód dopływających z systemów o różnych stężeniach znacznika. Powszechnie stosowane proste zastosowania tego typu opisane są w rozdz. 2.4, gdzie np. woda eksploatowana ze studni jest mieszaniną wody dopływającej z jeziora (komora 1) i wody zawartej w warstwie wodonośnej (komora 2). Z mierzonych składów izotopowych w komorach, znając wydatek pompowania, można obliczyć udziały wody z komór 1 i 2. Inne proste modele komorowe, zakładające rozkłady binomialne lub trójkątne nie zasługują na bliższą uwagę, gdyż dają gorsze informacje bez jakichkolwiek uproszczeń. Proste modele jedno- i dwukomorowe najczęściej stosowane w hydrogeologii do interpretacji znaczników środowiska zostały szczegółowo opisane w kilku publikacjach (Małoszewski i Zuber 1982, 1996; Zuber 1986a, 1999; Amin i Campana, 1996). W *Słowniku hydrogeologicznym* (Dowgiałło i in., 2002) brak jest propozycji polskich terminów dla modeli komorowych.

Jeżeli system wody podziemnej traktowany jest jako jednorodna całość, mająca stały w czasie i przestrzeni rozkład linii przepływu, to opis matematyczny może być uważany za równoważny opisowi przepływu przez jedną komorę (modele EM i DM na rys. II.1). Czasem stosuje się szeregowe połączenie dwóch komór (model EPM na rys. II.1), zaliczając ten model niezbyt poprawnie także do modeli jednokomorowych. W tych przypadkach cały system, lub dwie jego części, traktuje się jako reprezentatywną objętość elementarną (*REV*).

Zazwyczaj wydatek przepływu jest zakładany jako stały, chociaż naturalne systemy wodne prawie nigdy nie mają takiego przepływu. Rozwiązania dla przepływu zmiennego są skomplikowane i wymagają znajomości wydatków przepływu na wejściu i wyjściu z systemu (Zuber, 1986c), co nie jest łatwe do spełnienia. Wykazano jednak, że zmienności wydatków przepływu i objętości wody w systemie mogą być

zaniedbane, jeżeli okresowość zmian jest wyraźnie krótsza niż średni czas przepływu przez system (Zuber i in., 1986).



Rys. II.1. Schematyczna prezentacja najczęściej stosowanych modeli jedno- i dwukomorowych

Związek między zmiennym w czasie stężeniem znacznika na wejściu do systemu ( $C_{in}(t)$ , zwanym **funkcją wejścia**) oraz na wyjściu ( $C(t)$ , zwanym **funkcją wyjścia**) opisany jest całką splotu:

$$C(t) = \int_0^{\infty} C_{in}(t - \tau) g(\tau) \exp(-\lambda\tau) d\tau, \quad (\text{II.1})$$

gdzie  $t$  jest czasem kalendarzowym,  $\tau$  jest czasem przepływu (wiekiem) poszczególnych strug wody ( $t - \tau$ ) jest czasem wejścia poszczególnych strug wody,  $g(\tau)$  jest nazywane funkcją odpowiedzi, rozkładem czasu przepływu lub rozkładu wieku (ang. *response function*, *transit time distribution function*, *residence time distribution (RTD)*, *tracer age distribution*, lub *weighting function*), a  $\lambda$  jest stałą rozpadu w przypadku rozpatrywania znacznika radioizotopowego. Według wzoru (II.1) stężenie wejściowe powinno być całkowane od momentu ostatniego opróbowania ( $\tau = 0$ ) do nieskończenie wczesnego momentu ( $\tau = \infty$ ). W rzeczywistości czas objęty całkowaniem jest znacznie krótszy i zależy od kształtu funkcji wejścia, typu funkcji  $g(\tau)$ , łącznie z wartością średniego wieku i wartości  $\lambda$ . Przez zamianę zmiennych można uzyskać nieco inną, ale równoważną i równie znaną postać wzoru (II.1) (Małoszewski i Zuber 1982, 1996; Zuber 1986a; Zuber i Małoszewski, 2001).

**Funkcja odpowiedzi** wyraża rozkład znacznika na wyjściu z systemu, jaki by był obserwowany w przypadku impulsowej iniekcji znacznika na wejściu, tzn. w całym obszarze zasilania. Zazwyczaj, dla uzyskania bardziej ogólnego opisu, funkcja ta jest normalizowana. Normalizacja polega na wyrażeniu mierzonego na wyjściu stężenia w stosunku do zainiektowanej masy i pomnożeniu przez wydatek przepływu. Wtedy funkcja ta ma wymiar  $T^{-1}$ , wygodny w stosowaniu wzoru (II.1). Bezwymiarową normalizację uzyskuje się, mnożąc dodatkowo przez średni czas przepływu znacznika. Funkcja odpowiedzi wraz z wartościami parametrów reprezentuje szukany model.

Należy zauważyć, że w warunkach terenowych nie ma możliwości przeprowadzenia eksperymentu pozwalającego bezpośrednio określić funkcję odpowiedzi po impulsowej iniekcji. Dlatego stosuje się funkcje znane z badań w innych dziedzinach wiedzy lub wyprowadzone teoretycznie. Numeryczne rozwiązania równań migracji pozwalają uzyskiwać funkcje odpowiedzi dla dowolnych systemów, często nieregularnych, czyli nie dających się opisać analitycznie (p. rys. 2.51 w rozdz. 2.10).

Wzór (II.1) umożliwia znalezienie funkcji odpowiedzi dla znaczników pojawiających się na wejściu systemu w sposób ciągły, którą znajduje się poprzez dopasowywanie obliczonej funkcji wyjścia do stężeń mierzonych w danym miejscu obserwacji. Im dłuższy zapis mierzonych stężeń jest do dyspozycji interpretatora, tym bardziej wiarygodny jest wynik. Przez dopasowaną funkcję odpowiedzi rozumie się zarówno typ funkcji, jak i wartości jej parametrów.

Niektórzy autorzy błędnie identyfikują rozkład czasu znacznika z rozkładem czasu przepływu wody. Te dwie funkcje są tożsame jedynie w przypadku iniekcji i pomiaru znacznika w strumieniu (rozdz. 1.2.2), jak to wykazali Kreft i Zuber (1978). W innych przypadkach, a także w skałach zawierających strefy wody stagnacyjnej (rozdz. 1.2.5 i 1.2.6) rozkłady czasów przepływu znacznika i strug wody mobilnej zazwyczaj bardzo się różnią.

### II.1.2. Model tłokowy (PFM)

W przybliżeniu nazywanym **modelem tłokowym** (PFM) zakłada się jednakowy czas przepływu wszystkich strug wody i zanedbywalnie mały wpływ dyfuzji i dyspersji. Funkcja odpowiedzi opisana jest tzw. funkcją delta Diraca dla zmiennej czasowej:

$$g(\tau) = \delta(\tau - \tau_i). \quad (\text{II.2})$$

Funkcja ta dla argumentu równego zero ma wartość nieskończoną, a całka od minus nieskończoności do plus nieskończoności wynosi 1. Po podstawieniu (II.2) do (II.1) otrzymuje się:

$$C(t) = C_{in}(t - \tau_i) \exp(-\lambda \tau_i), \quad (\text{II.3})$$

gdzie  $\tau_i$  jest czasem przejścia znacznika.

Według równania (II.3), stężenie na wyjściu jest równe stężeniu na wejściu w momencie  $\tau_i$  wcześniejszym, w przypadku radioizotopu zmniejszonemu wskutek rozpadu w tym przedziale czasu. Czas przepływu znacznika ( $\tau_i$ ) jest jedynym parametrem modelu, a kształt funkcji wejścia jest naśladowany przez funkcję wyjścia. Znaczenie modelu tłokowego wynika z konieczności stosowania modeli jednoparametrowych do interpretacji znaczników radioaktywnych o stałym stężeniu na wejściu, gdyż dla takich znaczników wprowadzenie dodatkowego parametru prowadzi do niejednoznaczności (p. Aneks II.2.2). Można ten model stosować w przypadkach wolno zmiennej funkcji wejścia, np. dla monotonicznie rosnącej funkcji wejścia, ale dla

małych wartości średniego czasu (wieku), np. poniżej 10 lat, jak to będzie wykazane dalej. Wielu autorów stosuje ten model także do interpretacji takich znaczników, jak  $^{85}\text{Kr}$ , freony,  $\text{SF}_6$  i  $^3\text{He}/^3\text{H}$ , nawet w mało uzasadnionych przypadkach, co zostało krytycznie omówione w rozdz. 2.1.2 i 2.4.1.

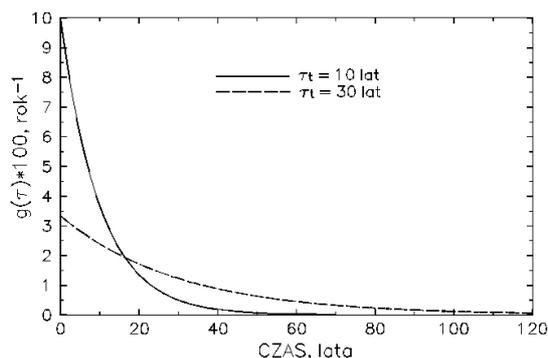
### II.1.3. Model eksponencjalny (EM)

W modelu eksponencjalnym (EM) linie przepływu mają założony eksponencjalny rozkład czasów przepływu, tzn. najkrótsza linia ma zerowy czas przepływu i największe stężenie znacznika, a najdłuższa ma nieskończenie długi czas przepływu i stężenie dążące do zera. Aby czas przepływu znacznika odpowiadał czasowi przepływu strug wody, konieczne jest dodatkowe założenie braku wymiany znacznika między poszczególnymi strugami, co jednak nie jest wymogiem stosowalności modelu. W przypadku wymiany znacznika między liniami przepływu i/lub ze strefami sygnacyjnymi, rozkład czasu dopływu znacznika nie jest równoznaczny z rozkładem czasu dopływu wody. Funkcja odpowiedzi tego modelu jest jednoparametrowa i ma postać (Eriksson, 1958; Małoszewski i Zuber, 1982; Zuber, 1986a):

$$g(\tau) = (1/\tau_i) \exp(-\tau/\tau_i). \quad (\text{II.4})$$

Przykłady funkcji  $g(\tau)$  modelu eksponencjalnego pokazano na rysunku II.2.

Funkcja (II.4) jest matematycznie równoważna odpowiedzi systemu z idealnym mieszaniem wewnątrz systemu, co powoduje wiele nieporozumień, gdyż model ten nadaje się do opisu matematycznego mieszania się wód w niektórych zbiornikach powierzchniowych. Niektórzy autorzy odrzucali ten model, uważając, że wody podziemne nie mogą być dobrze wymieszane, natomiast inni uważali, że model ten w przypadku dopasowania wskazuje na istnienie dobrego mieszania wody wewnątrz badanego systemu podziemnego. Obydwa te poglądy były całkowicie błędne, gdyż w rzeczywistości dobre mieszanie zachodzi jedynie w punkcie poboru próbki (źródło, rzeka lub woda pompowana z otworu).



Rys. II.2. Przykłady funkcji odpowiedzi dla modelu eksponencjalnego (EM), pokazujące rozkład czasu przepływu znacznika zachowawczego wprowadzonego impulsowo na wejściu

### II.1.4. Model tłokowo-eksponencjalny (EPM)

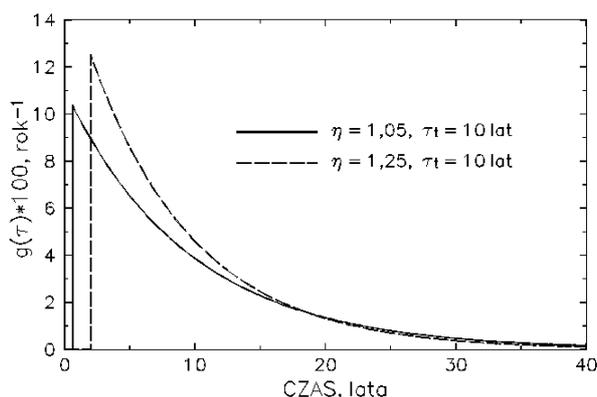
**Model tłokowo-eksponencjalny** polega na szeregowym połączeniu EM z PFM w dowolnej kolejności, a jego funkcja odpowiedzi ma postać:

$$g(\tau) = (\eta/\tau_t) \exp(-\eta\tau/\tau_t + \eta - 1) \text{ dla } \tau \geq \tau_t(1 - 1/\eta), \quad (\text{II.5})$$

$$= 0 \quad \text{dla } \tau < \tau_t(1 - 1/\eta), \quad (\text{II.5a})$$

gdzie  $\eta$  jest stosunkiem całkowitej objętości wody w systemie do objętości wody w części opisanej eksponencjalnym rozkładem linii przepływu. Dla  $\eta = 1$  model ten staje się modelem eksponencjalnym. Dla  $\eta > 1$ , model ten ma dwa dopasowywane (szukane) parametry, tj.  $\tau_t$  i  $\eta$ . Im większe  $\eta$ , tym większa objętość systemu opisana jest modelem tłokowym (patrz także rozdz. II.1.7).

Przykłady funkcji odpowiedzi tego modelu EPM pokazane są na rysunku II.3. Model ten jest zazwyczaj znacznie bardziej zbliżony do rzeczywistych sytuacji niż EM, gdyż wyklucza istnienie linii przepływu o nieskończenie krótkim czasie przepływu.



Rys. II.3. Przykłady funkcji odpowiedzi dla modelu eksponencjalno-tłokowego (EPM), pokazujące rozkłady czasu przepływu znacznika zachowawczego wprowadzonego impulsowo na wejściu, dla dwu wybranych wartości parametru  $\eta = V_{w,c}/V_{w,EM} =$  (objętości wody w całym systemie)/(objętości wody z przepływem eksponencjalnym)

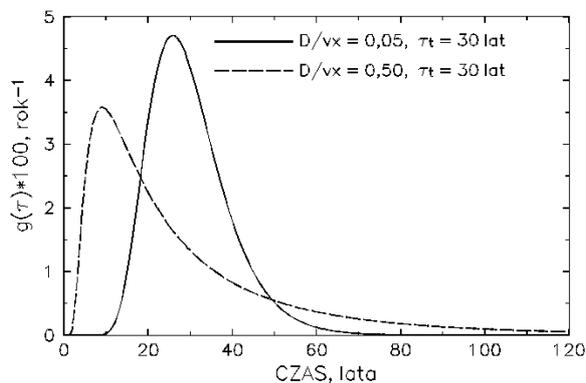
### II.1.5. Model dyspersyjny (DM)

**Model dyspersyjny (DM)** polega na założeniu funkcji odpowiedzi w postaci rozwiązania równania dyspersji znacznika w jednowymiarowym strumieniu (Kreft i Zuber, 1978). W takim przypadku funkcja odpowiedzi ma postać (Małoszewski i Zuber, 1982; Zuber, 1986a):

$$g(\tau) = \left( \frac{1}{\tau_t} \right) \left[ \left( \frac{4\pi P_D}{(\tau/\tau_t)^3} \right) \right]^{-1/2} \exp \left[ -\frac{(1-\tau/\tau_t)^2}{(P_D \tau/\tau_t)} \right], \quad (\text{II.6})$$

gdzie  $P_D$  jest **parametrem dyspersyjnym**, łączącym różne parametry, których w przypadku znaczników środowiskowych zazwyczaj nie ma potrzeby rozdzielać. Parametr ten może być zapisywany na różne sposoby, np.  $P_D = Pe^{-1} = D/vx = \alpha_t/x$ , gdzie  $Pe$  jest tzw. liczbą Pecleta. W odróżnieniu od rzeczywistej dyspersji przy przepływie jednowymiarowym (np. w kolumnie lub w rzece),  $P_D$  reprezentuje głównie rozkład czasu przepływu wynikający z obecności różnych strug wody (Zuber, 1986a) oraz z wymiany dyfuzyjnej między strefami wody mobilnej i stagnacyjnej (Małoszewski i Zuber, 1985). W takich przypadkach parametr ten praktycznie nie ma nic wspólnego z dyspersją hydrodynamiczną diskutowaną w rozdz. II.4. Jednak w niektórych przypadkach, zwłaszcza przy modelowaniu migracji przez strefę aeracji, dyspersja hydrodynamiczna oraz inne czynniki, jak np. okresowe zmienności przepływu mogą decydować o otrzymanej wartości  $P_D$ .

Przykłady funkcji odpowiedzi dla typowych krańcowych wartości  $P_D$  pokazane są na rysunku II.4, chociaż zarówno mniejsze, jak i większe wartości są niekiedy znajdowane.



Rys. II.4. Przykłady funkcji odpowiedzi dla modelu dyspersyjnego (DM), pokazujące rozkład czasu przepływu znacznika zachowawczego wprowadzonego impulsowo na wejściu, dla średniego czasu 30 lat i dwu różnych wartości  $D/vx$ . Wczesne maksimum w drugim przypadku jest wynikiem silnej dyspersji z bardzo długim „ogonem”

### II.1.6. Inne modele oraz program interpretacyjny FLOWPC

W literaturze opisano kilka innych modeli, jak np. model liniowy (LM) i łukowo-liniowy (LPM) (Małoszewski i Zuber, 1982) oraz inne bardziej złożone modele (Amin i Campana, 1996; Kirchner i in., 2000). Długoletnie doświadczenie autorów poradnika

pokazuje jednak, że proste modele typu PFM, EM, EPM i DM są zazwyczaj zupełnie wystarczające do interpretacji przebiegów czasowych znaczników przejściowych i nie ma potrzeby stosowania innych, bardziej złożonych modeli. To stwierdzenie o „wystarczalności” tych kilku najprostszych modeli wynika z braku jednoznacznych rozwiązań w przypadkach zbyt dużej liczby szukanych parametrów. Zwykle przy szukaniu tzw. rozwiązań odwrotnych, im większa jest liczba szukanych parametrów, tym mniej wiarygodne rozwiązanie. Niezależnie od stosowanego modelu, jeżeli liczba szukanych parametrów przekracza 2, różne typy modeli i różne wartości parametrów dają równie dobre dopasowania do danych doświadczalnych, a więc wyniki są wieloznaczne.

W programie FLOWPC opracowanym przez P. Małozewskiego (Małozewski i Zuber, 1996) uwzględnione są następujące modele: PFM, EM, EPM, DM, LM i LPM (jak już wspomniano, dwa ostatnie modele praktycznie nie są używane). Program ten dostępny jest bezpłatnie wraz z instrukcją z Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej (*User Guide and diskette with the FLOWPC program*). Zamówienia można kierować pocztą elektroniczną na adres: p.aggarwal@iaea.org., bądź drogą pocztową (*Isotope Hydrology Section, IAEA, P.O Box 100, A-1400 Vienna, Austria*). Nieco zmieniona wersja programu jest też dostępna na CD-ROM-ie (IAEA, 2002b). Laboratoria wykonujące analizy omawianych znaczników środowiska zazwyczaj dysponują tym programem, lub innym podobnym, i wykonują interpretację na życzenie zleceniodawców. Dzięki temu poszczególni użytkownicy nie muszą sami zajmować się interpretacją. Natomiast przydatna jest ogólna orientacja w zagadnieniach związanych z zaletami i ograniczeniami stosowanych znaczników i modeli matematycznych służących do ich interpretacji. Wśród innych programów można wymienić dwa proste programy dla DM i EM (Seiler i in., 1995); BOXMODEL (Zoellmann i Aeschbach-Hertig W., 2001); TRACER (Bayari, 2002) i LUMPED (Ozycurt i Bayari, 2003). Ten ostatni program nie może być polecany, gdyż zawiera błędne zapisy podstawowych wzorów wykazane przez Hana i Małozewskiego (2006).

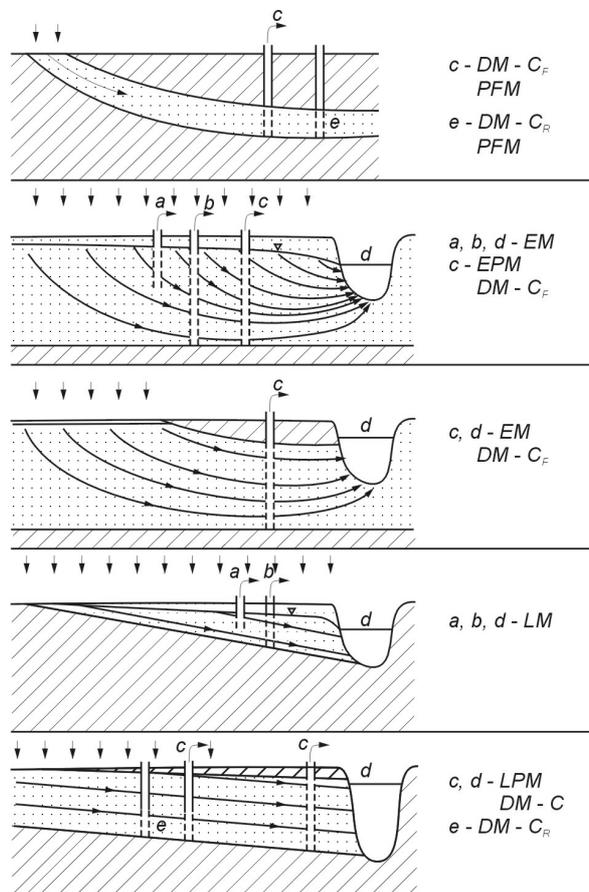
We wszystkich wersjach programu FLOWPC istnieje opcja wprowadzenia dodatkowego parametru ( $\beta$ ), który reprezentuje ułamek starszej wody w całym wypływie. Ta starsza woda może być wolna od znacznika lub zawierać stałe stężenie. Na przykład w interpretacji danych trytowych najczęściej przyjmuje się starszą składową jako wolną od trytu:

$$Q = (1 - \beta)Q_1 + \beta Q_2, \quad (\text{II.7})$$

gdzie  $Q$ ,  $Q_1$  i  $Q_2$  są odpowiednio całkowitym wypływem, składową młodszą z trytem i składową starszą bez trytu.

### II.1.7. Struktury systemów podziemnych a stosowalność prostych modeli

Schematyczne przedstawienie struktur systemów (modeli koncepcyjnych – p. Aneks II.5), dla których poszczególne typy modeli komorowych mogą być odpowiednim przybliżeniem opisu danych znacznikowych pokazano na rysunku II.5.



Rys. II.5. Schematyczna prezentacja systemów hydrogeologicznych i odpowiadających im typów modeli (Małoszewski i Zuber, 1982, 1996; Zuber, 1986a). Przypadki a, b, c i d odpowiadają wodzie pobieranej na wypływie, pompowanej z odwiertu lub pochodzącej z cieków powierzchniowych, co oznacza pomiar stężenia w strumieniu, tzn. uśredniony po wydatkach poszczególnych strug wody ( $C_F$ , rozdz. 1.2.2) i dla modelu dyspersyjnego stosuje się wtedy wzór (II.6). Przypadek e odpowiada próbkom pobranym na różnych głębokościach (np. podczas wiercenia) i uśrednionym po miąższości, co odpowiada stężeniu w systemie ( $C_R$ )

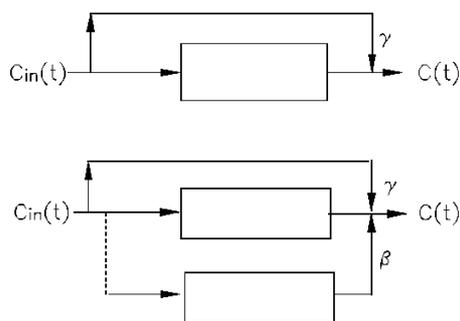
Model eksponencjalny (EM) jest odpowiednim modelem, jeżeli istnieją zarówno strugi wody o bardzo krótkich, jak i bardzo długich (teoretycznie nieskończenie długich) czasach przepływu. Takie linie mogą istnieć w źródłach, strumieniach i bardzo płytkich otworach w systemach o płytkim i swobodnym zwierciadle wody.

Model tłokowo-eksponencjalny (EPM) stosuje się w większości przypadków nieadekwatnych dla modeli typu EM. Na przykład, gdy strefa aeracji ma znaczną i mało

zróznicowaną miąższość lub część systemu w pobliżu opróbowywanego otworu ma napięte zwierciadło wody, lub strefa zafiltrowana otworu znajduje się na znacznej głębokości.

Model dyspersyjny (DM) jest najbardziej wszechstronnym modelem. Jednak jeżeli można otrzymać dobre dopasowanie, stosując EPM, to interpretacja hydrogeologiczna może być bardziej przekonująca ze względu na bezpośredni i łatwy do wytłumaczenia związek parametru  $\eta$  ze strukturą systemu podziemnego. Z drugiej jednak strony, natychmiastowe narastanie stężenia znacznika, reprezentowane przez funkcję  $g(\tau)$  tego modelu (rys. II.3), jest mniej naturalne niż to wyrażone przez model dyspersyjny (rys. II.4).

Zazwyczaj dane doświadczalne istnieją dla stosunkowo krótkich okresów obserwacji. Wtedy dobre dopasowanie funkcji wyjścia jest możliwe dla kilku różnych modeli. Jeżeli modele te dają zbliżone wartości średniego czasu przepływu ( $\tau_t$ ), to można przyjąć, że interpretacja jest wiarygodna. W innych przypadkach należy podjąć próby wyeliminowania jednego lub więcej modeli na podstawie niezależnych informacji. Na przykład jeżeli EM daje dobre dopasowanie do danych doświadczalnych uzyskanych z odwiertu z filtrem umieszczonym na znacznej głębokości, to model ten trzeba odrzucić. Jednak inne modele, nawet w przypadkach lepszej zgodności ze strukturą badanego systemu, mogą być niejednoznaczne, gdyż użycie większej liczby szukanych parametrów prowadzi do nieskończonej liczby możliwych rozwiązań.



Rys. II.6. Schematyczne przedstawienie modeli zlewni doliny Lainbach z bezpośrednim sypływem powierzchniowym (Małoszewski i in., 1983).  $\gamma$  stanowi ułamek całego sypływu wynikający ze sypływu powierzchniowego,  $\beta$  stanowi ułamek wypływu głębszego w całym wypływie (ten wypływ może reprezentować albo wodę zasilającą system górny, albo wodę z innego niezależnego dopływu podziemnego, wtedy nie ma połączenia zaznaczonego linią przerywaną)

Wymogu małej liczby szukanych parametrów nie należy mylić z liczbą dodatkowych parametrów, które mogą być wprowadzone i określone liczbowo w na podstawie niezależnych informacji. Na przykład wspomniany parametr  $\beta$  może być niekiedy

określony ze stosunku izotopów trwałych badanej wody, wynikającego z mieszania się lokalnej wody infiltracyjnej z wodą nieinfiltracyjną, jak np. w karpackich szczawach chlorkowych.

W badaniach zlewni górskich można stosować kombinacje modeli jednokomorowych, jeżeli pobór próbek na wypływie ze zlewni prowadzony był z dużą częstotliwością, co z kolei umożliwia oddzielenie stężeń znacznika odpowiadających spływowi powierzchniowemu i podstawowemu. Przykład takich modeli pokazano na rysunku II.6 dla doliny Lainbach w Alpach (Małoszewski i in., 1983). Jeszcze bardziej rozbudowane modele tego typu zostały opisane przez Herrmanna i in., 1986, 1989).

## **II.2. Proste modele komorowe a rodzaj znacznika**

Znaczniki środowiskowe, stosowane do badania młodych wód podziemnych, o czasie przebywania do kilkudziesięciu lat, mają bardzo zróżnicowane zależności czasowe stężeń na wejściu do tych systemów, czyli w obszarach zasilania. Mogą również występować zróżnicowania przestrzenne. Na przykład stężenie trytu w wodach opadowych, po maksymalnych wartościach w latach 1962–1964, obecnie powoli maleje, ciągle wykazując wiosenno-letnie maksima i jesienno-zimowe minima. Stężenie trytu w wodach opadowych wykazuje również pewne zróżnicowania geograficzne w obrębie kontynentów. Na półkuli południowej są one generalnie znacznie mniejsze niż na półkuli północnej. Stężenie  $^{85}\text{Kr}$ , i  $\text{SF}_6$  i freonów narastają w atmosferze prawie monotonicznie. Stężenie freonów zaczyna obecnie zmniejszać się, ale jego interpretacja jest zazwyczaj prowadzona jakby narastało monotonicznie. Wszystkie wymienione znaczniki mogą mieć lokalnie nieco zwiększone stężenie, będące rezultatem działalności przemysłowej. Zróżnicowane właściwości znaczników są źródłem zarówno różnych możliwości interpretacyjnych, jak i pewnych ograniczeń.

Wzór (II.1) i związane z nim różne modele, opisane funkcją  $g(\tau)$ , stosowane są prawie wyłącznie do interpretacji zmian czasowych stężenia trytu i do zmian sezonowych wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  w małych zlewniach lub ujęciach rzecznych (p. rozdz. 2.5 i Aneks II.2.2.5). Może być również stosowany do interpretacji takich znaczników, jak  $\text{SF}_6$  i freony (Zuber i in., 2005a) oraz  $^{85}\text{Kr}$ , chociaż większość autorów preferuje model tłokowy.

Najprostsze zastosowanie modelu tłokowego to pomiar czasu przepływu od obszaru zasilania do źródeł krasowych z obserwacji przenoszenia się krótkotrwałych zmian wartości  $\delta^{18}\text{O}$  opadów. W takim przypadku określa się czas przepływu z identyfikacji stłumionych maksimów i minimów wartości  $\delta^{18}\text{O}$  w źródłach, które wynikają z maksimów i minimów w opadach (Małoszewski i in., 2002).

## II.2.1. Znaczniki o stałym stężeniu na wejściu

### II.2.1.1. Znaczniki ulegające jedynie rozpadowi

Modele komorowe stosuje się także do znaczników ze stałym wejściowym stężeniem ( $C_o$ ), ale dla określenia wieku tylko w przypadku znaczników podlegających rozpadowi promieniotwórczemu (np. tryt i  $^{14}\text{C}$  przed rozpoczęciem prób termojądrowych oraz  $^{39}\text{Ar}$  i  $^{81}\text{Kr}$ ). Wzór (II.1) daje następujące rozwiązania dla modeli:

$$C = C_o \exp(-\lambda\tau_i) \quad \text{dla PFM}, \quad (\text{II.8})$$

$$C = C_o/(1 + \lambda\tau_i) \quad \text{dla EM}, \quad (\text{II.9})$$

$$C = C_o[\eta/(\eta + \lambda\tau_i)] \exp[-\lambda\tau_i(\eta - 1)/\eta] \quad \text{dla EPM}, \quad (\text{II.10})$$

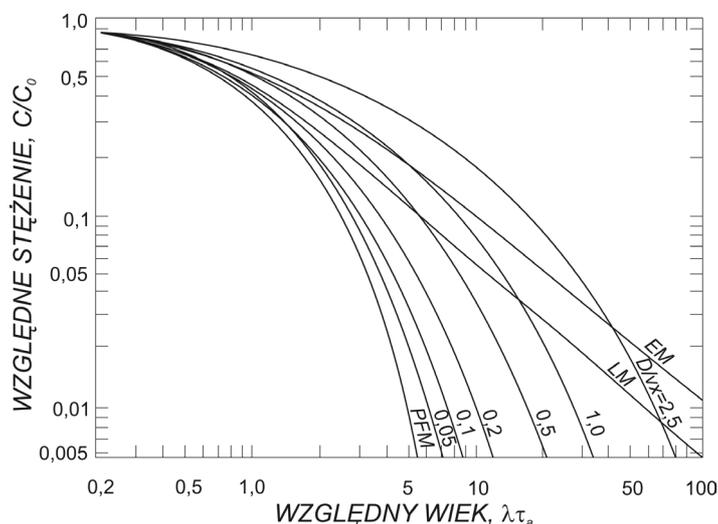
$$C = C_o \exp\{(2P_D)^{-1} [1 - (1 + 4P_D\lambda\tau_i)^{1/2}]\} \quad \text{dla DM}. \quad (\text{II.11})$$

Mierzony stosunek  $C/C_o$ , wynikający z rozpadu promieniotwórczego, daje różne wartości średniego wieku ( $\tau_i$ ) w zależności od typu modelu najlepiej opisującego rozkład czasowy przepływu strug wody. W przypadku modeli dwuparametrowych (EPM i DM), stosowanych do interpretacji znacznika o stałym stężeniu na wejściu, obliczenie wieku nie jest możliwe bez niezależnej informacji o wielkości drugiego parametru występującego we wzorach (II.10) i (II.11). W przypadku modelu tłokowego (PFM), wiek znacznikowy ( $\tau_i$ , wg wzoru II.8) jest równy wiekowi radioizotopowemu ( $\tau_a$  wg wzoru 2.8) i jest często nazywany „wiekiem pozornym” (ang. *apparent age*). Wielu autorów, mimo stosowania tego terminu, traktuje otrzymane rezultaty jako rzeczywiste. Wiek otrzymany z modelu tłokowego jest teoretycznie najniższą granicą możliwych wieków, przy pominięciu innych procesów mogących powodować zmiany stężenia znacznika (np. sorpcja lub podziemna produkcja radioizotopu).

Wiek radioizotopowy, tzn. wiek wynikający jedynie z rozpadu promieniotwórczego, może być obliczony także ze wzoru (II.9), tzn. po założeniu przepływu eksponencjalnego, co wymaga jednak wyraźnego uzasadnienia związanego ze strukturą badanego systemu. Trudno jest znaleźć w literaturze hydrogeologicznej uzasadnione przykłady praktycznych zastosowań wzoru (II.9). Zazwyczaj stosuje się wzór (II.8), zakładając dobrą stosowność modelu tłokowego dla znaczników znajdujących się w badanym systemie daleko od obszaru zasilania. Takie założenie dobrze odnosi się do  $^{14}\text{C}$  w erze przedbombowej,  $^{81}\text{Kr}$  (Lehmann in., 2003; Sturchio i in., 2004) oraz do  $^{39}\text{Ar}$  i  $^{36}\text{Cl}$  w przypadkach zaniedbywalnej produkcji podziemnej.

Różnice między wiekiem obliczonym ze wzoru (II.8) a wiekiem wynikającym z innego niż tłokowy charakter przepływu są tym większe, im mniejsza jest wartość  $C/C_o$ , czyli im większa jest względna wartość  $t_a$ , jak to wynika z krzywych obliczonych różnymi modelami i pokazanymi na rysunku II.7. Z rysunku tego widać także, że poszczególne modele dają zbliżone wartości  $t_a$  w przypadkach małych względnych wartości wieku, czyli dla  $C/C_o$  bliskich 1, powiedzmy dla  $C/C_o$  w granicach między

1 i 0,6. Tłumaczy to dobrą stosowalność modelu tłokowego dla znaczników promieniotwórczych o stałym stężeniu na wejściu do systemu wody podziemnej.



Rys. II.7. Zależności między względnym wiekiem ( $\lambda\tau_a$ ) a względnym stężeniem znacznika ( $C/C_0$ ) dla różnych modeli w przypadku  $C_0 = \text{constant}$  (Małoszewski i Zuber, 1982; Zuber, 1986a).  
W przypadku małych wartości  $\lambda\tau_a$ , wartości  $C/C_0$  są bliskie jedności i słabo zależne od typu modelu.  
Im dłuższy półokres rozpadu, czyli im mniejsza stała rozpadu  $\lambda$  ( $\lambda = \ln 2/t_{1/2}$ ), tym dłuższy wiek ( $\tau_a$ ) spełnia ten warunek

Z rysunku II.7 widać, że wbrew potocznie przyjętym poglądom, model eksponencyjny wcale nie jest krańcowym modelem. W niektórych przypadkach zarówno model dyspersyjny (Małoszewski i Zuber, 1982), jak i inne modele (Kirchner i in., 2000) mogą dawać szerszy rozkład wieku.

Należy zauważyć, że wzór (II.8) chociaż jest identyczny ze wzorem (2.8), ale może opisywać zupełnie inną sytuację fizyczną. Wzór (2.8) dotyczy zarówno systemu dynamicznego, jak i stagnacyjnego, a wzór (II.8) jedynie systemu dynamicznego, czyli systemu z przepływającą wodą, w którym przyjęto przybliżenie przepływu tłokowego. Przypomnijmy, że zgodnie z rozdz. 2.1.6, dla skał o pojedynczej porowatości i dla znacznika podlegającego jedynie rozpadowi promieniotwórczemu, przyjmuje się, że  $\tau_a = \tau_r = \tau_w$ , tzn., że wiek znacznika promieniotwórczego równy jest wiekowi, jaki by był obserwowany za pomocą znacznika konserwatywnego i także równy jest wiekowi wody, zdefiniowanemu przez prawo Darcy'ego i porowatość aktywną. Konieczność stosowania różnych definicji wieku powoduje często niejasności lub nawet nieporozumienia, powstające przy czytaniu literatury dotyczącej metod znacznikowych.

Na przykład w literaturze krajowej znalazła się niezbyt precyzyjna definicja wieku trytowe (Dowgiałło i in., 2002), prowadząca w konsekwencji do dalszych następujących nieprecyzyjnych

stwierdzeń: „Przez „wiek” wody należy tu rozumieć wartości wynikające z przemian promieniotwórczych jej rozpuszczonych składników lub trytu, przy założeniu tłokowego modelu przepływu wód podziemnych. Wartość ta jest większa od wieku rzeczywistego, tj. czasu przebywania wody w systemie wodonośnym (*residence time*)” (Dowgiałło i Nowicki, 1997). Model tłokowy daje najmniejsze a nie największe wartości wieku, zarówno dla znaczników, jak i przy rozpatrywaniu hydrodynamiki przepływu. Zawyżone wartości wieku mogą występować w przypadku zastosowania tego modelu, jeżeli znacznik nie jest zachowawczy, lub jego początkowe stężenie zostało błędnie oszacowane. Ponadto, w metodzie trytowej nie wykorzystuje się rozpadu trytu, tylko impuls stężenia tego znacznika w wodach infiltracyjnych, wynikający z chronologii prób z bronią termojądrową w atmosferze. Wreszcie, istnieje również szereg niepromieniotwórczych znaczników służących do określania wieku wód (np.  $^4\text{He}$ , freony i  $\text{SF}_6$ ) i dlatego wieku wody nie należy generalnie definiować poprzez rozpad promieniotwórczy.

### II.2.1.2. Znaczniki ulegające rozpadowi i/lub innym zmianom

Model przepływu tłokowego dla znacznika ze stałym stężeniem na wejściu jest często kombinowany z modelami procesów, jakim podlega znacznik w czasie przepływu, np. z modelem dyfuzji do stref stagnacyjnych, wymiany izotopowej z fazą stałą, podziemnego wytwarzania (produkcji) znacznika lub reakcji hydrochemicznych.

Takie kombinacje najczęściej są stosowane do interpretacji  $^{14}\text{C}$  (rozdz. 1.3.4 i 2.1.3) w dużych systemach, o dobrze określonym kierunku przepływu. Reakcje hydrochemiczne były uwzględniane między innymi przez Plummera i Sprinkla (2001) oraz Kempa i in. (2002) oraz były szczegółowo dyskutowane przez Kalina (1996, 2000). Większość autorów stosujących metodę  $^{14}\text{C}$  rozważa czynniki hydrochemiczne jako główny powód zmian zawartości  $^{14}\text{C}$ , zaniedbując efekty fizyczne (dyfuzję i/lub wymianę izotopową) wpływające na migrację znacznika, chociaż Sudicky i Frind (1981) wykazali możliwość opóźnienia migracji  $^{14}\text{C}$  wskutek dyfuzji do nadległych i niżejległych sedymentów w przypadku małej miąższości warstwy wodonośnej. Takie opóźnienie prowadzi do pozornie zbyt dużych wieków wody. Sanford (1997) rozważył natomiast opóźnienia migracji  $^{14}\text{C}$  wskutek wymiany dyfuzyjnej z przewarstwieniami o małej wodoprzewodności. Możliwość takich opóźnień dotyczy wszystkich znaczników, o czym niektórzy autorzy zapominają, chociaż są one istotne przede wszystkim w dużych systemach o wolnym przepływie i stosunkowo małej miąższości warstwy wodonośnej.

Najistotniejsze są jednak opóźnienia wynikające z podwójnej lub potrójnej porowatości, omówione szczegółowo w rozdz. 1.2.6. Zmiany stężenia znacznika mogą też być wywołane dopływem wód młodszych z przesiąkania, zachodzącego wzdłuż linii przepływu w zakrytym systemie o znacznej rozciągłości (Geyh i Backhaus, 1979; Geyh i in. 1984). Taki typ zasilania dominuje w piaskach oligocenu niecki mazowieckiej, co utrudnia datowanie wód tego systemu z użyciem prostych modeli.

Możliwość produkcji podziemnej jest także istotną komplikacją metody  $^{39}\text{Ar}$  (Aneks I.6.1), a także metody wykorzystującej  $^{36}\text{Cl}$  (Aneks I.6.7). Na przykład w wielkim basenie australijskim (*Great Artesian Basin*) model tłokowy był połączony z modelem produkcji *in situ*  $^{36}\text{Cl}^-$ , dla uzyskania zgodności izochron znacznika z izochronami wyznaczonymi z danych hydrodynamicznych oraz z rozkładem przestrzennym  $\text{Cl}^-$  (Bentley

i in., 1986a, 1986b). Jednak nawet dla tego stosunkowo prostego systemu istnieją w literaturze bardzo różne poglądy odnośnie do poprawnej interpretacji  $^{36}\text{Cl}$ , co obrazuje ograniczenia tego znacznika (Phillips i in., 1984; Torgersen i in., 1991; Andrews i Fontes, 1993; Phillips, 2000). Pouczający przykład narastania stężenia  $^{36}\text{Cl}$  wskutek wytwarzania podziemnego jest zawarty w pracy Lippmann i in. (2003).

Kilka różnych modeli wykorzystano także do interpretacji danych znacznikowych w systemie *Milk River* w Kanadzie, np. model tłokowy połączony z modelem produkcji *in situ*  $^{36}\text{Cl}^-$  (Bentley i in., 1986a, 1986c), podobny model w kombinacji z podziemną produkcją i filtracją membranową (ultrafiltracją) (Hendry i Schwarz, 1988) lub wymianą dyfuzyjną z nadległymi i podległymi utworami (Nolte i in., 1991). Ten ostatni model został poszerzony o interpretację rozkładów przestrzennych  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ , wynikających z postulowanej zmiany klimatu w przeszłości i napływu wód słodkich wskutek erozyjnego odkrycia wychodni (Małoszewski i Zuber, 1993b). Według tych ostatnich autorów, możliwość dobrego dopasowania różnych modeli matematycznych, wynikających z różnych modeli koncepcyjnych, pokazuje brak możliwości uzyskania jednoznacznego modelu koncepcyjnego, mimo zgodnych wartości wieku wód, a brak jednoznacznej identyfikacji modelu koncepcyjnego oznacza dla tego systemu brak wiarygodnego wyjaśnienia genezy zasolenia wody.

Próby zastosowania metody  $^{36}\text{Cl}$  były podjęte również w Polsce. Dowgiałło i in. (1988a, 1988b, 1990, 1991) opisali próby interpretacji wiekowych rezultatów analiz  $^{36}\text{Cl}$  wykonanych dla piasków oligocenu niecki mazowieckiej i dla kredy gdańskiej, stosując prosty model zawierający kombinację przepływu tłokowego, rozcieńczenia stosunku  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  wskutek domieszki Cl oraz rozpadu radioaktywnego wskutek upływu czasu od zasilania wodami atmosferycznymi zawierającymi  $^{36}\text{Cl}$ . Otrzymano wiek niezgodny z innymi oszacowaniami.

Model tłokowy w kombinacji z procesami hydrogeochemicznymi stosowany jest także do interpretacji danych uzyskiwanych metodą uranową, w której mierzony jest stosunek  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Metoda ta, wprowadzona przez Cowarta i Osmonda (1976) i bardziej szczegółowo opisana przez Osmonda (1980), Fröhlicha i in. (1984) i Osmonda i Cowarta (2000), nie znalazła jednak szerszego wykorzystania do datowania wód ze względu na dominację czynników hydrogeochemicznych nad czynnikiem czasu. Metoda ta została także opracowana i zastosowana w Polsce do badania wód niecki mazowieckiej (Nowicki, 1988, 1991).

## II.2.2. Znaczniki o zmiennym stężeniu na wejściu (ang. *transient tracers*)

### II.2.2.1. Metoda trytowa

Duże stężenie trytu w atmosferze, zapoczątkowane próbami bomb wodorowych w 1952 r., z maksimum w latach 1962–1963 (p. rozdz. 1.3.2), dało silny sygnał na wejściu większości systemów wód podziemnych, stwarzając wyjątkową możliwość określania wieku młodych wód w szerokim zakresie, zależnym od charakteru rozkładu

czasu przepływu. Należy zauważyć, że po wykorzystywaniu zmiennego stężenia znacznika na wejściu, rozpad promieniotwórczy jest czynnikiem ograniczającym stosowalność danego znacznika. Dla trytu zasadniczą trudność w wyznaczaniu wieku wynika z niepewności obliczenia średniej wartości funkcji wejścia w danym roku, wskutek sezonowej zmienności stężenia trytu w infiltrującej wodzie. Przybliżony sposób rozwiązania tego problemu jest przedstawiony poniżej. Średnie stężenie trytu w wodzie infiltrującej w danym roku można wyrazić następującym wzorem:

$$C_{\text{in}} = \frac{\sum_{i=1}^{12} C_i I_i}{\sum_{i=1}^{12} I_i} = \frac{\sum_{i=1}^{12} C_i \alpha_i P_i}{\sum_{i=1}^{12} \alpha_i P_i}, \quad (\text{II.12})$$

gdzie odpowiednio  $C_i$ ,  $P_i$  i  $I_i$  są średnim stężeniem trytu w opadach, sumą opadu i sumą infiltracji w  $i$ -tym miesiącu. Współczynnik infiltracji ( $\alpha_i = I_i/P_i$ ) reprezentuje ułamek wody opadowej dochodzącej do systemu podziemnego w wyniku opadów w  $i$ -tym miesiącu.

Funkcja wejścia jest to ciąg wartości  $C_{\text{in}}$  obliczonych dla wszystkich lat poprzedzających datę ostatniego poboru próbki. Dla interpretacji wczesnych danych trytowych z ubiegłego wieku, obliczenia należy rozpocząć dla okresu stałych stężeń przed okresem testów z bombami termojądrowymi. W innych przypadkach obliczenia można rozpocząć od 1954 r.

We wczesnym okresie stosowania metody trytovej były podjęte próby szacowania ilości wody infiltrującej w każdym miesiącu dla znalezienia funkcji  $C_{\text{in}}(t)$  (Anderson i Sevel, 1974; Przewłocki, 1975). Zazwyczaj jednak współczynniki infiltracji w poszczególnych miesiącach pozostają nieznane i trzeba stosować przybliżenia. Najczęściej zakłada się stały stosunek współczynników infiltracji letniej ( $\alpha_s$ ) i zimowej ( $\alpha_w$ ), tzn.  $\alpha = \alpha_s/\alpha_w$ . Wzór (II.12) upraszcza się wtedy do postaci (II.13), a wartość liczbowa  $\alpha$  określa się na podstawie doświadczeń uzyskanych ze stosowania wzoru (II.14) (Grabczak i in., 1984; Małoszewski i Zuber, 1996).

$$C_{\text{in}} = \frac{\left[ \left( \alpha \sum_{i=4}^9 C_i P_i \right)_s + \left( \sum_{i=10}^3 C_i P_i \right)_w \right]}{\left[ \left( \alpha \sum_{i=4}^9 P_i \right)_s + \left( \sum_{i=10}^3 P_i \right)_w \right]}. \quad (\text{II.13})$$

Na północnej półkuli przyjmuje się okres od kwietnia do września jako miesiące letnie i od października do marca jako zimowe. Suma miesięcznych opadów powinna być wzięta z najbliższej stacji meteorologicznej lub jako uśrednione wartości z dwóch albo trzech sąsiednich stacji. Stężenie trytu w opadach na terenie Polski może być przybliżane da-

nymi dostępnymi dla Krakowa (Duliński i in., 2001a; <http://kfs.ftj.agh.edu.pl/opady>), które dla okresu przed rozpoczęciem obserwacji w stacji krakowskiej (1975 rok) zostały ekstrapolowane według korelacji z obserwacjami w Wiedniu (Austria), Ottawie (Kanada) i z najwcześniejszymi obserwacjami z Walencji (Davis i in., 1967). Symulacje pokazują, że staranny dobór najbliższych stacji, zarówno meteorologicznej, jak i prowadzącej pomiary trytu, nie ma istotnego znaczenia w przypadku obecnie badanych wód, jeżeli średni wiek wody wyraźnie przekracza 20 lat.

Wzór (II.12) może też być wyrażony dla zmiennych sezonowo wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ . Znając uśrednione z kilku lat wartości delt wód opadowych w danym rejonie oraz średnie wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  płytkich wód podziemnych (z założenia zasilanych w ostatnich latach), można obliczyć lokalną wartość  $\alpha$ , zarówno dla  $\delta^{18}\text{O}$ , jak i dla  $\delta^2\text{H}$ , przekształcając wzór (II.12) w następującą postać:

$$\alpha = \frac{\left[ \left( \sum_{i=10}^3 P_i \delta_i \right)_w - \delta \left( \sum_{i=10}^3 P_i \right)_w \right]}{\left[ \delta \left( \sum_{i=4}^9 P_i \right)_s - \left( \sum_{i=4}^9 P_i \delta_i \right)_s \right]} \quad (\text{II.14})$$

Stosując wzór (II.4), Grabczak i in. (1984) znaleźli  $\alpha = 0,7$  dla rejonu Krakowa, co oznacza, że do wód podziemnych dostaje się ok. 70% wody z miesięcy letnich w stosunku do wody z miesięcy zimowych. Taka wartość współczynnika  $\alpha$  wydaje się być niezgodna z obserwacjami hydrogeologicznymi, które często wykazują nawet kompletny brak zasilania wód podziemnych w lecie wskutek intensywnej transpiracji. Jest to jednak sprzeczność pozorna, gdyż rośliny pobierają ze strefy korzeniowej zarówno wodę letnią, jak i obecną tam wodę z miesięcy zimowych. W efekcie, w zimie dociera do strefy nasyconej pozostałość zarówno wody zimowej, jak i wody letniej z poprzednich lat, a woda zarówno letnia jak i zimowa z ostatniego roku zajmują najwyższe pozycje w profilu głębokościowym. Opierając się na braku zasilania letniego, we wczesnych zastosowaniach metody trytowej przyjmowano błędnie  $\alpha = 0$  (Davis i in., 1967), lub  $\alpha = 0,05$  (Małozzewski i Zuber, 1982). Grabczak i in. (1984) wykazali, że interpretowane wieki wód dwóch systemów wodonośnych w rejonie Krakowa mało zależą od wartości  $\alpha$  w zakresie 0,4–0,80. Dlatego dla obszaru Polski można przyjmować  $\alpha = 0,70$ . Na rysunku 1.18 w rozdz. 1.3.2 pokazana jest funkcja wejścia dla rejonu Krakowa obliczona dla takiej wartości  $\alpha$ .

Określany metodą trytową czas przebywania wody (wieki) w systemach podziemnych obejmuje zarówno czas infiltracji przez strefę nienasyconą, jak i czas przepływu w strefie nasyconej. Pod tym względem metoda trytowa istotnie różni się od metod opartych na pomiarach gazów atmosferycznych rozpuszczonych w wodzie lub na pomiarze  $^3\text{He}$  powstającego z trytu. Dla wielu młodych wód podziemnych czas migracji przez strefę nienasyconą jest porównywalny ze średnim czasem przepływu do ujęcia w strefie nasyconej lub nawet przekracza czas przepływu w strefie nasyconej (Zuber i in., 1985).

### II.2.2.2. Metoda trytowo-helowa

Metoda trytowo-helowa została zastosowana początkowo w limnologii (Torgersen i in., 1977, 1979), a następnie w badaniach wód podziemnych (Weise i Moser, 1987; Takaoka i Mizutani, 1987; Poreda i in., 1988; Schlosser i in., 1988, 1989). W metodzie tej mierzy się stosunek stężenia  $^3\text{He}$  powstałego z trytu do stężenia trytu. Najważniejszą zaletą tej metody jest niezależność tego stosunku, a więc i obliczonego wieku wody, od stężenia trytu na wejściu do strefy nasyconej. Ta niezależność występuje jedynie dla modelu tłokowego (PFM), w którym wiek znacznikowy wyrażony jest wzorem:

$$\tau_t = \lambda^{-1} \ln \left[ 1 + \frac{C_{\text{He}}}{C_{\text{H}}} \right], \quad (\text{II.15})$$

gdzie  $\lambda$  jest stałą rozpadu trytu ( $1/\lambda = t_{1/2}/\ln 2 = 12,32/0,693 = 17,9$  lat),  $C_{\text{He}}$  stężeniem  $^3\text{He}$  powstałego z rozpadu trytu i wyrażonego w jednostkach trytowych i  $C_{\text{H}}$  stężeniem trytu w jednostkach trytowych. Stężenie  $C_{\text{He}}$  jest zazwyczaj wyrażane w  $\text{cm}^3$  STP/g  $\text{H}_2\text{O}$ . Dla uzyskania jego wartości w jednostkach trytowych należy zastosować mnożnik  $4,01 \cdot 10^{14}$ . Tak wyrażone stężenie reprezentuje zawartość  $^3\text{He}$ , wynikającą z obecności  $^3\text{H}$  w badanej wodzie.

W najnowszej wersji programu FLOWPC (IAEA, 2002b) istnieje odpowiednia opcja, pozwalająca modelować stężenie  $^3\text{He}$  wg wzoru (II.16) podanego przez Małozzewskiego i Zubera (1983). Brak jest jednak przykładów praktycznego zastosowania takiej interpretacji

$$C_{\text{He}} = \int_0^{\infty} C_{\text{in}}(t - \tau) g(\tau) [1 - \exp(-\lambda\tau)] d\tau, \quad (\text{II.16})$$

gdzie  $C_{\text{in}}$  jest wejściowym stężeniem trytu.

Metoda helowo-trytowa może też być stosowana w innej wersji. Zakładając brak ucieczki  $^3\text{He}$  z badanego systemu, suma  $^3\text{He} + ^3\text{H}$  reprezentuje stężenie znacznika zachowawczego o funkcji wejścia opisanej bezpośrednio funkcją wejścia trytu (Solomon i Sudicky, 1991). Stosuje się wtedy wzór (II.1), przyjmując człon opisujący rozpad jako równy jedności.

Wbrew oczekiwaniom, obie wersje metody helowo-trytowej nie oferują perspektywy przedłużenia wykorzystania w przyszłości iniekcji trytowej z okresu testów termojądrowych. Według danych literaturowych obie wersje metody pozwalają określać wiek jedynie poniżej 30–40 lat. To ograniczenie zakresu datowania wynika głównie z trudności w wyodrębnieniu stężenia  $^3\text{He}$ , będącego rezultatem jedynie obecności trytu w wodzie od innych źródeł  $^3\text{He}$  (Torgersen i in., 1979; Weise i Moser, 1987; Schlosser i in., 1989). Trudności w stosowaniu metody  $^3\text{He}/^3\text{H}$  opisali również Happel i in. (2006).

Korzystną właściwością metody  $^3\text{He}/^3\text{H}$  jest możliwość określania wieku wody w strefie nasyconej. Znane są przykłady zastosowania tych metod w badaniach czasu

infiltracji pionowej w strefie nasyconej, pozwalające określić wielkość zasilania płytko zalegających wód (Solomon i in., 1993; Ekwurzel i in., 1994), a także przykłady kalibracji modeli przepływu (np. Sheets i in., 1998). Jednak powyżej zwierciadła wody nadmiar  $^3\text{He}$ , pochodzący z rozpadu trytu, ucieka dyfuzyjnie do powietrza zawartego w porach i stamtąd do atmosfery. Na przykład Weise i in. (1992b) stwierdzili stałe wartości  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , wynikające z równowagi z atmosferą, w strefie nienasyconej żwirów do głębokości 25 m. Oznacza to, że metody  $^3\text{He}/^3\text{H}$  i  $^3\text{He}+^3\text{H}$  pozwalają jedynie określać wiek wody wzdłuż linii przepływu w strefie nasyconej, a więc dają generalnie niższe wartości wieku niż wiek otrzymywany metodą trytową, gdyż tryt wędruje razem z cząsteczkami wody także przez strefę nienasyconą. Ucieczkę trytu w procesie wymiany molekularnej między infiltrującą wodą a parą wodną w porach strefy nienasyconej przyjmuje się jako zaniedbywalną. Natomiast dyfuzyjna ucieczka  $^3\text{He}$  ze strefy nienasyconej powoduje istotne ograniczenie metody  $^3\text{He}+^3\text{H}$ , gdyż w takim przypadku stężenie  $^3\text{He}+^3\text{H}$  nie reprezentuje ani przepływu przez obie strefy, ani przepływu tylko przez strefę nasyconą, jak to jest w przypadku metody  $^3\text{He}/^3\text{H}$ .

W Polsce nie ma jak dotychczas laboratorium mającego możliwość pomiaru  $^3\text{He}$  do celów hydrogeologicznych. Jednak powyższe omówienie metod  $^3\text{He}/^3\text{H}$  i  $^3\text{He}+^3\text{H}$  było konieczne ze względu na ich popularność w kilku krajach i częste odnośniki w literaturze fachowej, niestety prawie zawsze pomijające dyskusję istotnych ograniczeń. Nieliczne wczesne oznaczenia wykonane w laboratoriach zagranicznych potwierdziły wyrażone powyżej ograniczenia (Grabczak i in., 1982). Wieki trytowe wody z ujęcia w Nowej Hucie wskazują na znaczny udział w ich wartościach czasu infiltracji pionowej przez strefę nienasyconą lessów i piasków. W tym czasie  $^3\text{He}$  powstający z trytu mógł uciekać do atmosfery i rzeczywiście stężenia  $^3\text{He}$  były zbyt małe. Natomiast zbyt małe stężenie  $^3\text{He}$  w źródłach Czatkowic mogły wynikać zarówno z ucieczki w strefie aeracji, jak i z kanałów krasowych blisko miejsc wypływu. Podobnie dla ujęcia w Iwinach diskutowanego w rozdz. 2.1.2, stężenia  $^3\text{He}$  były zdecydowanie zbyt małe w stosunku do wieku określonego metodą trytową, przypuszczalnie ze względu na ucieczkę  $^3\text{He}$  w strefie aeracji.

### II.2.2.3. Metoda kryptonu-85

Obecność  $^{85}\text{Kr}$  w atmosferze jest rezultatem emisji z elektrowni jądrowych i zakładów produkcji plutonu do celów wojskowych. Mimo znacznych różnic przestrzennych i czasowych, średnie stężenie  $^{85}\text{Kr}$  w atmosferze północnej półkuli jest reprezentowane przez gładką funkcję (rozd. I.6.1). Należy zauważyć, że stężenia  $^{85}\text{Kr}$  wyraża się w stosunku do Kr całkowitego, czyli w jednostkach aktywności właściwej. Tak wyrażone stężenie  $^{85}\text{Kr}$  jest niezależne od rozpuszczalności kryptonu w wodzie, a więc nie ma potrzeby stosowania poprawek na wysokość położenia obszaru zasilania, czy nadmiaru rozpuszczonego powietrza, koniecznych w innych metodach korzystających ze znaczników gazowych (p. Aneksy II.2.2.2 i II.2.2.6). W takiej sytuacji stężenia atmosferyczne są bezpośrednio stosowane jako funkcja wejścia (rys. 1.19 w rozdz. 1.3.3). Dzięki tym zaletom  $^{85}\text{Kr}$  jest jednym z najbardziej obiecujących znaczników do datowania wód

młodych w przyszłości. Obecnie największym ograniczeniem metody jest konieczność poboru dużej próbki wody, chociaż prowadzone są prace ukierunkowane na istotne zredukowanie wymaganej objętości (Loosli i in., 2000).

Pierwsze zastosowanie metody kryptonowej do badania wody podziemnej zostało dokonane w Polsce (Różański i Florkowski, 1979), ale metoda ta została następnie zaniechana ze względów technicznych i ekonomicznych. Obecnie żadne laboratorium w naszym kraju nie wykonuje oznaczeń  $^{85}\text{Kr}$  do celów hydrogeologicznych, chociaż metoda ta jest stosowana w USA oraz w Szwajcarii.

#### II.2.2.4. Metoda radiowęglowa

Zazwyczaj ze względu na znaczne koszty analizy radiowęglą nie jest on mierzony w młodych wodach, tzn. w wodach zawierających tryt, oprócz niektórych przypadków ukierunkowanych na określanie proporcji wód mieszanych w badanych ujęciach. Teoretycznie można podjąć próby interpretacji impulsu powstałego w wyniku prób jądrowych za pomocą wzoru (II.1), jednak duża niepewność określenia wejściowego stężenia  $^{14}\text{C}$  (p. Aneks I.3) bardzo ogranicza wiarygodność wyznaczanego wieku. Dodatkowe niepewności wynikają z różnego czasu przejścia  $^{14}\text{C}$  do wód w strefie korzeniowej i redukcji impulsu bombowego  $^{14}\text{C}$ , wskutek rozkładu starszej materii organicznej (Genty i Massault, 1999), co praktycznie wyklucza możliwości interpretacyjne impulsu bombowego. Należy też pamiętać o dużym stałym stężeniu tego znacznika w okresie przed rozpoczęciem prób z bombami termojądrowymi, czyli funkcja wejścia musi być liczona od bardzo dawna, zależnie od średniego czasu przepływu. W razie wątpliwości należy próbować, który czas rozpoczęcia obliczeń nie powoduje zmian wyjściowego stężenia.

#### II.2.2.5. Metoda izotopu tlenu-18

Sezonowe zmiany wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  (p. Aneks I.1) mogą być wykorzystane do badania bardzo młodych wód o średnim czasie przepływu do kilku lat. W praktyce wykonuje się jednak tylko pomiary  $\delta^{18}\text{O}$ . Takie badania mają zastosowanie w badaniach czasu spływu z małych zlewni i do udziału wody rzecznej w ujęciach wód usytuowanych w bezpośrednim sąsiedztwie rzek. Dane wejściowe dla zlewni uzyskuje się z deszczomierza umieszczonego w zlewni, a dane wyjściowe ze strumienia drenującego zlewnię (Bergman i in., 1986; Małoszewski i in., 1992b). Funkcja wejścia może być wyrażona wzorem:

$$\delta_{in} = \frac{\bar{\delta} + [\alpha_i P_i (\delta_i - \bar{\delta})]}{\sum_{i=1}^n \alpha_i P_i / n}, \quad (\text{II.17})$$

gdzie  $\bar{\delta}$  jest średnią wartością wejścia, która musi być równa średniej wartości wyjścia  $\delta^{18}\text{O}$  lub  $\delta^2\text{H}$ ,  $n$  jest liczbą miesięcy obserwacji (dwutygodniowych względnie tygodniowych okresów),  $\alpha_i$  jest współczynnikiem infiltracji w  $i$ -tym okresie,  $\delta_i$  jest

wartością delta w  $i$ -tym okresie i  $P_i$  jest sumą opadów w  $i$ -tym okresie. Zazwyczaj  $\alpha_i$  jest nieznanne i musi być założone, albo obliczone ze wzoru (II.13) z odpowiednio wyrażonym sumowaniem.

Wykorzystanie zmienności w czasie izotopów trwałych (sezonowej lub nawet w poszczególnych opadach) wymaga bardzo częstego próbkowania za pomocą automatycznych próbników, co ogranicza zastosowanie tej metody do rozwiązywania jedynie zagadnień badawczych na małych obszarach retencyjnych. Bardziej praktyczne zastosowanie znajduje ta metoda w określaniu wielkości udziału wód powierzchniowych (rzecznych lub jeziornych) w ujęciach wód podziemnych oraz w określaniu czasu dopływu i dyspersji w strumieniu tych dopływających wód powierzchniowych (p. rozdz. 2.5).

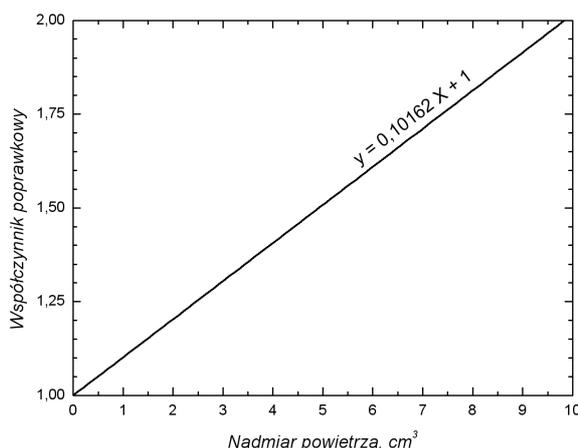
#### II.2.2.6. Metody freonów i SF<sub>6</sub>

Omówione w rozdz. 1.3.3 i Aneksie I.6.2 freony i sześćofluorek siarki o zmiennych w czasie stężeniach atmosferycznych są obiecującymi znacznikami dla datowania wód młodych (Thompson i Hayes, 1979; Busenberg i Plummer, 1992, 2000; Ekwurzel i in., 1994; Cook i Solomon, 1997; Oster i in., 1996; Plummer i Busenberg, 2000). W niektórych krajach (USA i Szwajcaria), wymienione znaczniki stosuje się niemal rutynowo. Zazwyczaj mierzone są równolegle freon-11 (CCl<sub>3</sub>F<sub>1</sub> lub w skrócie F-11 albo CFC-11), freon-12 (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> albo w skrócie F-12 albo CFC-12) i freon-113 (C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub> albo w skrócie F-113 albo CFC-113) oraz SF<sub>6</sub>. Czasami do interpretacji wykorzystuje się stosunki stężeń freonów. Stężenie SF<sub>6</sub> narasta w atmosferze w sposób monotoniczny, a stężenie freonów po długim okresie narastania monotonicznego zaczyna obecnie powoli zmniejszać się. W strefie nasyconej znaczniki te zachowują się zazwyczaj jak substancje zachowawcze (zwłaszcza SF<sub>6</sub> i F-12). Czas ich migracji przez strefę nienasyconą jest zazwyczaj zaniedbywalnie krótki wskutek szybkiej dyfuzji przez powietrze znajdujące się w tej strefie. Jednak w strefach nienasyconych, o dużej miąższości i dużej wilgotności, związanej zazwyczaj z drobnoziarnistym materiałem skalnym, zachodzi konieczność wprowadzenia poprawki, uwzględniającej czas wędrówki dyfuzyjnej przez strefę nienasyconą (Cook i Solomon, 1995; Busenberg i Plummer, 2000). Wskutek szybkiej dyfuzyjnej wędrówki przez strefę nienasyconą, funkcje wejścia freonów i SF<sub>6</sub> określane są zazwyczaj dla zwierciadła wody. W związku z tym, podobnie jak dla metod helowo-trytowych, czas przebywania (wiek) określane tymi metodami odnosi się zazwyczaj jedynie do strefy nasyconej, co w zasadniczy sposób różni te metody od metody trytovej.

Zastosowanie freonów jest ograniczone ze względu na możliwe procesy sorpcji i rozkładu, które nie są jeszcze w pełni poznane. Silna degradacja freonów, zwłaszcza F-11, może zachodzić w środowiskach beztlenowych (Dunkle i in., 1993; Cook i in., 1995; Katz i in., 1995; Plummer i in., 1998a, 1998b; Bauer i in., 2001; Happel i in., 2003; Bockård i in., 2004). Wody zawarte w niektórych skałach wulkanicznych zawierają natomiast naturalny SF<sub>6</sub> (Busenberg i Plummer, 2000).

Dodatkowe trudności w stosowaniu freonów i SF<sub>6</sub> wynikają z konieczności uwzględniania rozpuszczalności gazów atmosferycznych zależnej od temperatury na

kontakcie atmosfera–woda i od ciśnienia, czyli od wysokości położenia obszaru zasilania nad poziomem morza. Bardzo istotnym ograniczeniem metody freonowej są lokalne zanieczyszczenia płytkich wód podziemnych, wywołane działalnością przemysłową, przede wszystkim wyciekami ze składowisk odpadów.



Rys. II.8. Współczynnik poprawkowy dla stężeń SF<sub>6</sub> w przypadku nadmiaru powietrza, w temperaturze 9 °C

Stężenie SF<sub>6</sub> i freonów, mogące służyć jako funkcje wejścia, pokazano na rysunku I.29 i I.30 w Aneksie I.6.2. W przypadku SF<sub>6</sub>, ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność tego gazu w wodzie, jego mierzone stężenie silnie zależy od tzw. nadmiaru rozpuszczonego powietrza (Busenberg i Plummer, 2000; Zuber i in., 2005a). Ten nadmiar powietrza powstaje wskutek rozpuszczania bąbelków powietrza przyczepionych do materiału skalnego i obejmowanych wodą wskutek wahań zwierciadła wody. Zgodnie z opisem zawartym w Aneksie I.6.2, do interpretacji wieku wody konieczne jest poprawianie funkcji wejścia o współczynnik wynikający ze stężenia rozpuszczonego powietrza. Alternatywnie można poprawiać mierzone stężenie SF<sub>6</sub> (Zuber i in., 2005a). Na rysunku II.8 przedstawiono współczynnik poprawkowy dla temperatury wody podziemnej, wynoszącej 9 °C, przez który należy podzielić mierzone stężenie w zależności od nadmiaru powietrza lub pomnożyć stężenie obliczone dla funkcji wejścia określonej dla wody wolnej od nadmiaru powietrza.

### II.3. Modele wielokomorowe

Kombinacje modeli jedno- i dwukomorowych mogą być stosowane w niektórych przypadkach badania małych zlewni lub dopływów do ujęć eksploatujących

zarówno wody podziemne, jak i wody powierzchniowe, np. z infiltracji brzegowej (rozdz. 2.5).

Modele wielokomorowe zostały wprowadzone do interpretacji znaczników środowiska w hydrogeologii przez Simpsona według prac Przewłockiego i Yurtsevera (1974), Simpsona i Ducksteina (1976) i Przewłockiego (1975). W literaturze światowej modele te noszą różne nazwy, najczęściej *compartment models*, *mixing-cell models*, *multi-cell models* i *discrete-state multi-cell models*. Przez dobór wymiarów komór i przepływów między nimi można w pewnym stopniu uwzględnić zmienności parametrów w systemie, a więc modele te stanowią stadium pośrednie między modelami jednokomorowymi (ang. *lumped-parameter models*) i modelami numerycznymi, uwzględniającymi zmienności parametrów wewnątrz systemów (ang. *distributed-parameter models*). Modele wielokomorowe są matematycznie wyrażane za pomocą numerycznych równań bilansu wody i znacznika. Jednak przy niezbyt dobrym sformułowaniu warunków początkowych można dojść do błędnego wniosku, że średni czas przepływu znacznika zachowawczego nie jest równy czasowi wymiany wody w systemie (np. rys. 9 w pracy Przewłockiego i Yurtsevera, 1974), co ilustruje niebezpieczeństwo związane ze zbyt swobodnym stosowaniem tych modeli, bez należytej kontroli warunków początkowych i brzegowych lub liczby szukanych parametrów.

Czytelnikowi zainteresowanemu bliżej modelami wielokomorowymi można zalecić przede wszystkim szczegółowy opis matematyczny zawarty w pracy Campany (2002). Według tego opisu, model wielokomorowy reprezentuje system wody podziemnej jako siatkę wzajemnie połączonych komór, przez które przepływa woda i rozpuszczona substancja (znacznik). Każda komora określa wybrany rejon systemu o zdefiniowanej jednorodności. Wewnątrz komory przepływ znacznika może odbywać się w sposób pośredni między dobrym mieszaniem (odpowiednik EM) lub przepływem tłokowym. Komory mogą być dowolnych rozmiarów i ułożone w konfiguracji jedno-, dwu- lub trójwymiarowej. Użytkownik modelu określa kierunki przepływu między komorami, zasilanie i odpływ. Parametry te są dobierane dla uzyskania zgodności między mierzonymi stężeniami znacznika a wartościami symulowanymi. Model może uwzględniać zmienny w czasie przepływ wody (Campana, 2002; Tezcan, 2002). Dla bardzo dużych systemów takimi modelami można symulować także zmiany przepływu związane ze zmianami klimatycznymi na przełomie glacjał–holocen. Przykład bardzo rozbudowanego modelu komorowego dla stałych przepływów i stałych składów izotopowych można znaleźć w pracy Wilcoxa i in. (2004).

Modele wielokomorowe dobrze nadają się do interpretacji przestrzennych lub przestrzenno-czasowych danych znacznikowych, a sieć poboru jest wystarczająco gęsta, aby istniała współzależność danych. Dodatkową zaletą tych modeli jest możliwość stosunkowo łatwego modelowania zarówno wielkości przepływu, jak i zmian stężenia znacznika.

W przypadku jednej komory model ten jest identyczny z modelem eksponencjalnym (EM), a przy nieskończonej liczbie jednakowych komór połączonych sze-

regowo (jednowymiarowy model) otrzymuje się przybliżenie modelu tłokowego (PFM). Jeżeli jednak stosuje się więcej niż dwie komory, liczba szukanych parametrów zwiększa się i rozwiązania przestają być jednoznaczne. Z tego względu nie należy stosować tych modeli do interpretacji zmian czasowych znacznika w jednym miejscu, gdyż w porównaniu z prostymi modelami jedno- i dwukomorowymi nie wnoszą żadnej dodatkowej informacji, stwarzając przy tym niebezpieczeństwo uzyskania fałszywej informacji (Małoszewski i Zuber, 1982). Można znaleźć wiele opublikowanych przykładów pozornie pomyślnego zastosowania tej metody, kiedy średni wiek wody najpierw był określany za pomocą przybliżenia jedną komorą (EM), a następnie szukano lepszego dopasowania przez wprowadzenie większej liczby komór, co nie jest poprawnym sposobem szukania parametrów.

Oprócz cytowanych prac, przykłady zastosowania modeli wielokomorowych do interpretacji przestrzennych danych trytowych można znaleźć w pracach Allisona i Hughesa (1975) oraz Campany i Mahina (1985), natomiast w pracach Llamasa i in. (1982) oraz Campany i Simpsona (1984) zawarte są przykłady interpretacji danych  $^{14}\text{C}$ . Kilka dalszych przykładów można znaleźć w innych pracach (np. Kirk i Campana, 1990; Campana i in., 1997; IAEA, 2002b). W przypadku  $^{14}\text{C}$  nie uwzględniano jednak różnic w zawartości rozpuszczonych węglanów w poszczególnych dopływach, co budzi poważne zastrzeżenia co do wiarygodności uzyskanych rezultatów, biorąc pod uwagę, że  $^{14}\text{C}$  jest znacznikiem rozpuszczonych związków węgla nieorganicznego (p. rozdz. 1.2.2 i Aneks I.3).

Istotnym rozszerzeniem modeli wielokomorowych jest połączenie trzech modeli koncepcyjnych:

- (a) wymienionego modelu wielokomorowego,
- (b) rozwiązania równań bilansu wody i rozpuszczonych składników przez optymalizację programowania kwadratowego,
- (c) matematycznego modelu łączącego odwrotny proces do oceny przewodności i współczynników zasobności w warunkach przepływu nieustalonego przez komory (Adar, 1996). Model oparty na tych koncepcjach można nazwać wielokomorowo-wieloznacznikowym (Dahan i in., 2004). Program do stosowania takiego modelu jest dostępny na dysku CD-ROM z IAEA (Adar i Kuells, 2002), ale jego użycie wymaga należytego doświadczenia i, poza wcześniejszymi pracami głównego autora i jego współpracowników, nie są znane inne zastosowania.

Brak jest dotychczas przykładu zastosowania modeli wielokomorowych do systemów wód podziemnych w Polsce. Wydaje się, że piaski oligocenu niecki mazowieckiej najbardziej nadawałyby się do zastosowania modelu wielokomorowego. Można jednak mieć wątpliwości, czy istniejące dane są wystarczające dla konstrukcji modelu dostarczającego istotnie nowych informacji. Wydaje się także, że dostępność komercyjnych programów numerycznych przepływu i migracji oraz skonstruowane już modele numeryczne centralnej części niecki mazowieckiej nie zostawiają wiele oryginalnych możliwości dla modeli wielokomorowych.

W literaturze można znaleźć również opisy innych modeli, które nie znalazły jednak zastosowania poza pojedynczymi przykładami (np. Colville, 1984; Bradsley, 1984).

## II.4. Numeryczne rozwiązania równania migracji

Migracja znaczników zarówno w strefie nienasyconej, jak i w strefie nasyconej jest najlepiej opisana rozwiązaniami numerycznymi równania migracji (transportu) opartymi na rozwiązaniach hydrodynamicznych (np. Konikov, 1996). Metody znacznikowe mogą być stosowane w kombinacji z modelowaniem numerycznym zarówno pola hydrodynamicznego, jak i transportu na wiele różnych sposobów. Najprostszym sposobem jest stosowanie numerycznego rozwiązania jednowymiarowego równania migracji do interpretacji danych znacznikowych w pojedynczych punktach poboru. W takim przypadku można nawet uzyskać lepsze dopasowanie niż za pomocą modeli jednokomorowych, ale wiarygodność takiego rozwiązania jest bardzo wątpliwa, jeżeli dopasowywano więcej niż jeden lub dwa parametry. Można także skonstruować model przepływu dla całego systemu i porównywać prędkości przepływu poszczególnych strug wody z prędkościami uzyskanymi z wieków znacznikowych. Najlepszym sposobem jest jednak zastosowanie modelu transportu (np. MT3D) opartego na modelu przepływu do obliczenia rozkładów przestrzennych lub przestrzenno-czasowych stężeń znacznika. Dane znacznikowe powinny wtedy służyć albo do poprawienia kalibracji, albo po prostu do potwierdzenia (walidacji) zgodności modelu z danymi doświadczalnymi.

Mając wykalibrowany model migracji, można otrzymać rozkład czasu dopływu do dowolnego ujęcia różnymi sposobami, np. przez symulację odpowiedzi systemu na krótkotrwałą iniekcję znacznika zachowawczego. Tak otrzymane rozkłady są zazwyczaj nieregularne i mogą znacznie różnić się od rozkładów generowanych przez proste modele jednokomorowe (np. Zoelmann i in., 2001).

W wielu pracach można znaleźć przykłady owocnego zastosowania metod numerycznych w kombinacji z metodami znacznikowymi (Airey i in. 1979; Robertson i Cherry, 1989; Wei i in. 1990; Barmen, 1994; Voss i Wood, 1994; Zoelmann i in., 2001; Bauer i in. 2001; Mattle i in., 2001; Izbicki i in., 2004). Bardziej szczegółowy opis i przykład zastosowania znaczników środowiska do numerycznego modelowania migracji podany jest w rozdz. 2.10.

Celowość stosowania metod znacznikowych do dodatkowej kalibracji modeli przepływu i migracji jest między innymi widoczna z analizy pracy prezentującej porównanie sześciu modeli opartych na różnych modelach koncepcyjnych jednego systemu wodonośnego (Harrar i in., 2003). Modele przepływu były kalibrowane poziomami zwierciadła wody i bilansem przepływów. Prognozy migracji hipotetycznego zanieczyszczenia dały znaczne różnice w czasach migracji (np. pojawienie się 0,01C<sub>0</sub> po czasie od <10 lat do 60 lat, a mediany po czasie od 550 lat do 2145 lat). Według autorów tej pracy „szerokie zakresy pierwszego pojawienia się roztworu i jego stężeń

uzyskane z sześciu modeli obrazują niepewności związane z prognozami migracji roztworów bazujących na modelach wykalibrowanych jedynie za pomocą ciśnień hydraulicznych i bilansu przepływu”.

Zgodnie z treścią Aneksu II.1.1, wszystkie omówione modele mają charakter deterministyczny. Istnieją także modele przepływu i migracji mające charakter stochastyczny. Ze względu na zwiększoną liczbę parametrów takie modele nie nadają się do interpretacji eksperymentów znacznikowych. Świat można traktować jako deterministyczny (Duda, 2005), a więc przepływ i migrację można zawsze opisać modelem deterministycznym. Jednak modele stochastyczne są bardziej przydatne, gdyż pozwalają ocenić niepewności wynikające z braku pełnej wiedzy o systemie, ponieważ nie potrafimy uwzględnić w sposób deterministyczny wszystkich zmienności przestrzennych i czasowych badanego systemu wód podziemnych. Owocne stosowanie modeli stochastycznych wymaga poznania rozkładów zmienności poszczególnych parametrów wchodzących w skład modelu, co rzadko jest dostępne, zwłaszcza dla systemów słabo poznanych, a takie systemy najczęściej badamy metodami znacznikowymi.

## II.5. Kalibracja i walidacja modeli

Każda ilościowa interpretacja danych znacznikowych przeprowadzana jest za pomocą jakiegoś analitycznego lub numerycznego modelu matematycznego, wynikającego z modelu koncepcyjnego danego systemu podziemnego. Zarówno wykonawca modelowania, jak i odbiorca rezultatów, chcą mieć pewność, że model i otrzymane rezultaty są wiarygodne. Różne terminologie są stosowane w hydrogeologii do opisu procesów związanych z uzyskiwaniem rezultatów i potwierdzaniem ich wiarygodności. W niniejszym rozdziale stosowane są koncepcje i terminologia przyjęte w projekcie Hydrocoin (NEA, 1990). Ani ta terminologia, ani koncepcje dalej prezentowane nie są powszechnie przyjęte w literaturze światowej, a tym bardziej polskiej. Niemniej jednak odzwierciedlają one tendencje istniejące w literaturze światowej związane z rozwijaniem i stosowaniem modeli matematycznych, gdyż użytkownik danych liczbowych, otrzymywanych z różnego rodzaju modelowań i symulacji komputerowych, musi mieć świadomość istniejących ograniczeń i konieczności potwierdzenia ich wiarygodności.

**Model koncepcyjny** (pojęciowy, ang. *conceptual model*) jest jakościowym opisem systemu podziemnego i jego reprezentacją (np., geometria, parametry, warunki brzegowe i początkowe) odniesionym do zamierzonego użycia modelu. Inaczej można zdefiniować model koncepcyjny jako hipotezę dotyczącą działania systemu lub procesu (Konikow, 1996). Stworzenie odpowiedniego modelu koncepcyjnego badanego systemu jest podstawą do jego analizy za pomocą modeli matematycznych.

**Model matematyczny** (ang. *mathematical model*) jest matematycznym sformułowaniem modelu koncepcyjnego fizycznych, chemicznych lub biologicznych procesów

zachodzących w systemie, zaprojektowanym w sposób zapewniający zrozumienie i/lub prognozowanie zachowania się systemu w określonych warunkach.

Te definicje modelu koncepcyjnego i matematycznego są zbieżne z definicjami podanymi w Aneksie II.1.1, zawierając jedynie nieco bardziej szczegółowe sformułowania, ułatwiające ich zrozumienie i stosowanie.

**Weryfikacja modelu matematycznego** (ang. *verification of a mathematical model*) lub jego kodu komputerowego jest uzyskana przez pokazanie, że model jest właściwym opisem modelu koncepcyjnego, a równania są prawidłowo zaprogramowane i rozwiązane. Model matematyczny powinien być zweryfikowany przed kalibracją.

**Kalibracja modelu** (ang. *model calibration*) (dopasowanie, potocznie fitowanie z ang. *fitting*) jest procesem rozwiązywania zagadnienia odwrotnego, tzn. ze znanych związków wejście–wyjście znajduje się parametry systemu. Kalibracja jest uzyskiwana metodą prób i błędów lub coraz częściej automatycznie z użyciem odpowiednich kodów komputerowych. Trzeba jednak pamiętać, że dobrze skalibrowany model nie oznacza modelu jedyne, gdyż inne zestawy parametrów mogą dać równie dobre dopasowanie (Bethke, 1992). Istnieją testy statystyczne badające dokładność dopasowania, jednak ostateczna decyzja dotycząca uznania kalibracji modelu za wystarczającą zależy od subiektywnego osądu osoby prowadzącej kalibrację (Bredehoeft, 2003). Przy obecnej dostępności kodów komputerowych stosowanie modeli matematycznych jest praktycznie dostępne dla każdego. Wybór odpowiedniego modelu koncepcyjnego, tzn. odpowiednie przyjęcie warunków brzegowych i początkowych, jest zagadnieniem fachowego wyboru, czyli w decydującym stopniu zależy od kwalifikacji osoby modelującej.

Zagadnienie wprost jest rozwiązywane, jeżeli dla znanych lub założonych parametrów uzyskuje się rezultaty na wyjściu modelu (np. prognozowanie). Testowanie hipotez także odbywa się przez porównywanie predykcji z danymi doświadczalnymi.

Zazwyczaj po etapie kalibracji szuka się jakiegoś niezależnego potwierdzenia adekwatności i wiarygodności modelu, co doprowadziło do wprowadzenia terminu walidacja.

**Walidacja** (definicja 1) (ang. *validation*) jest postępowaniem ukierunkowanym na uzyskanie potwierdzenia, że model jest poprawną reprezentacją procesu lub systemu. Walidacja jest szczególnie wiarygodna, jeżeli prognozy uzyskane ze skalibrowanego modelu zgadzają się z nowymi danymi doświadczalnymi uzyskanymi w warunkach odmiennych od tych użytych do kalibracji. W przeciwieństwie do kalibracji, walidacja jest czynnością jakościową, bazującą na doświadczeniu i osądzie interpretatora. Według Bredehoefta (2003), zamiast terminu walidacja, lepiej jest używać pojęcia dobrej kalibracji (ang. *well calibrated model*). Warto jeszcze dodać, że zamiast terminu „walidacja”, Bredehoeft i Konikow (1992) zaproponowali także „potwierdzenie modelu” (ang. *a model was confirmed*), rozumiane jako niezależne stwierdzenie adekwatności modelu do badanego systemu. Ten termin wydaje się być całkiem poprawny, ale nie przyjął się szerzej i ostatnio Bredehoeft (2003) wyraził rozczarowanie, że termin walidacja jest powszechnie stosowany, nie nawiązuje jednak do wcześniej proponowanego terminu „potwierdzenie modelu”.

Termin „poprawna reprezentacja procesu lub systemu” jest niezbyt precyzyjny i może zbyt dużo obiecuć. Dlatego można zaproponować nieco zmodyfikowaną definicję walidacji. Według tej zmodyfikowanej definicji, **walidacja** (definicja 2) jest czynnością ukierunkowaną na uzyskanie zapewnienia, że model spełnia założone wymagania odnośnie do procesu lub systemu z założoną lub wymaganą dokładnością.

Można także wprowadzić pojęcie **częściowej walidacji** (ang. *partial validation*) rozumianej jako przeprowadzonej tylko dla pewnych właściwości lub parametrów modelu (Małoszewski i Zuber, 1993b). Na przykład stosując model dyspersyjny do migracji zanieczyszczenia, można stosunkowo dobrze ocenić średnią prędkość przepływu i uwiarygodnić ją przez porównanie z rezultatami uzyskanymi z innych metod, ale współczynnik dyspersji (lub dyspersyjność, ang. *dispersivity*, czyli  $D/v$ ) jako wielkość zależna od skali i nie podlegająca pomiarowi innymi metodami, nie będzie wartością wiarygodną.

W przypadku modeli stosowanych do interpretacji metod znacznikowych, Małoszewski i Zuber (1993b) przez walidację rozumieli wykazanie ich stosowalności zarówno w sensie ogólnym, jak i w poszczególnych badaniach terenowych, otrzymywane przez porównanie wartości parametrów uzyskanych z modeli z parametrami uzyskanymi innymi metodami.

Walidacji nie wolno mylić z kalibracją, zwłaszcza nie należy przeprowadzać walidacji przez dzielenie danych doświadczalnych na dwie grupy, z których jedna służy do kalibracji, a druga do rzekomej walidacji.

Zarówno proces walidacji, jak i sam termin, są zagadnieniami kontrowersyjnymi. Jest jednak oczywiste, że niewłaściwy model może zostać skalibrowany, a więc potrzebne jest jakieś potwierdzenie wiarygodności modelu zwane najczęściej walidacją. Z drugiej strony, wielu autorów zwraca uwagę, że ten termin jest niewłaściwy, gdyż obiecuje zbyt wiele (Bredehoeft i Konikov, 1992; Oreskes i in., 1994; Konikov, 1996; Bredehoeft, 2003 oraz kilku innych autorów cytowanych tamże). Można także przytoczyć kilka argumentów filozoficznych przeciwko pojęciu walidacji. Na przykład Hawking (1988) twierdzi, że teorie fizyczne są zawsze prowizoryczne i nigdy nie mogą być udowodnione. Według tego autora, „Niezależnie ile razy rezultaty eksperymentu zgodzą się z doświadczeniem, nie ma pewności, czy następnym razem eksperyment nie zaprzeczy teorii”. Według wymienionych autorów nigdy nie można stwierdzić z pewnością prawdziwości modelu (prawda nigdy nie jest znana), natomiast można, co najwyżej, udowodnić brak wiarygodności modelu (ang. *to invalidate a model*). Te problemy są szczególnie istotne w ocenie zachowania składowisk niebezpiecznych odpadów w przyszłości (zwłaszcza radioaktywnych, ze względu na bardzo wymagające przepisy), kiedy kalibracja jest przeprowadzona na danych zbieranych przez kilka lub kilkanaście lat, a model ma służyć ocenie zachowania się systemu za 10 tysięcy lub milion lat (Bredehoeft, 2003). Wymienieni autorzy uważają, że problem braku możliwości walidacji takich modeli jest problemem istotnym merytorycznie, a nie tylko werbalnym i wymagającym dyskusji (np. Neuman, 2004; Bredehoeft, 2003). Z drugiej jednak strony, termin walidacja jest powszechnie stosowany, przy podejmowaniu prób jakiegoś potwier-

dzenia spełniania przez model przyjętych założeń (np. Abbasi i in., 2004) lub do stosowania różnych metod matematycznych mających na celu sprawdzanie i uzyskiwanie pewności co do poprawnej konstrukcji modelu i jego prognoz (Hasaan, 2004b). Przegląd problemów walidacji przeprowadził Hasaan (2004a).

Ogólnie modele przepływu i migracji zanieczyszczeń, kalibrowane z użyciem danych uzyskanych w jakimś okresie, ukierunkowane są na ocenę zachowania się modelowanego obiektu w przyszłości. Taka ocena jest stosunkowo wiarygodna, jeżeli obejmuje okres zbliżony do zakresu zbierania danych użytych do kalibracji (Bredehoeft, 2003). Trzeba też zawsze pamiętać, że dokumentacja pracy geologicznej jest zawsze sprawozdaniem bieżącym (*A geologic report is always a progress report*, N.W. Bass wg Bredehoeft, 2003, 2005). Oznacza to, że nigdy nie mamy pełnej wiedzy na temat badanego systemu geologicznego. Dysponując nowymi danymi, powinniśmy poprawiać model koncepcyjny lub nawet go zmieniać i/lub poprawiać kalibrację modelu matematycznego. Na przykład Bredehoeft (2005) wykazał, że w ok. 30% rozpatrzonych przez niego, a opisanych wcześniej w literaturze przypadków, nowe dane doprowadziły do konieczności zasadniczej zmiany modelu koncepcyjnego.

W modelach przepływu i migracji walidacja jest często przeprowadzana przez porównanie z nowszymi danymi tego samego typu niż dane użyte do kalibracji. W takich przypadkach można rzeczywiście wątpić czy walidacja jest innym procesem niż kalibracja.

Wskutek krytycyzmu, wyrażonego przez wielu autorów odnośnie do słowa walidacja, Małoszewski i Zuber (1993b) proponują, by na potrzeby metod znacznikowych używać tego słowa w ograniczonym zakresie, przyjmując drugą z podanych definicji, gdyż proces modelowania wymaga jakiegoś potwierdzenia adekwatności wybranego modelu koncepcyjnego i jego matematycznej reprezentacji. Modele służące do interpretacji danych znacznikowych w sensie określania wieku wód można uznać za ogólnie wiarygodne, gdyż wielokrotnie było wykazywane w różnego rodzaju badaniach terenowych, że wiek wody uzyskany z tych modeli daje w zasadzie dobre zgodności obliczanych parametrów (np. prędkości przepływu) z parametrami uzyskiwanymi innymi metodami. W miarę możliwości, każdy uzyskany model dla określonego systemu (ang. *site-specific model*) powinien być poddany próbie walidacji. Jednak nie zawsze niezależne informacje są dostępne i wtedy uzyskane rezultaty są tylko słabą hipotezą, często znacznie lepszą niż brak jakiegokolwiek próby interpretacji danych. Przykład modelowania geochemicznego jako niezależnej próby walidacji modelu przepływu jest zawarty w pracy Kalina i Longa (1994).

Jako przykład trudności napotykanych w modelowaniu dużych systemów wodnych, zawierających bardzo stare wody, może służyć system wodonośny Milk River, wspomniany w Aneksie II.2.1.2. Według Fröhlicha i in. (1991), podobne wartości wieków, rzędu miliona lat, otrzymywane dla wody w głębi systemu z interpretacji różnych znaczników, świadczą o wiarygodności datowania. Tego stwierdzenia nie można kwestionować z wielu względów. Jednak warto zauważyć, że podobne określenie wieków otrzymano dla różnych modeli koncepcyjnych pochodzenia składników

chemicznych wody w tym systemie, a więc model koncepcyjny pochodzenia zasolenia w tym systemie nie został zidentyfikowany.

Czasem stosowany jest termin **identyfikacja modelu** (ang. *model identification*) rozumiany jako postępowanie prowadzące do stwierdzenia, który z rozpatrywanych modeli koncepcyjnych i/lub matematycznych jest najbardziej adekwatny do opisu badanego systemu.

Niestety bardzo często w praktyce szybko znajduje się model dający dobre dopasowanie i zaprzestaje się dalszych prób, czy inne założenia lub zestawy parametrów nie dają równie dobrego wyniku. Należy przy tym pamiętać, że najbardziej adekwatny model niekoniecznie zawsze daje najlepsze dopasowanie.

Można stwierdzić, że w aspekcie stosowania znaczników istnieją trzy wymienione niżej zasadnicze grupy dotyczące możliwości zastosowania modeli matematycznych (analitycznych i numerycznych) do rozwiązywania problemów hydrogeologicznych, w tym do modelowania przepływu i/lub migracji. Jednak w żadnym razie kalibracja i/lub walidacja z użyciem znaczników nie może mieć charakteru automatycznego, ze względu omówionych w rozdz. 1.2.5 i 1.2.6.

(1) Najprostsze zastosowania znaczników do kalibracji i/lub walidacji modeli migracji są związane z modelowaniem systemów zawierających wody młode, tzn. współczesne w rozumieniu obecności w nich znaczników antropogenicznych (rozd. 2.10). Takie modelowania służą rozwiązywaniu wielu praktycznych problemów, a ich wiarygodność można zdecydowanie poprawić, stosując znaczniki środowiskowe do kalibracji i/lub walidacji, zwłaszcza jeżeli potrzebne są symulacje rozprzestrzeniania się istniejących lub potencjalnych zanieczyszczeń. Kalibracja i/lub walidacja takich modeli z użyciem znaczników nie trafia na zasadnicze trudności, zarówno dla stanów ustalonych, jak i nieustalonych.

(2) Druga grupa dotyczy starszych wód holocenijskich i plejstocenijskich, gdzie zasadnicze trudności w modelowaniu mogą wynikać ze zmiennych warunków hydrogeologicznych w całym okresie formowania się i przepływu, gdyż zmienne warunki w przeszłości są zazwyczaj trudne do odtworzenia. Na przykład, Love i in. (1994) opisali przykład piaszczystego systemu w Australii o napiętym zwierciadle, w którym prędkości przepływu obliczone z prawa Darcy'ego były ok. cztery razy większe niż prędkości uzyskane z różnic w stężeniach  $^{14}\text{C}$ . Podobna sytuacja jest obserwowana dla wielokrotnie wymienianych w niniejszym poradniku wód w piaskach oligocenu niecki mazowieckiej, gdzie wiek otrzymywany z modelowania numerycznego (Kazimierski i Macioszczyk, 1988) jest ok. 10 razy mniejszy niż wiek znacznikowy (Zuber i in., 2000b). Znaczne różnice między rezultatami modelowania numerycznego i wiekiem znacznikowym mogą w dużym stopniu być związane ze zmianami przepływu, wynikającymi z intensywnej eksploatacji lub ze zmian klimatycznych (patrz rys. 1.8 i 1.9 w rozdz. 1.2.5). W modelowaniu numerycznym stanów nieustalonych jest w zasadzie możliwe uwzględnienie wszystkich zmian; problem polega jednak na ograniczonej możliwości odtworzenia rzeczywistych warunków istniejących w przeszłości i ich

wpływu na niepewność modelowania aktualnej sytuacji. Mimo tych trudności znanych jest jednak wiele pozytywnych przykładów zastosowania znaczników zarówno do sformułowania modelu koncepcyjnego, jak i do modelowania przepływu, czasem nawet bez stosowania modelu transportu (np. Plummer i in., 2004; Sanford i in., 2004). W krańcowych przypadkach, jak np. w przypadku niecki mazowieckiej, można stwierdzić, że modelowanie hydrodynamiczne i metody znacznikowe dostarczają po prostu różnych informacji.

(3) Trzecia grupa dotyczy modelowania hydrodynamicznego systemów zawierających bardzo stare wody (przedplejstoczeńskie), pochodzące z zupełnie innych okresów klimatycznych niż klimat współczesny. Przy takim modelowaniu można mieć zasadnicze wątpliwości odnośnie do jego wiarygodności i możliwości walidacji, zwłaszcza w próbach oceny czasu odseparowania badanego systemu od wód powierzchniowych lub płytkich wód podziemnych, np. w aspekcie lokalizacji składowisk odpadów jądrowych oraz innych niebezpiecznych materiałów. W tym przypadku jedynie naturalne znaczniki środowiskowe mogą dostarczać wiarygodnych informacji, dając wyobrażenie o skali czasu, w jakiej te wody się znajdują albo w stagnacji, albo w wolnym przepływie, praktycznie odseparowanym od współczesnego obiegu wody.

## Aneks III

### Migracja znaczników sztucznych

Migrację znaczników sztucznych opisuje się takimi samymi równaniami, jak migrację znaczników środowiskowych oraz zanieczyszczeń, ale zwykle stosuje się inne rozwiązania, gdyż w przypadku znaczników sztucznych rozwiązuje się inne zagadnienia odwrotne, tzn. z krzywej przepływu znacznika zainiekowanego impulsowo określa się parametry badanego systemu. Wymusza to stosowanie najprostszyc modeli. Modelując natomiast migrację zanieczyszczeń uwzględnia się możliwie wszystkie istotne parametry, również podczas szukania rozwiązania odwrotnego, tzn. przy kalibracji, gdyż nieregularne zróżnicowania mierzonych rozkładów przestrzenno-czasowych wymagają stosowania wielu parametrów.

Najpopularniejszym modelem matematycznym jest równanie migracji w najprostszej trójwymiarowej postaci opisane wzorem (1.7), możliwe jednak jest stosowanie innych modeli (np., Vandenbohede i Lebbe, 2006). W eksperymentach znacznikowych najczęściej stosuje się rozwiązania jednowymiarowe równania migracji, chociaż znane są także zastosowania rozwiązań numerycznych, nawet dwuwymiarowych (np. Lapcevic i in., 1999). W iniekcji impulsowej w przepływie jednowymiarowym (np. przez kolumnę) bardzo często stosuje się rozwiązanie opisane wzorem (III.1), które jednak nie jest odpowiednie w zastosowaniach hydrogeologicznych, gdyż odpowiada iniekcji równomiernej w cienkiej warstwie przekroju ( $\Delta x$  dla  $x = 0$ ) w ośrodku nieskończonym (czyli dla  $x$  od  $-\infty$  do  $+\infty$ ) i pomiarze stężenia również w przekroju (Kreft i Zuber, 1978)

$$C_{\text{IRR}}(x,t) = \frac{m}{nS\sqrt{4\pi D_L t}} \exp\left[-\frac{(x-vt)^2}{4D_L t}\right], \quad (\text{III.1})$$

gdzie zapis  $C_{\text{IRR}}$  podkreśla, że jest to stężenie w systemie wynikające z iniekcji impulsowej znacznika w systemie,  $m$  jest zainiekowaną masą (lub aktywnością dla radioizotopów),  $n$  jest porowatością ośrodka,  $S$  jest powierzchnią przekroju poprzecznego kolumny (przepływu),  $D_L$  jest współczynnikiem dyspersji podłużnej,  $x$  jest zmienną przestrzenną, a  $t$  jest zmienną czasową, czyli czasem mierzonym od momentu iniekcji.

W większości zastosowań bardziej poprawnym rozwiązaniem jest według Krefta i Zuber (1978) wzór (III.2), wyrażający stężenie w przepływającej wodzie (strumieniu), które wynika z krótkotrwałej iniekcji w wodzie wpływającej (strumień) do półnieskończonego ośrodka (czyli iniekcja dla  $x = 0$ , a  $x$  mieści się w przedziale od 0 do  $+\infty$ ).

$$C_{IFF}(x,t) = \frac{mx}{nSv\sqrt{4\pi D_L t^3}} \exp\left[-\frac{(x-vt)^2}{4D_L t}\right]. \quad (\text{III.2})$$

Pomiar stężenia w strumieniu wewnątrz ośrodka nie jest technicznie możliwy, ale jest automatycznie realizowany dla wody wypływającej z kolumny laboratoryjnej, ze źródła lub z pompowanego otworu (p. rozdz. 1.2.2). W takich przypadkach badany ośrodek jest ograniczony z dwóch stron, a więc stosowanie tego rozwiązania budzi zastrzeżenia formalne. Jednak rozwiązania równania dyspersji dla ośrodków skończonych również budzą zastrzeżenia formalne, równocześnie są bardziej skomplikowane. Zastrzeżenia formalne wynikają z tzw. warunku Danckvertsa, który jest nie do uniknięcia na drugiej granicy:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=L} = 0, \quad (\text{III.3})$$

gdzie  $L$  jest długością kolumny lub innego badanego ośrodka.

Warunek (III.3) stanowi przybliżenie wynikające z adaptacji drugiego równania dyfuzji do opisu migracji przez wstawienie członu konwekcyjnego. Z warunku tego wynika, że na końcu badanego ośrodka przepływ substancji rozpuszczonej w wodzie zachodzi jedynie wskutek konwekcji bez udziału dyspersji, gdyż druga granica ośrodka jest nieprzepuszczalną przeszkodą dla strumienia dyfuzyjnego i/lub dyspersyjnego. Niektórzy autorzy preferują stosowanie rozwiązań dla ośrodków skończonych, inni uważają jednak wzór (III.2) za lepsze przybliżenie rzeczywistości (Kreft i Zuber, 1986).

W dalszych rozważaniach, aby zachować prostotę wyrażen stężenie znacznika będzie wyrażane jako  $C$ , domyślnie rozumiane jako  $C_{IFF}$  lub  $C_{CFF}$ , tzn. wynikające z impulsowej lub ciągłej iniekcji w strumieniu z pomiarem również w strumieniu (wyjaśnienie terminów  $C_R$  i  $C_F$  zawarte jest w rozdz. 1.2.2).

W przypadku rozpatrywania dopływu znacznika do określonego miejsca pomiaru wygodne jest korzystanie ze wzoru (III.4), który jest odpowiednio znormalizowaną postacią wzoru (III.2). Normalizacja polega na wyrażeniu stężenia (lewa strona równania) w postaci bezwymiarowej (często normalizacja polega jedynie na podzieleniu  $C$  przez  $m$ , wtedy stężenie ma wymiar  $L^{-3}$ ) oraz czasu w postaci bezwymiarowej, gdzie  $t_i$  jest średnim czasem przepływu znacznika, który dla znacznika zachowawczego i eksperymentu w skałach jednorodnych (sypkich) jest równy średniemu czasowi przepływu wody ( $t_w$ , p. rozdz. 1.2.5). Normalizacja przeprowadzana jest w taki sposób, że powierzchnia pod krzywą wynosi 1 (np. Zuber, 1986a).

$$C(t)/(m/nxS) = \{[4\pi(\alpha_L/x) (t/t_i)^3]^{-1/2}\} \exp[-(1 - t/t_i)^2/(\alpha_L/x)(t/t_i)], \quad (\text{III.4})$$

gdzie  $\alpha_L = D_L/v$  jest „stałą” dyspersji, a  $\alpha_L/x = P_D$  jest często nazywane parametrem dyspersji.

W rozważaniach teoretycznych wygodniejsza jest normalizacja stężenia do postaci bezwymiarowej, a w prezentacji eksperymentów wygodniejsza jest normalizacja wyrażająca stężenie w wymiarze  $L^{-3}$ , tzn. przez podzielenie  $C$  przez  $m$ . Przy takiej normalizacji, wszystkie użyte znaczniki idealne dadzą taką samą krzywą przejścia niezależnie od zainfekowanej masy, a inna krzywa oznacza istnienie jakiejś reakcji.

Bardzo często znaczniki stosowane są w różnego typu eksperymentach, polegających na pomiarze krzywej przejścia znacznika od otworu iniekcyjnego do otworu pompowego. Druga granica ośrodka znajduje się wtedy na obwodzie otworu pompowego, gdzie powinno stosować się warunek podobny do (III.3). Jednak zamiast rozwiązań dla przepływu radialnego, można w dobrym przybliżeniu stosować odpowiednio zmodyfikowane rozwiązanie jednowymiarowe (Lenda i Zuber, 1970; Zuber, 1971, 1974; Kreft i in., 1974; Małoszewski, 1994), mające następującą postać:

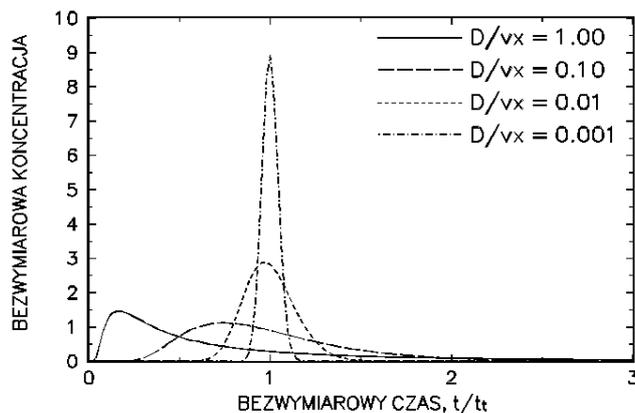
$$C(t)/(m/nV_R) = \{[4\pi(\alpha_L/r) (t/t_i)^3]^{-1/2}\} \exp[-(1 - t/t_i)^2/(\alpha_L/r)(t/t_i)], \quad (\text{III.5})$$

gdzie  $r$  jest odległością między otworem iniekcyjnym i pompowym,  $V_R = \pi r^2 h$  jest objętością walca o promieniu  $r$  i wysokości  $h$  równej miąższości badanej warstwy (w razie konieczności należy odjąć objętość leja depresji),  $n$  jest współczynnikiem porowatości dla skał sypkich,  $Q$  wydatkiem pompowania, a  $nV_R = Qt_i = Qt_w$  jest objętością wody mobilnej w  $V_R$ .

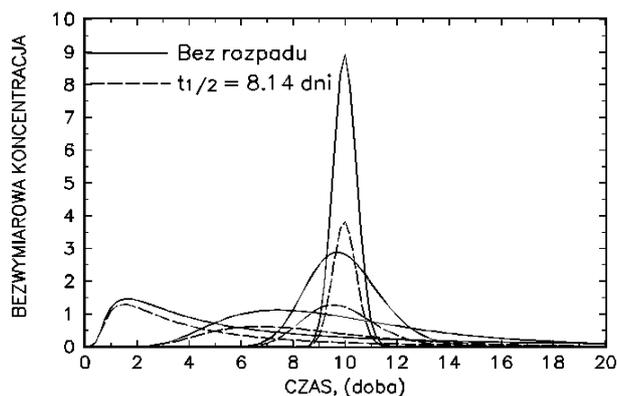
We wzorach (III.4) i (III.5) parametrami szukanymi (dopasowywanymi) są  $t_i = t_w$  i  $P_D = D_L/vx = \alpha_L/x$  (lub  $\alpha_L/r$ ), czyli są to modele dwuparametrowe. Średni czas przepływu znajduje się przez dopasowanie modelu do danych doświadczalnych lub stosując wzór (1.12).

Na rysunku III.1 pokazano przykłady bezwymiarowych stężeń obliczonych ze wzoru (III.4) lub (III.5), dla różnych wartości parametru dyspersyjnego. Czas zwymiarowany otrzymuje się przez przemnożenie skali czasu przez średni czasu przepływu znacznika ( $t_i$ ). Z rysunku tego widać, że wbrew intuicyjnym poglądom, maksimum stężenia nie jest zgodne ze średnim czasem przepływu, a kształt krzywej silnie zależy od parametru dyspersyjnego. Im większy parametr dyspersyjny, tym „szersza” krzywa przejścia i tym bardziej maksimum krzywej przesunięte jest do przodu w stosunku do średniego czasu.

W przypadku rozpadu znacznika (np. dla znacznika radioaktywnego bez zastosowania poprawki na rozpad) lub jego nieodwracalnej adsorpcji według reakcji pierwszego rzędu, krzywe przejścia ulegają redukcji pokazanej przykładowo na rysunku III.2. Interpretacja takich krzywych bez zastosowania poprawki na rozpad (adsorpcję) daje zbyt krótki czas przepływu (pozornie szybszy przepływ znacznika niż przepływ wody).

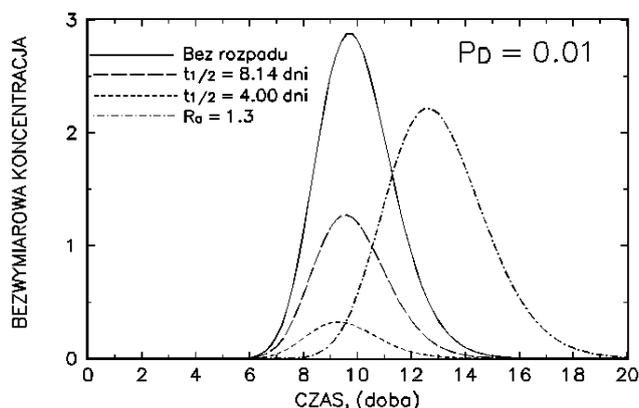


Rys. III.1. Przykłady krzywych przejścia znacznika dla wybranych wartości  $P_D = D/vx$



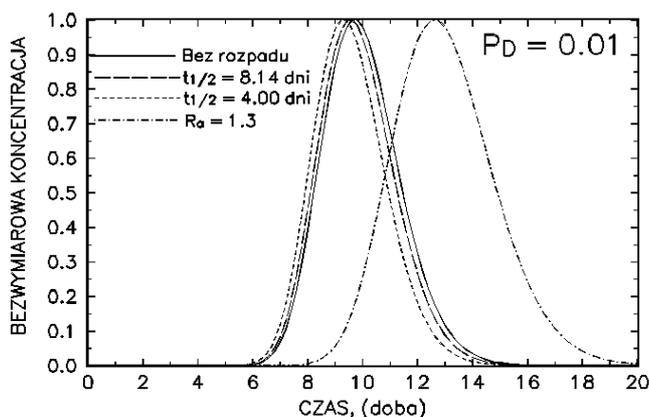
Rys. III.2. Wpływ rozpadu (nieodwracalna reakcja pierwszego rzędu) znacznika na krzywe z rys. III.1 w przypadku półokresu rozpadu  $^{131}\text{I}$  – popularnego znacznika radioaktywnego

Na rysunku III.3 powtórzone są krzywe przejścia znacznika (zanieczyszczenia) dla  $P_D = 0,01$  z rysunku III.2 z dodaniem krzywej dla  $t_{1/2} = 4$  dni oraz przykładu w przypadku natychmiastowej wymiany między fazą ciekłą i stałą (np. podobnie do wymiany kationowej, gdzie  $R_a$  zależy od tzw. stałej podziału). Natychmiastowa wymiana powoduje opóźnienie przepływu znacznika, gdyż w każdej chwili jego część znajduje się w nieruchomej fazie stałej. Bardziej skomplikowane przypadki reakcji kinetycznych (tzn. zarówno sorpcja, jak i desorpcja nie zachodzą w sposób natychmiastowy), także w przypadku równoczesnego zachodzenia reakcji kinetycznych odwracalnych i nieodwracalnych oraz reakcji wymiany natychmiastowej opisane są w pracach Małoszewskiego i Zuber (1990a) oraz Małoszewskiego i in. (2003).



Rys. III.3. Przykłady krzywych przejścia znacznika w przypadku sorpcji nieodwracalnej (lub rozpadu) i natychmiastowej wymiany z fazą stałą dla współczynnika opóźnienia  $R_a = 1,3$

Mierzone i teoretyczne krzywe  $C(t)$  wygodnie jest wyrażać w postaci znormalizowanej, gdyż wtedy porównanie tych funkcji dla różnych znaczników, lub różnych zainiekowanych mas, jest możliwe z wyeliminowaniem zależności od  $m$ . Wielu autorów stosuje inne normalizacje, na przykład przez dzielenie  $C(t)$  przez  $C_{\max}(t)$  lub  $C_0$ , będące stosunkiem masy do zainiekowanej objętości wody. Przykłady mechanizmu takiej niewłaściwej normalizacji pokazano na rysunku III.4, z którego widać „zagubienie” informacji w stosunku do sposobu prezentacji pokazanego na rysunku III.3.



Rys. III.4. Przykłady pokazujące utratę niektórych istotnych informacji przy niewłaściwej normalizacji do  $C_{\max}$  wskutek wzajemnego upodobnienia się krzywych przejścia

W przypadku przepływu jednowymiarowego w kolumnie lub dopływu do otworu pompowego można także konstruować krzywą odzysku znacznika ( $R$ ), która teore-

tycznie jest równoważna iniekcji ciągłej zapoczątkowanej w chwili  $t = 0$  [po wstawieniu (III.2) do (III.6) uzyskuje się wzór (1.18)]. Odzysk zainiektowanej masy dla odpowiednio długiego czasu powinien być całkowity, tzn. równy wartości  $m$ . Oznacza to, że względny odzysk opisany wzorem (III.7) dąży do jedności dla czasu dążącego do nieskończoności

$$R(t) = Q \int_0^t C(t') dt', \quad (\text{III.6})$$

$$RR(t) = \frac{Q}{m} \int_0^t C(t') dt'. \quad (\text{III.7})$$

Pomiar odzysku jest bardzo przydatny dla kontroli poprawności eksperymentu oraz dla sprawdzenia czy użyty znacznik nie ulega stratom wskutek nieodwracalnej sorpcji. Pojęcie odzysku znacznika jest także bardzo przydatne w przypadkach geometrii eksperymentów zapewniającej dopływ do punktu obserwacji jedynie części znacznika (np. obserwacja naturalnego przepływu między dwoma otworami), jeżeli badane są parametry migracji potencjalnych zanieczyszczeń. Jeżeli  $C_1$  wyraża stężenie znacznika idealnego, a  $C_2$  stężenie badanej substancji nieidealnej, to odzysk pozorny tej substancji w dowolnym czasie wyraża się wzorem:

$$ARR(t) = \frac{\int_0^t C_2(t') dt'}{\int_0^\infty C_1(t') dt'}. \quad (\text{III.8})$$

Dla  $t$  dążącego do nieskończoności (w praktyce do przejścia całego mierzalnego znacznika) wzór (III.8) wyraża całkowity pozorny odzysk.

Wzór (III.8), zastosowany w przypadku użycia jedynie znacznika idealnego ( $C_1 = C_2$ ), wyraża chwilowy odzysk tego znacznika. Ma on szczególne zastosowanie w dopasowywaniu modelu teoretycznego do danych doświadczalnych zarówno dla krzywej przejścia, jak i dla krzywej odzysku (Małozewski i Zuber, 1993a).

Do opisu migracji w skałach szczelinowo-porowych zazwyczaj należy stosować równanie uwzględniające wymianę dyfuzyjną znacznika między wodą mobilną w szczelinach i wodą stagnacyjną w mikroporach. Jednak nawet najprostsze rozwiązanie podczas przepływu jednowymiarowego przez pojedynczą szczelinę ma skomplikowaną postać (Małozewski i Zuber, 1985, 1993a):

$$C(t) = \frac{ma}{2\pi Q} \left( \frac{t_w}{P_D} \right)^{1/2} \int_0^t \exp \left[ -\frac{(t_w - u)^2}{4P_D t_w u} - \frac{a^2 u^2}{t - u} \right] \frac{du}{[u(t - u)^3]^{1/2}}. \quad (\text{III.9})$$

We wzorze (III.9)  $u$  jest zmienną całkowania,  $t_w$ ,  $P_D$  i  $a$  są szukanymi (dopasowywanymi) parametrami, przy czym parametr  $\alpha$  stanowi kombinację parametrów decydujących o wymianie dyfuzyjnej. Wyraża się on jako:

$$a = \frac{n_p (D_p R_{ap})^{1/2}}{2b}, \quad (\text{III.10})$$

gdzie  $n_p$  jest mikroporowatością bloków skały,  $D_p$  współczynnikiem dyfuzji znacznika w blokach skały,  $R_{ap}$  jest współczynnikiem opóźnienia wynikającym z natychmiastowej wymiany znacznika między wodą a skałą w mikroporach (dla idealnego znacznika  $R_{ap} = 1$ ), a  $2b$  jest rozwartością szczeliny.

Współczynnik dyfuzji w skale może być wyrażony wzorem (Neretnieks, 1980):

$$D_p = \frac{\delta_d D_w}{\tau_p}, \quad (\text{III.11})$$

gdzie  $D_w$  jest współczynnikiem dyfuzji znacznika w wodzie,  $\delta_d$  jest współczynnikiem utrudniającym dyfuzję wskutek małych rozmiarów wolnych przestrzeni w stosunku do wielkości molekuł znacznika [znaczenie tego współczynnika, zwłaszcza dla skał magmowych, przedstawiają w swych w pracach Skagius i Neretnieks (1986) oraz Birgersson i Neretnieks (1990)], a  $\tau_p$  jest współczynnikiem krętości uwzględniającym wydłużenie drogi dyfuzji w ośrodku porowatym w stosunku do drogi w samej wodzie (zwykle wynosi on od 1,5 do 2,5).

Wprawdzie wzór (III.9) ma tylko trzy szukane parametry, ale parametr  $a$  jest kombinacją kilku parametrów, które nie zawsze są łatwe do rozwikłania. Jeżeli wzór ten stosuje się do interpretacji eksperymentów znacznikowych w skałach szczelinowych, to wszystkie parametry reprezentują jakieś uśrednione wartości wszystkich szczelin podlegających pomiarowi. Przykłady zawarte w pracach Małoszewskiego i Zuber (1985, 1990b, 1993a) pokazują stosowalność tego wzoru w eksperymentach przeprowadzanych w małej skali, tzn. na odległościach wystarczająco małych i czasach obserwacji wystarczająco krótkich, aby dyfuzja znacznika z poszczególnych szczelin do matrycy nie była zakłócona obecnością sąsiednich szczelin. Ilościowe próby określenia warunków stosowalności tego i innych dyskutowanych dalej przybliżeń przedstawił Małoszewski (1994). Porównanie krzywych otrzymywanych wzorami (III.4) i (III.9) pokazało, że w pewnych przypadkach można stosować wzór (III.4), zamiast wzoru (III.9) (Małoszewski i Zuber, 1985).

Krzywe przejścia w skałach szczelinowych zazwyczaj różnią się od krzywych przejścia w skałach porowych większą asymetrycznością kształtu opisaną wzorem (III.9). Jednak wymagana jest tu ostrożność, gdyż asymetria może być wynikiem nieidealnych warunków eksperymentu lub dużą niejednorodnością badanego systemu. Na przykład wolne wymywanie znacznika z otworu iniekcyjnego opisane jest funkcją eksponencjalną (wzór (3.2) w rozdz. 3.3.3.2 po prostym przekształceniu), co oczywi-

ście także powoduje asymetrię krzywej przejścia znacznika, jednak nie związaną z parametrami badanego systemu.

Wzory (III.4) i (III.5) można w przybliżeniu stosować w skałach szczelinowych przy dużej rozwarości szczelin i małej mikroporowatości matrycy. Zazwyczaj zaniedbuje się wtedy „ogon” krzywej przejścia, będący wynikiem efektu dyfuzji. Jednak, jak to było powiedziane wyżej, konieczna jest ostrożność w takiej interpretacji, gdyż duża asymetria krzywej przejścia, wyrażająca się między innymi długim „ogonem”, może być wynikiem niejednorodności badanego systemu (np. Becker i Shapiro, 2000). W niektórych przypadkach przy zaniedbaniu niejednorodności badanego systemu można otrzymać współczynniki dyfuzji przekraczające o rząd wielkości wartości współczynników dyfuzji w czystej wodzie, co oczywiście wskazuje nieadekwatność przyjętego modelu, jak to można wydedukować z pracy Shapiro (2001), który modelował rozkład bombowego trytu i F-12 w wodach w skałach szczelinowych w skali kilku kilometrów.

Zupełnie inna sytuacja występuje zazwyczaj w skałach silnie spękanych o małej rozwarości szczelin i stosunkowo dużej mikroporowatości w eksperymentach o dużej skali (znaczna odległość i/lub długi czas). Wtedy można stosować wzór (III.4), ale znaczenie parametrów ulega zmianie, gdyż średni czas przepływu znacznika jest związany ze średnim czasem przepływu wody wzorem pokazanym na rysunku 1.10, a prędkości wzorem (1.14) w rozdz. 1.2.6. Współczynnik dyspersji jest wtedy zależny od efektów wymiany dyfuzyjnej (p. przykład pokazany na rys. 1.11). Pouczający przykład terenowy zastosowania takiego przybliżenia z obszaru Polski jest zawarty w pracy Motyki i in. (1994), gdzie do interpretacji zastosowano jednowymiarowe rozwiązanie zwykłego równania migracji dla iniekcji ciągłej (wzór (1.18)). Z krzywej dopływu lignosulfidów do kopalni na drodze 3700 m otrzymano współczynnik podłużnej dyspersji ( $\alpha_L$ ) wynoszący 37 m, zgodny ze średnimi wartościami 20–40 m znalezionymi wiele lat wcześniej w eksperymentach znacznikowych, które także były interpretowane za pomocą wzoru (III.5) (Kreft i in., 1974). „Czysty” hydrodynamiczny współczynnik podłużnej dyspersji otrzymany w tych eksperymentach za pomocą wzoru (III.9) był mniejszy (Małoszewski i Zuber, 1985). W tym przypadku dominujący wpływ wymiany dyfuzyjnej na wielkość współczynnika dyspersji został dodatkowo wykazany przez Motykę i in. (1994), gdyż dla znanych parametrów systemu szczelin uzyskano podobne wartości teoretyczne (4–40 m), stosując wzór podany przez Małoszewskiego i Zuber (1992).

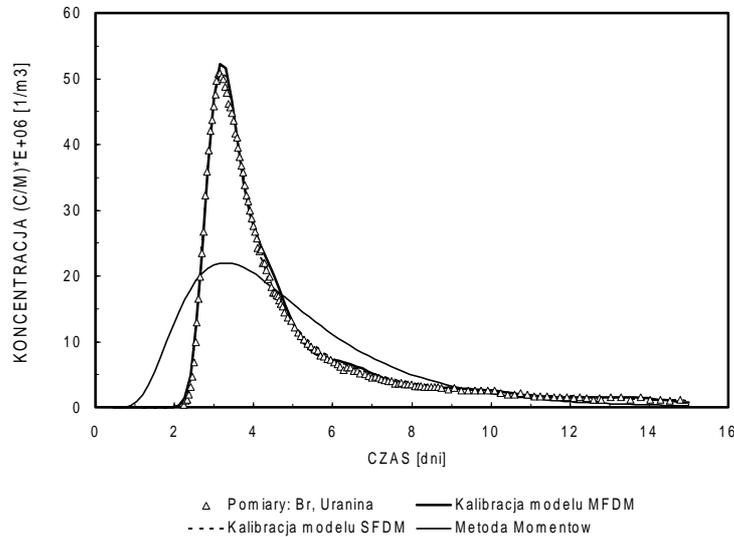
We wszystkich innych przypadkach trzeba stosować rozwiązania uwzględniające wymianę dyfuzyjną znacznika między wodą mobilną w szczelinach i wodą stagnacyjną w mikroporach, co znacznie komplikuje interpretację krzywej przejścia (Małoszewski i Zuber, 1985, 1990, 1993a). Stosowanie tych rozwiązań wymaga odpowiednich programów komputerowych, wśród których polecić można programy opracowane przez prof. Piotra Małoszewskiego (maloszewski@gf.de), który ma też duże doświadczenie w projektowaniu i realizacji eksperymentów znacznikowych.

W badaniach skał szczelinowych zasadniczą trudność może stanowić istnienie na ściankach szczelin warstwy innego materiału (ang. *coating*) niż materiał bloków skal-

nych (np. warstwy materiału ilastego lub wykryształizowanych minerałów). Moench (1995) podał rozwiązanie uwzględniające ten efekt (ang. *skin effect*), ale wtedy liczba szukanych parametrów ulega zwiększeniu, co spotkało się z krytyką w odniesieniu do możliwości interpretacyjnych, tzn. znajdowania parametrów z krzywych przejścia znacznika (Małoszewski i Zuber, 1997). Inne podstawowe trudności, charakterystyczne zwłaszcza w eksperymentach w skałach szczelinowych, to efekty wynikające z rozcieńczania znacznika w otworach iniekcyjnym i pompowym, gdy objętości wody w tych otworach nie są zaniedbywalnie małe w porównaniu z objętością mierzonego systemu. W badaniach pojedynczych szczelin objętości te mogą nawet wielokrotnie przekraczać objętość wody w badanej szczelinie. Przykład próby rozwiązania tego problemu jest zawarty w pracy Zlotnika i Logana (1996).

Jednym z najtrudniejszych zagadnień w interpretacji eksperymentów znacznikowych i w badaniach migracji zanieczyszczeń jest dobór właściwego modelu matematycznego. Należy pamiętać, że dobre dopasowanie modelu do danych doświadczalnych jest warunkiem koniecznym, ale niewystarczającym dla uznania danego modelu za właściwy (adekwatny). Wiele teoretycznych przykładów można znaleźć w pracach Małoszewskiego i Zuber (1985, 1993a). Znacomity przykład doboru adekwatnego modelu do interpretacji pomiarów terenowych zawarty jest w pracach Małoszewskiego i in. (1998, 2005).

Na rysunku III.5 pokazane są punkty doświadczalne uzyskane z pomiaru przepływu dwóch znaczników przez kanał krasowy o długości kilku kilometrów. Zmierzony rozkład znacznika charakteryzuje się znaczną asymetrią (wydłużony „ogon”), co powoduje problem interpretacyjny, polegający na znalezieniu adekwatnego modelu, który poprawnie przedstawi proces fizyczny powodujący tę asymetrię. Dzięki zastosowaniu dwóch znaczników o znacznej różnicy w wartościach współczynnika dyfuzji molekularnej (uranina i  $\text{Br}^-$ ), które dały praktycznie takie same krzywe przejścia, można wykluczyć wymianę dyfuzyjną znaczników między wodą mobilną w kanale i wodą stagnacyjną w mikroporach skały jako przyczynę powstania silnej asymetrii. Gdyby taka dyfuzja zachodziła, adekwatny byłby model opisany wzorem (V.9) (Single Fracture Dispersion Model, SFDM) lub innym podobnym modelem. W tym przypadku model ten daje jednak praktycznie identyczne wartości parametru  $a$  (wzór (III.10)), pokazując niezgodność z różnymi współczynnikami dyfuzji zastosowanych znaczników. Wynika z tego, że model ten jest nieadekwatny mimo dobrego dopasowania. Równie dobre dopasowanie (rys. III.9) dał model kilku równoległych kanałów przepływu (*Multi-Flow Dispersion Model*, MFDM). Przy znacznych różnicach prędkości w poszczególnych kanałach, zazwyczaj obserwuje się kilka wyraźnych maksimum krzywej doświadczalnej, zarówno w systemach krasowych, jak i kilkuwarstwowych systemach porowych (np. Kreft i in., 1974; Zuber, 1974; Małoszewski i in., 2005). W omawianym przypadku przyjęcie nakładania się efektu z pięciu kanałów ze średnim czasem przepływu ok. 77, 97, 122, 161 i 214 godzin dało krzywe teoretyczne  $\text{Br}^-$  i uraniny zgodne z danymi doświadczalnymi bez wyraźnych kilku maksimum.



Rys. III.5. Przepływ dwóch znaczników przez system krasowy oraz dwa różne dopasowane modele (SFDM i MDM) (Małozewski i in. 1998, 2005)

Bardzo często, zamiast dopasowywać model do danych doświadczalnych, co zazwyczaj od razu pokazuje złe dopasowanie, stosowana jest metoda momentów (lub inna uproszczona metoda obliczeniowa lub graficzna). Z pierwszego momentu otrzymuje się średni czas przepływu znacznika (wzór III.12), a drugi moment obliczony z danych doświadczalnych wzorem (III.13) pozwala obliczyć współczynnik dyspersji podłużnej ze wzoru (III.14), otrzymanego po podstawieniu (III.2) do (III.13).

$$t_t = \frac{\int_0^{\infty} tC(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt}, \quad (\text{III.12})$$

$$\sigma_t^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t-t_t)^2 C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt}, \quad (\text{III.13})$$

$$\sigma_t^2 = \frac{2D_L}{vx} = \frac{2\alpha_L}{x}, \quad (\text{III.14})$$

gdzie  $\sigma_t^2$  jest wariancją mierzonego rozkładu.

W omawianym przykładzie obliczone parametry modelu migracji metodą momentów, tzn. średni czas przepływu i współczynnik dyspersji po wstawieniu dają krzywą teoretyczną zupełnie nie pasującą do danych doświadczalnych, co pokazuje zarówno nieadekwatność zwykłego modelu dyspersyjnego do opisywanego przypadku, jak i ogólną słabość metody momentów.

Większość istniejących rozwiązań równania migracji można stosować bezpośrednio także dla planowania eksperymentów znacznikowych. Bezpośrednie ich stosowanie jest jednak trudne i dlatego można stosować różne przybliżenia. Na przykład z podanych modeli można wydedukować, że masa (aktywność) znacznika niezbędna do eksperymentu zależy od objętości wody w badanym systemie, tzn. objętości wody między punktem iniekcji i punktem pomiaru. Na przykład, dla metody dwuotworowej z pompowaniem jest to objętość wody w walcu o promieniu  $r$  wyznaczonym przez odległość między otworami. Dla tak oszacowanej całkowitej objętości wody ( $V_{\text{całk}}$ ) obliczamy minimalną masę jako:

$$m_{\min} = 10 \sigma(C_{\text{tła}}) V_{\text{całk}}, \quad (\text{III.15})$$

gdzie  $\sigma(C_{\text{tła}})$  jest odchyleniem standardowym stężenia tła (lub sygnału aparatury pomiarowej przy zerowym stężeniu tła). We wzorze tym przyjęto, że iniekowana masa powinna dać sygnał przynajmniej 10 razy większy niż odchylenie standardowe sygnału tła; możliwe jednak jest przyjęcie innej mniejszej lub większej wartości. W praktyce dobrze jest stosować masy przekraczające nawet do 100 razy masy minimalne, jeżeli koszt znacznika i jego dopuszczalne stężenia w wodzie pitnej pozwalają na takie przekroczenia.

Omówione oszacowanie masy (aktywności) znacznika niezbędnej do poprawnego przeprowadzenia eksperymentu jest podstawowym problemem. Drugim istotnym problemem jest dobór właściwej częstotliwości pobierania próbek wody, jeżeli obserwacje nie są prowadzone *in situ* w sposób ciągły. Dobór właściwej częstotliwości poboru próbek jest szczególnie krytyczny w przypadku eksperymentów w skałach krasowych i szczelinowych, gdzie czas przepływu może różnić się o rząd wielkości od wartości wstępnie oszacowanej przed eksperymentem. Pierwsze próbki powinny być pobrane przed iniekcją znacznika do oszacowania aktualnego tła naturalnego lub aparaturowego. Dobrą praktyką jest pobieranie następnych próbek ze zmienną częstotliwością, odpowiadającą mniej więcej odstępowi czasu równemu 5% całkowitego czasu mierzonymu od momentu iniekcji. W celu oszczędności czasu i/lub kosztów nie wszystkie próbki muszą być mierzone. Dopiero po pojawieniu się znacznika można podjąć decyzję o mierzeniu próbek zawierających znacznik i o ewentualnej zmianie częstotliwości poboru próbek, przyjmując 25 za minimalną liczbę próbek niezbędną do poprawnego zapisu całej krzywej przejścia znacznika.

## **Aneks IV**

### **Przegląd metod analitycznych znaczników środowiskowych**

Znakomita większość przykładów wykorzystania znaczników środowiskowych dyskutowana w niniejszym poradniku dotyczy znaczników stosowanych w praktyce hydrologicznej od wielu lat i dla których istnieją ugruntowane procedury analityczne, pozwalające na rutynowe analizy stężeń stosowanych znaczników z precyzją i dokładnością wystarczającą dla omawianych zastosowań. Analizy takie są wykonywane przez wyspecjalizowane laboratoria, a potencjalny użytkownik metod znacznikowych może z powodzeniem je stosować bez znajomości procedur analitycznych. Jednak podstawowa wiedza na ten temat może być niekiedy pomocna we właściwym planowaniu badań znacznikowych. Dlatego zamieszczono krótki przegląd stosowanych obecnie procedur analitycznych znaczników najczęściej stosowanych w hydrogeologii. Przegląd ten zawiera podstawowe informacje o stosowanych metodach analitycznych, ze zwróceniem uwagi na wielkość próbek wody koniecznych do analizy i typową niepewność pomiaru. Czytelnik zainteresowany uzyskaniem bardziej szczegółowych informacji dotyczących metod pomiarowych powinien sięgnąć do literatury specjalistycznej lub skontaktować się z laboratorium wykonującym dany typ oznaczeń (por. tab. 5.1).

#### **IV.1. Pomiar stężenia trytu**

Ze względu na bardzo małe stężenia trytu w wodzie (rzędu  $10^{-18}$ ), obecnie najczęściej stosowana jest dwustopniowa procedura analityczna składająca się z etapu wzbogacenia wody w tryt, a następnie właściwego pomiaru jego promieniotwórczości. Wzbogacenie mierzonych próbek wody w tryt odbywa się w drodze elektrolizy, w specjalnych systemach elektrolitycznych pozwalających na równoczesne wzbogacanie kilkunastu próbek. Silny efekt izotopowy, towarzyszący rozkładowi cząsteczek wody w procesie elektrolizy, powoduje stopniowy wzrost stężenia trytu w pozostałej wodzie. Typowe wielkości współczynnika wzbogacenia w aktualnie stosowanych systemach elektrolitycznych są rzędu 20–25, przy 30-krotnej redukcji objętości pró-

bek wody. Pomiar promieniotwórczości beta trytu prowadzi się obecnie niemal wyłącznie za pomocą automatycznych spektrometrów ciekłoscyntylacyjnych, specjalnie przystosowanych do pomiaru małych aktywności. Cały proces pomiarowy w przypadku stosowania wzbogacenia elektrolitycznego i pomiaru ciekłoscyntylacyjnego trwa ok. dwóch tygodni. W równoczesnym wzbogacaniu i pomiarze kilkunastu próbek, praktyczna przepustowość laboratorium dysponującego jednym systemem wzbogacania i jednym spektrometrem scyntylacyjnym wynosi ok. 1 próby na dzień. Typowa niepewność (jedno odchylenie standardowe) wyznaczanych stężeń trytu, przy objętości początkowej próbki wody rzędu 0,5 litra, wynosi od 0,3 do 0,5 TU.

Możliwy jest również pomiar stężenia trytu w wodzie przez pomiar jego produktu rozpadu ( $^3\text{He}$ ) metodami spektrometrii mas. Metoda ta nie wymaga wstępnego wzbogacania próbki wody i pozwala na uzyskiwanie mniejszych niepewności pomiaru (poniżej 0,1 TU). Jednak wymaga ona specjalistycznego spektrometru masowego oraz skomplikowanej i czasochłonnej preparatyki wstępnej próbek. Koszt analizy jest również znacząco większy w stosunku do metody opartej na wzbogacaniu elektrolitycznym i pomiarze ciekłoscyntylacyjnym. Metoda ta jest obecnie wykorzystywana przede wszystkim w oceanografii.

## **IV.2. Pomiar zawartości radiowęglą w rozpuszczonych związkach węgla nieorganicznego**

Radiowęgiel zawarty jest w wodzie we frakcji organicznej i nieorganicznej. Do określenia wieku wody najczęściej wykorzystywana jest frakcja nieorganiczna (rozpuszczone węglany). Pierwszym etapem procedury analitycznej jest wydzielenie węgla z badanej próbki wody. Można go przeprowadzić w terenie, strącając rozpuszczone węglany w formie siarczanu strontu i separując osad od wody. Wykorzystuje się do tego celu specjalne precipitatory o dużej objętości. Pomiar stężenia radiowęglą przez pomiar promieniowania beta tego izotopu wymaga znacznych objętości wody (ok. 60 litrów przy typowej zawartości  $\text{HCO}_3^-$  wynoszącej ok. 200 mg/dm<sup>3</sup>). Metoda strącania węglanów w terenie jest często stosowana, szczególnie w przypadkach odległego położenia badanego systemu od laboratorium i znacznej liczby próbek. W przypadkach możliwości dostarczania próbek wody bezpośrednio do laboratorium, etap strącania może być zastąpiony przez zakwaszenie wody i wydzielenie węgla nieorganicznego w formie dwutlenku węgla. Dalsze etapy procedury analitycznej zależą od wyboru metody pomiaru stężenia atomów  $^{14}\text{C}$  w próbce. Obecnie wykorzystuje się trzy metody:

- (a) pomiar promieniotwórczości beta  $^{14}\text{C}$  za pomocą gazowych liczników proporcjonalnych, z wykorzystaniem  $\text{CO}_2$  lub  $\text{CH}_4$  jako gazu roboczego;
- (b) syntezę benzenu z uzyskanego  $\text{CO}_2$  oraz pomiar promieniotwórczości beta  $^{14}\text{C}$  metodą spektrometrii ciekłoscyntylacyjnej;

(c) bezpośrednio zliczanie atomów  $^{14}\text{C}$  w próbce z wykorzystaniem akceleratorowej spektrometrii mas.

Akceleratorowa spektrometria mas umożliwia radykalne zmniejszenie objętości próbki wody wymaganej do analizy z kilkudziesięciu do ok. jednego litra. Jednak analizy takie prowadzone są tylko przez wyspecjalizowane laboratoria, dysponujące odpowiednią aparaturą w postaci dedykowanego akceleratorowego spektrometru mas. Próbkę do analizy muszą być ponadto dostarczone bądź w formie dwutlenku węgla, bądź w formie tarcz grafitowych, co wymaga wykonania wstępnej preparatyki próbek u zlecniodawcy.

Typowe niepewności analizy wykonywane wspomnianymi metodami leżą w zakresie między 0,5 a 1,0 pmc. W cenie analizy zawarte jest również zwykle oznaczenie stosunku  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  w badanej próbce.

### IV.3. Pomiar stosunków izotopów trwałych tlenu i wodoru w wodzie

Stosunki izotopów trwałych ( $^2\text{H}/^1\text{H}$  i  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) w próbkach wody wyznacza się za pomocą spektrometrii mas, z wykorzystaniem specjalnych spektrometrów masowych, które mogą analizować skład izotopowy próbek w formie gazowej, co wymaga wstępnej preparatyki. Obecnie najszerzej stosowane są wymienione metody:

1. Wymiana izotopowa z gazowym  $\text{CO}_2$  do analizy składu izotopowego tlenu. Polega ona na prowadzeniu w kontrolowanych warunkach wymiany izotopowej między atomami tlenu w gazowym  $\text{CO}_2$  a atomami tlenu zawartymi w wodzie. Skład izotopowy tlenu w dwutlenku węgla jest następnie mierzony w spektrometrze masowym i na tej podstawie wyznaczany jest skład izotopowy tlenu w wodzie.

2. Redukcja badanej próbki wody do wodoru, który jest następnie wprowadzany do spektrometru masowego i wyznaczany jest jego skład izotopowy. Redukcję prowadzi się z wykorzystaniem metali (Zn, Cr, Mn, U) w wysokiej temperaturze.

Obecnie dostępne są automatyczne zestawy do przygotowania próbek, gdzie rola operatora ogranicza się do załadowania określonej liczby próbek do urządzenia sprzężonego ze spektrometrem masowym i uruchomienia wybranej procedury pomiarowej. Objętość próbki wody wymagana do wyznaczenia stosunków izotopów trwałych tlenu wynosi kilka ml. W przypadku wyznaczania składu izotopowego wodoru jest ona znacznie mniejsza (kilkadziesiąt  $\mu\text{l}$ ). W praktyce zwykle pobiera się próbki o objętości kilkunastu ml. Typowe niepewności oznaczeń wynoszą odpowiednio dla  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  ok. 0,1‰ i ok. 1‰. W przypadku silnie zmineralizowanych solanek i ługów solnych wymagane są objętości kilka razy większe, procedura preparowania próbek jest bardziej skomplikowana, a precyzja mniejsza.

#### **IV.4. Pomiar stosunku izotopów trwałych węgla w rozpuszczonych związkach węgla nieorganicznego**

Znajomość stosunku izotopów trwałych węgla w rozpuszczonych węglanach potrzebna jest zwykle podczas wyznaczania wieku wód na podstawie pomiaru stężenia radiowęgla. W takich sytuacjach część dwutlenku węgla uzyskanego z próby rozpuszczonych węglanów przeznaczona jest do pomiaru  $\delta^{13}\text{C}$  metodą spektrometrii mas. W przypadku wykorzystania metody AMS, pomiar stężenia radiowęgla i węgla  $^{13}\text{C}$  w badanej próbce odbywa się w tym samym czasie.

W niektórych zastosowaniach hydrogeologicznych wymagana jest znajomość tylko wartości  $\delta^{13}\text{C}$  rozpuszczonych węglanów. W takich sytuacjach wystarcza zwykle kilkanaście ml wody do wykonania analizy. Próbkę wody są wprowadzane za pomocą strzykawki z igłą do szczelnych naczynek szklanych, w których znajdują się już odpowiednie ilości stężonego kwasu fosforowego rozkładającego rozpuszczone węglany z towarzyszącym powstawaniem  $\text{CO}_2$ . W laboratorium dokonuje się ekstrakcji  $\text{CO}_2$  z naczynek szklanych i wykonuje się pomiar  $\delta^{13}\text{C}$  na spektrometrze masowym.

#### **IV.5. Pomiar izotopów trwałych tlenu i siarki w rozpuszczonych związkach siarki**

Tak jak w przypadku izotopów trwałych wody, skład izotopowy rozpuszczonych siarczanów ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) określa się za pomocą dedykowanych spektrometrów masowych. Metody pobierania próbek do analizy i ich preparatykę opisali między innymi Carmody i in. (1998) oraz Mayer i Krouse (2004). Siarka siarczkowa i siarczanowa do badań izotopowych powinna być dostarczana do analizy odpowiednio w postaci jak najczystszych precipitatów  $\text{Ag}_2\text{S}$  i  $\text{BaSO}_4$ . Wytrącanie rozpuszczonej siarki siarczkowej i/lub siarczanowej należy przeprowadzić jak najszybciej po pobraniu próbki wody, aby uniknąć wtórnych zmian składu izotopowego z powodu utleniania siarkowodoru do  $\text{SO}_4^{2-}$  lub redukcji siarczanu do  $\text{H}_2\text{S}$ . Jeżeli próbka wody zawiera wyczuwalną koncentrację siarkowodoru, to należy wytrącić najpierw siarkę siarczkową za pomocą roztworu octanu cynku zakwaszonego kwasem octowym ( $15\text{g Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{ml CH}_3\text{COOH}$  na litr wody). Po opadnięciu osadu próbka jest filtrowana i zakwaszana do  $\text{pH} \approx 3$  z wykorzystaniem wolnego od jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  kwasu solnego. W ten sposób węgiel z rozpuszczonych węglanów uwalniany jest w postaci  $\text{CO}_2$ . Terenowa metoda pobierania próbek siarki siarczanowej polega na przedmuchiwaniu próbki wody czystym azotem z butli w celu usunięcia  $\text{H}_2\text{S}$ , a następnie wytrąceniu  $\text{BaSO}_4$ .

Jeśli stężenie siarczanu w badanej próbce wody jest większe niż  $20\text{ mg/dm}^3$ , to wytrącanie  $\text{BaSO}_4$  prowadzi się, wprowadzając nadmiar jonu  $\text{Cl}^-$  (wykorzystywany

jest 10% roztwór  $\text{BaCl}_2$  zakwaszony do  $\text{pH} = 3$ ). W razie mniejszych stężeń  $\text{SO}_4^{2-}$  jest zalecane wstępne wzbogacenie próbki przez odparowanie części wody lub przez stosowanie kolumn jonowymiennych typu Dovex TM lub Amberlite IRA-400. Osad  $\text{BaSO}_4$  po wytrąceniu płukany jest kilka razy wodą destylowaną w celu usunięcia jonu chlorkowego. Do analizy izotopowej siarki lub tlenu potrzeba zwykle ok. 10 mg  $\text{BaSO}_4$ , choć analiza jest również możliwa przy ilościach  $\text{BaSO}_4$ , rzędu 1 mg. Typowa wielkość próbki wody wynosi od 0,5 do 1 litra, w zależności od zakresu analizy i stężenia siarki. Typowe niepewności analizy kształtują się na poziomie od 0,1 do 0,2‰.

#### IV.6. Pomiar stosunku izotopów trwałych azotu i tlenu w azotanach

Jedną z pierwszych, nadal stosowanych, metod analizy azotanów pod kątem  $\delta^{15}\text{N}$  polega na przeprowadzeniu azotu azotanowego ( $\text{N-NO}_3$ ) do azotu amonowego ( $\text{N-NH}_4$ ) w reakcji Kjeldahla i dalszemu przetworzeniu do cząsteczkowego  $\text{N}_2$ . Skład izotopowy azotu podlega pomiarowi na spektrometrze masowym. Jeżeli próbka zawiera zanedbywalną ilość azotu organicznego, to po przefiltrowaniu można ją zliofilizować, a następnie w obecności tlenku wapnia ( $\text{CaO}$ ) przeprowadzić azot do formy gazowej ( $\text{N}_2$ ).

Do wydzielenia azotanów z próbki wody wykorzystuje się obecnie najczęściej żywice jonowymiennie. Po wymyciu azotanów kwasem solnym i neutralizacji próbki tlenkiem srebra, próbkę filtruje się w celu odseparowania wytrąconego  $\text{AgCl}$ , następnie liofilizuje i otrzymany  $\text{AgNO}_3$  redukuje się do  $\text{N}_2$ . Metoda ta nie nadaje się do badania wód bardzo zmineralizowanych, ponieważ duże stężenie m.in. jonów siarczanowych czy fosforanowych powoduje zubożenie próbki w  $^{15}\text{N}$ . Zaletą metody jest możliwość długiego, nawet kilkumiesięcznego, przechowywania w niskiej temperaturze kolumn z wyekstrahowanymi azotanami.

Pod koniec lat 80. ubiegłego wieku opracowano metodę analizy składu izotopowego tlenu ( $\delta^{18}\text{O}$ ) w azotanach. Początkowo stosowano metodę opartą na konwersji azotanów zawartych w próbce do  $\text{KNO}_3$ , a następnie jego spalanie w obecności cyjanku rtęci do powstania  $\text{CO}_2$ . W następnych latach, po wprowadzeniu kolumn jonowymiennych do pobierania próbek, zastosowano alternatywne procedury konwersji  $\text{AgNO}_3$  do  $\text{CO}_2$ , nie wymagające stosowania trującego cyjanku rtęci. Oczyszczony dwutlenek węgla jest następnie analizowany na spektrometrze mas. Wadą tej metody są wysokie koszty oraz czasochłonna preparatyka próbek.

Niedawno zaproponowano nową metodę analizy składu izotopowego azotu i tlenu w rozpuszczonych azotanach. W metodzie tej, nazywanej denitryfikacyjną, przeprowadza się bakteryjną redukcję azotanów do  $\text{N}_2\text{O}$  za pomocą odpowiednio wybranych szczepów bakterii, cechujących się brakiem aktywnego enzymu – reduktazy, odpo-

wiadającej za redukcję  $N_2O$  do  $N_2$ . Wydzielony  $N_2O$  jest następnie analizowany na zawartość  $^{15}N$  i  $^{18}O$  za pomocą spektrometrii mas.

Wielkość próbki wody koniecznej do analizy składu izotopowego rozpuszczonych azotanów zależy od zastosowanej metody. W metodzie tradycyjnej jest to od kilku do kilkunastu litrów, w zależności od zawartości azotanów. W metodzie denitryfikacyjnej sprzężonej ze spektrometrem masowym pracującym w systemie ciągłego przepływu wielkość próbki może być zredukowana nawet o czynnik  $10^3$ . Typowe niepewności pomiaru  $\delta^{15}N$  i  $\delta^{18}O$  w azotanach są porównywalne dla obu metod i wynoszą odpowiednio ok. 0,1‰ i 0,2‰.

#### **IV.7. Pomiar aktywności izotopów promieniotwórczych gazów szlachetnych**

Promieniotwórcze gazy szlachetne wykorzystywane w hydrologii to przede wszystkim  $^{85}Kr$  i  $^{39}Ar$  oraz ostatnio  $^{81}Kr$  (p. Aneks I.6.1). Procedura pomiaru stężeń tych gazów w wodzie jest podobna i składa się z następujących etapów.

1. Ekstrakcja gazów rozpuszczonych w wodzie. Ze względu na znaczną objętość próbki wody etap ten występuje zwykle w terenie i powinien przebiegać bez kontaktu z atmosferą, dlatego konieczne jest stosowanie specjalnych systemów ekstrakcyjnych.

2. Separacja frakcji kryptonowej lub argonowej z wydzielonej mieszaniny gazów. Odbywa się to zwykle na drodze chromatograficznej.

3. Pomiar aktywności  $^{85}Kr$  lub  $^{39}Ar$  w wydzielonych czystych frakcjach tych gazów z wykorzystaniem niskotłowych liczników proporcjonalnych. W przypadku  $^{81}Kr$ , z uwagi na ekstremalnie małe stężenia tego izotopu, stosuje się metodę bezpośrednio zliczania atomów za pomocą metody AMS (*Accelerator Mass Spectrometry*), metody rezonansowej spektrometrii laserowej lub też metody ATTA (*Atom Trap Trace Analysis*).

Wielkość próbki wody wymagana do analizy kształtuje się w przedziale od kilkudziesięciu ( $^{85}Kr$ ) do kilku tysięcy litrów ( $^{39}Ar$ ,  $^{81}Kr$ ).

#### **IV.8. Pomiar stężenia gazów szlachetnych**

Ponieważ stężenie gazów szlachetnych rozpuszczonych w wodzie jest funkcją ciśnienia i temperatury, pobór i przechowywanie próbek wody musi odbywać się bez strat frakcji gazowej. Dlatego konieczne są specjalne pojemniki (najczęściej miedziane) dostarczane przez laboratoria wykonujące takie analizy. Pobór próbek powinien odbywać się ściśle według instrukcji dostarczonej przez dane laboratorium analityczne. W laboratorium próbki wody podlegają odgazowaniu. Następnie z wydzielonej

mieszaniny gazów zostają usunięte gazy reaktywne. Pozostała mieszanina gazów szlachetnych analizowana jest na zawartość poszczególnych gazów z wykorzystaniem dedykowanego spektrometru masowego lub też metodą chromatografii gazowej.

Wielkość próbki wody konieczna do analizy wynosi od kilkudziesięciu mililitrów (pomiar za pomocą spektrometru masowego) do ok. 2 litrów (pomiar za pomocą chromatografii gazowej).

#### **IV.9. Pomiar stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$**

Większość stosowanych obecnie procedur pomiaru aktywności uranu w próbach wody opiera się na pomiarze promieniowania alfa emitowanego przez  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$ . Praktycznie wszystkie stosowane procedury zawierają typowe etapy, wśród których można wyróżnić: zatężanie uranu, rozdział uranu od innych pierwiastków promieniotwórczych, końcowe oczyszczanie próbki uranowej, preparatykę źródeł uranowych oraz pomiar spektrometryczny promieniotwórczości alfa. Typowa wielkość próbki wody wynosi ok. 10 litrów. Znaczne zmniejszenie objętości próbek wody koniecznej do pomiaru, nawet o czynnik  $10^2$ , uzyskuje się przez zastosowanie bezpośredniego zliczania atomów  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  w próbce uranowej z wykorzystaniem dedykowanych spektrometrów masowych wyposażonych w źródło termoemisyjne (TIMS) lub metodą ICP-MS.

## Wykaz polskich nazw geograficznych

g – góra, rz – rzeka

- Bałtyk 47, 48, 59, 108, 109, 125, 133, 139, 140, 148, 179, 237, 250  
Bełchatów 329  
Bochnia 153  
Busko Zdrój 49, 50, 81, 104, 133, 146, 147, 256, 269, 271, 284, 294, 295-298, 302, 328  
Bystrzyca Lubelska (rz) 67, 141  
Chelmiec (g) 83  
Ciechocinek 50, 147, 269, 271  
Cieplice Śląskie Zdrój 48, 56, 71, 93, 95, 284, 292, 294, 296, 298  
Czatkowice 66, 103, 155, 284, 289, 245, 246, 359  
Czekanka 101  
Czerniawa Zdrój 93  
Częstochowa 274  
Dębowiec 82, 148, 149, 297  
Długopole Zdrój 93  
Dolny Śląsk 253, 254, 267  
Duszniki Zdrój 90, 93, 143  
Dziwnówek 271  
Gadawa 147  
Gdańsk 71, 125, 139, 187, 271, 272, 283, 302, 334, 355, 354  
Gdów 46, 148, 270  
Głębokie 92, 93  
Goczałkowice 148  
Gorzanów 93  
Góry Białskie 83  
Góry Bystrzyckie 90, 101  
Góry Orlickie 143  
Góry Złote 83  
Hala Łabowa 90  
Hel 48, 125, 327, 328  
Horyniec 93, 146  
Inowrocław 153  
Iwiny 66, 359  
Iwonicz Zdrój 93, 106, 145, 266  
Jaworzyna (g) 90  
Jedlina Zdrój 93, 332  
Jeleniów 93  
Kamienica (rz) 332  
Kamień Pomorski 271  
Karkonosze 88, 89, 142, 283, 284  
Karpaty 50, 83, 90-92, 94, 104-106, 115, 143, 144, 146, 248, 249, 258, 265, 266, 296, 329, 339, 351  
Kędzierzyn-Koźle 126  
Kletno 179  
Klucze 155, 285  
Kłodawa 154  
Kołobrzeg 50, 271  
Konstancin 81  
Kowary 93  
Kraków 48, 53, 66, 73, 85, 94, 98, 112, 124, 141, 150, 243, 244, 246, 267, 271, 273, 275, 284, 293, 294, 297, 302, 308, 357  
Krosno 146  
Krościenko 93, 267  
Krynica Zdrój 293, 58, 266, 267  
Krzeszowice 284  
Kudowa Zdrój 90, 93  
Kujawy 271  
Latoszyn 93, 146  
Łądek Zdrój 56, 71, 83, 92-95, 142, 143, 284

- Lubatówka 93, 145  
 Lublin 67  
 Lubliniec 124, 141, 291  
 Lubsza 291, 293
- Łąpczyca 82, 148, 149, 267  
 Łączany 180  
 Łeba 59, 71, 140, 271, 284  
 Łomnica Zdrój 93  
 Łomnicka Równia 89, 101
- Martwa Wisła 139, 271  
 Masyw Śnieżnika 179  
 Mateczny 48, 93, 103, 146, 271, 284, 293, 294  
 Milik 93, 143  
 Motława 271  
 Mszczonów 81, 138  
 Muszyna 91, 93, 143  
 Myczkowce 179  
 Myszków 124, 141, 291  
 Muszynka 143
- Nałęczowski Płaskowyż 324  
 Niż Polski 81, 138  
 Nowa Huta 246, 284, 289, 359  
 Nowa Ruda 181
- Olkusz 155
- Pagóry Chełmskie 324  
 Piwniczna Zdrój 91, 93, 102, 143  
 Podhale 142  
 Polanica Zdrój 93  
 Pomorzany 155, 285  
 Poprad 143, 254  
 Poraj 180  
 Poręba Wielka 284, 317  
 Półwysep Helski 139  
 Przybyłów 81, 126
- Rabka Zdrój 50, 105, 106, 146, 265, 266, 284, 317  
 Reda (rz) 65  
 Roztocze Gorajskie 324  
 Roztocze Rawskie 324  
 Roztocze Tomaszowskie 324  
 Rudawy Janowickie 142
- Rumia 139  
 Ryki 76, 79, 301  
 Rymanów Zdrój 93, 106, 145, 266, 284, 317
- Sidzina 105, 146, 266  
 Solec Zdrój 146, 147  
 Sól 50, 265, 266, 284, 317  
 Sudety 48, 83, 89, 92, 94, 104, 113, 142, 179, 248, 249, 332  
 Swoszowice 146  
 Szczawa 50, 91-93, 145, 265, 267  
 Szczawina 89, 93, 143  
 Szczawnica 50, 93, 145, 265, 267  
 Szczawnik 83, 93  
 Szczawno Zdrój 83, 90, 93
- Świeradów Zdrój 90, 93  
 Świnoujście 50, 271
- Tatry 18, 94, 88, 142, 178  
 Turosszów 155  
 Tylicz 90, 91, 93, 144
- Ustroń 50, 148  
 Wapienne 93  
 Wapno 59, 153, 154, 180  
 Warszawa 33, 76, 138, 187  
 Wełnin 269  
 Wieliczka 150, 153, 180, 181, 267, 284  
 Wielkopolska 71  
 Wisła 125, 139, 158, 179, 180, 240  
 Włocławek 179  
 Wrocław 186, 187  
 Wysowa 50, 93, 145, 265, 267  
 Wzgórza Rymanowskie 91, 92, 94  
 Wyżyna Lubelska 323, 324
- Zabłocie 82, 148, 149  
 Zakopane 87, 142  
 Ziemia Kłodzka 89  
 Złockie 93, 143, 145, 266, 267  
 Zubrzyk 144
- Żarnowiec 71  
 Żegiestów Zdrój 93, 143, 144  
 Żuławy 71, 72, 109, 139, 271, 284, 318

## Wykaz haseł

Hasła powszechnie występujące w pracy pominięto (np. „znacznik”)  
lub podano tylko strony dotyczące ich definicji (np. „wiek wody”)

- Argon 287, 296, 298, 303, 304, 306, 307, 388  
<sup>39</sup>Ar 44, 45, 303, 304, 306, 307, 352, 354, 388  
pomiar 387
- azot 8, 16, 17, 44, 57, 121, 122, 128, 185, 273,  
276, 298, 302, 319–322, 330, 332, 386–388  
<sup>14</sup>N 8, 319, 320  
<sup>15</sup>N 8, 20, 45, 116, 121–123, 168, 185–187,  
319, 321, 387, 388  
pomiar 58, 186, 187, 386, 387
- barwnik fluorescencyjny 8, 15, 19, 112, 167, 178  
eozyna 19, 112, 167, 178  
PTS 19, 167  
pyranina 19, 167  
rodamina WT 19, 167, 178  
uranina 380
- brom Br 19, 20, 59, 116, 118, 134, 147, 149, 168,  
173, 268, 380
- bor 17, 44, 336, 337  
<sup>10</sup>B 268, 332, 333, 336  
<sup>11</sup>B 332, 333, 336
- chlor 17, 306, 332, 333, 335, 336  
<sup>35</sup>Cl 332, 333, 335, 336  
<sup>36</sup>Cl 36, 44, 76, 77, 80, 87, 188, 254, 306,  
332–335, 352, 354, 355  
<sup>37</sup>Cl 268, 332, 333, 335, 336
- chlorki 264, 266, 267, 269, 282, 291, 292, 294,  
298, 332, 359, 387
- chrom <sup>51</sup>Cr 167, 274, 385
- czas wymiany wody → wiek wody  
czas przebywania → wiek wody
- deuter → wodór <sup>2</sup>H
- DIC 71, 150, 151, 277, 278, 280–287, 310, 312–  
318, 327, 354  
18, 327, 354
- DOC 153, 278, 281
- dyfuzja 24–26, 29, 35, 36, 38, 40–42, 53, 55, 63,  
68, 100–108, 115, 147, 149, 161, 171, 174,  
288, 299, 335, 378, 380
- dyspersja hydrodynamiczna 24–29, 32, 36, 41, 42,  
46, 69, 96, 98, 100, 115, 130, 136, 162, 163,  
169, 171, 288  
podłużna 27, 175  
poprzeczna 27, 175
- efekt  
kontynentalny 48, 89, 243, 244, 249  
sezonowy 81, 243–245, 251  
szerokości geograficznej 241,  
temperaturowy 244, 248, 252  
wysokościowy 48, 83, 243, 248–250
- eksperyment  
ilościowy 15  
jakościowy 15, 178
- freony 17, 36, 44, 45, 53, 54, 59, 63, 65, 69, 75, 96,  
98, 100, 101, 131, 158, 182–187, 189, 190, 303,  
304, 307–310, 332, 345, 351, 354, 361, 362
- funkcja odpowiedzi 68, 109, 343–347
- funkcja wejścia 68, 69, 97, 98, 274, 304, 343–345,  
356–360, 362,  
funkcja wyjścia 344, 350
- gazy szlachetne 8, 17, 19, 20, 30, 44–46, 57–59,  
71, 75, 77, 79, 83, 94, 95, 138, 139, 141, 146,  
147, 156, 168, 182, 184, 185, 187–190, 252–  
255, 287, 291, 298–303, 329, 332  
pomiar 16, 17, 388–389  
geneza wód → pochodzenie wód

- GMWL → WMWL  
 GZW 9, 18, 34, 46, 48, 50, 56–58, 73, 75, 82, 101, 106, 124, 126, 148, 149, 263, 267–270, 283, 290–293, 297, 300, 328, 329  
 GZWP 33, 34, 58, 68, 69, 71, 72, 97–100, 107, 111, 124, 125, 137–141, 156–164, 166, 215, 284, 291, 301, 302, 308, 322, 327, 332, 406, 451
- hel 55–56, 59, 76, 275, 287, 288, 290, 292, 294, 296–298, 302, 308, 310, 331, 358, 361  
<sup>3</sup>He 275, 296, 345, 357–359, 384  
<sup>4</sup>He 55, 56, 80, 252, 254–256, 261, 284, 287–290, 296, 297
- jod  
<sup>129</sup>I 332, 333, 335  
<sup>131</sup>I 19, 167, 179, 180, 375
- kierunek przepływu wód 26, 27, 29, 34, **82–84**, 86, 87, 103, 109, 127, 130, 141, 150, 158, 175, 176, 178, 190, 354, 363
- kobalt  
<sup>58</sup>Co 167  
<sup>60</sup>Co 167, 180
- krypton  
<sup>81</sup>Kr 30, 44, 45, 303, 304, 306, 352, 388  
<sup>85</sup>Kr 44, 45, 52, 63, 69, 96, 98, 131, 140, 190, 303–306, 308, 310, 345, 351, 359, 360  
 pomiary 388
- krzem  
<sup>32</sup>Si 332–334
- krzywa przejścia znacznika 21, 24, 27, 28, 41, 42, 49, 171, 172, 175, 374, 377, 379, 382
- kсенon Xe 8, 17, 30, 44, 45, 57, 58, 75, 95, 138, 142, 185, 256, 298, 299
- lit 44  
<sup>6</sup>Li 268, 332, 333, 336  
<sup>7</sup>Li 332, 333, 336
- LZW 9, 18, 49, 107, 133, 256, 269
- metoda  
 argonowa 81  
 freonów 59, 63, 65, 69, 182  
 gazów szlachetnych 63, 75, 131, 141, 182  
 helowa 56, 66, 81, 142, 287, 294, 297, 298  
 izotopów trwałych tlenu i wodoru 61, 71, 73, 83, 182, 235–272  
 kryptonu-85 359–360  
 radiowęglu (= <sup>14</sup>C) 24, 35, 38, **54–56**, 65, **70–73**, 75, 79, 87, 104, 137, 141, 142, 153, 182, 253, 255, 275–288, 291, 293, 297, 334, 360  
 SF<sub>6</sub> 17, 44, 53, 59, 63, 65, 69, 75, 131, 182  
 tlenu-18 360–361  
 trytowa 17, 54, 63–66, 68, 69, 71, 272–275, 355–357  
 trytowo-helowa 52, 53, 358–359  
 metody analityczne 186, 187, 383–389  
 mieszanie się wód 45, 48, 50, 58, 59, 95, 96, 98, 101, 103, 104, 106, 109, 115, 116, 127, 128, 130, 134, 136, 144, 145, 148, 237, 239, 244, 247, 258–272, 274, 280, 285, 286, 288, 296, 300, 305, 315, 316, 326, 330–333, 336, 338, 339, 342, 345, 351, 363, 388  
 migracja znaczników 10, 34–36, 43, 63, 100, 101, 115, 142, 171, 274, 305, 308, 313, 319, 335, 339, 341, 347, 354, 361, 365, 366, 368, 371, 372–383  
 model  
 deterministyczny 341, 366  
 dyspersyjny DM 41, 42, 68, 69, 98, 99, 151, 171, 173, 342, **346**, 349, 350, 353  
 eksponencjalny EM 98, 99, 102, 342, **345**, 349, 353, 363  
 identyfikacja **370**  
 kalibracja 155, 366–371, **367**  
 komorowy 37, 43, 66, 68, 69, 98, 109, 162, 164  
 jednokomorowy 174, 341–351  
 dwukomorowy 174, 341–351  
 wielokomorowy 174, 362–365  
 koncepcyjny 17, 34, 44, 61, 83, 103, 110, 126, 137–141, 143, 149, 155, 156, 160, 161, 165, 348, 355, 364–**366**  
 matematyczny (numeryczny) 7, 10, 17, 19, 22, 36, 40, 43, 44, 61, 68, 69, 137–139, 143, 155, 156, 159, 162–165, 170, 341–371, **366**  
 Rayleigha 314, 317  
 Stochastyczny 341, 366  
 tłokowo-eksponencjalny EPM 101, 342, **346**, 349  
 tłokowy PFM 18, 32, 98, 99, 127, 151, 276, 285, 286, 314, 316, **344–345**, 351–355, 358, 364  
 walidacja 7, 44, 61, 111, 137, 156, 161, 165, 366–371, **367–368**  
 weryfikacja 17, 44, **367**

- nadmiar  
 argonu 296  
 azotu 302  
 deuteru 241, 248  
 helu 56, 66, 76, 80, 101, 183, 287–289, 302, 304  
 powietrza 57, 161, 287, 298, 299, 302, 304, 308, 359, 362  
 neon 57, 302  
 Ne 11, 30, 44, 45, 56, 58, 75, 95, 137, 138, 142, 159, 162, 164, 186, 187  
<sup>21</sup>Ne 81, 129, 333  
 NGT 57, 58, 75, 79, 94, 95, 103, 132, 142, 291, 298–302
- objętość wody mobilnej 31, 36, 141, 374  
 obszar zasilania – położenie 12, 16, 22, 24, 30, 44, 48, 51, 55, 57, 62, 63, 66, 70–72, 75, 83, 87–95, 101, 103, 104, 124–127, 132, 137, 140, 142, 147, 158, 161, 162, 164, 184, 190, 237, 243, 274, 275, 278, 282, 283, 292, 298  
 oddziaływanie woda–skała 121, 123, 275, 328, 333–335  
 odsączalność 39
- parametr dyspersyjny **28**, 68, 109, 162, 163, 169, 175, 347, 374  
 pochodzenie (= geneza) wód podziemnych 44, 45, 50, 57, **61**, 65, 81–83, 87, 95, 96, 104, 108, 116, 123, 124, 127, 130, 134, 137, 142–144, 146, 149, 154, 155, 172, 183, 236, 238, 239, 255, 256, 258, 260, 263–269, 271, 272, 278, 298, 317, 328, 336, 355  
 poprawka Pearsona 70, 71, 283, 314, 316  
 porowatość 28, 36–38, 40–43, 135  
 aktywna **31**, 38, 43, 143, 157, 175, 353  
 efektywna **31**, 43  
 kawernista **31**, 39  
 otwarta 43, 63, 157, 158  
 podwójna 31, 36, 130, 170, 354  
 potrójna 31, 35, 38, 130, 170, 354
- prędkość  
 filtracji **31**, 62, 176, 177, 179  
 infiltracji 59, 84, 172, 331  
 przepływu wód 15, 25, 27, **31**, 32, 35, 41, 43, 61, 82, 84–86, 96, 130, 156, 157, 169, 170, 172, 174, 177, 179, 180, 190, 255, 290, 299, 331, 365, 368–370, 380  
 metoda jednootworowa 181  
 metoda dwuotworowa 175  
 metoda wielootworowa 175  
 przepływu znacznika 40–43, 156, 173  
 rzeczywista przepływu 27, 41, 63
- rad 17, 149, 329–332  
<sup>223</sup>Ra 329–330  
<sup>224</sup>Ra 329–330  
<sup>226</sup>Ra 186, 187, 190, 329–331  
<sup>228</sup>Ra 186, 187, 329–331  
 radiowęgiel → węgiel <sup>14</sup>C  
 radon 304, 329–332  
<sup>222</sup>Rn 45, 186, 187, 190, 329–332  
<sup>220</sup>Rn (toron) 329–330
- reprezentatywna elementarna objętość REV **29**, 30, 39, 342  
 rubid <sup>87</sup>Rb 333, 337
- SF<sub>6</sub> 17, 20, 44, 45, 53, 54, 57, 59, 63, 65, 69, 75, 96–100, 125, 126, 131, 137, 138, 156, 158, 160, 161, 168, 182–187, 189, 190, 302–304, 307, 308, 310, 332, 345, 351, 354, 361, 362  
 siarka 17, 44, 121, 122, 125, 128, 322, 323, 326, 386  
<sup>32</sup>S 322, 325, 332–334, 386  
<sup>34</sup>S 20, 45, 116, 120–122, 185–187, 190, 322–330, 386  
 pomiary 381  
 spory 19, 20, 168
- standard  
 CDT 322  
 PDB 275, 278, 310  
 SMOW 109, 235, 236, 238, 258, 267, 272, 268, 323
- stężenie znacznika 21–23, 25, 26, 28, 31, 40, 68, 98, 345, 350, 352, 354, 356, 358, 363, 373, 377  
 in situ **21**, 30  
 przepływowe (w strumieniu) **21**, 22, 25  
 w systemie **21**, 22  
 w wodach mieszanych **23**, 24
- STP 56, 76, 101, 132, 287, 289–293, 297, 299, 306, 358
- strefa  
 aeracji 53, 54, 59, 63, 74, 84, 100, 115, 156, 161, 172–174, 178, 275, 305, 311, 347, 349, 359  
 saturacji 84, 174–175

- strefowość hydrogeochemiczna 123–126, 164  
 strefy ochronne ujęć 59, 114, 115, 178  
 stront 17, 44, 84, 121, 331, 337, 384  
<sup>86</sup>Sr 120, 121, 268, 332, 333, 337, 338  
<sup>87</sup>Sr 120, 121, 268, 332, 333, 337, 338,  
 strumień ziemski helu **55**, 289, 292
- tlen 16, 17, 18, 30, 44, 46, 61, 63, 73, 74, 83–85,  
 87, 88, 91, 92, 94, 106, 133, 134, 146, 184,  
 189, 235, 236, 239, 241, 242, 246, 249, 255,  
 256, 258, 262, 263  
<sup>16</sup>O 16, 44, 235, 273, 385, 386  
<sup>18</sup>O 16, 20, 44–51, 56–58, 70, 71, 73, 75, 76, 81,  
 83, 85, 86, 88–92, 94, 95, 101–106, 109, 110,  
 112–114, 116–119, 123, 125, 130–141, 143–  
 153, 156, 159, 164, 165, 168, 182, 183, 185–  
 187, 190, 235–241, 243, 244, 246, 248–256,  
 258, 259, 261–265, 267–270, 272, 294  
 pomiary 384  
 toron → radon <sup>220</sup>Rn  
 tryt → wodór <sup>3</sup>H  
 typy genetyczne wód podziemnych 44, 61, 115,  
 126–131, 134, 137, 235–240, 268
- ujęcia wód podziemnych 44, 49, 50, 52, 59, 66,  
 67, 69, 71, 72, 74, 83, 84, 90, 91, 93, 94, 97–  
 99, 101, 103–106, 108–110, 114, 115, 130–  
 132, 139, 141–143, 146, 147, 151, 156, 178,  
 183, 244, 247, 274, 285, 289, 320, 360, 361
- uran 17, 119, 289, 292, 329, 333, 338, 339, 355,  
 389  
<sup>234</sup>U 44, 76, 119, 186, 187, 332, 333, 338,  
 339, 355, 389  
<sup>238</sup>U 44, 76, 119, 186, 187, 288, 332, 333,  
 338, 339, 355, 381  
 pomiary 389
- węgiel 17, 255, 266, 275–278, 284–285, 287–303,  
 310–314, 316–319, 323, 334, 364, 384, 386  
<sup>12</sup>C 44, 55, 182, 275, 278, 310, 312, 385  
<sup>13</sup>C 20, 44, 45, 55, 58, 70–73, 81, 138–142,  
 146, 147, 149, 156, 164, 165, 168, 182,  
 183, 186, 187, 254, 275, 276, 278–285,  
 310–318, 385, 386  
<sup>14</sup>C (= radiowęgiel) 16–17, 20, 23, 24, 35, 36,  
 38, 44, 45, 54–56, 59, 65, 70–73, 76, 80,  
 81, 103, 132, 136–142, 146–152, 157,  
 165, 168, 182–187, 190, 236, 252–255,  
 275–288, 291–293, 297, 298, 301–303,  
 306, 310, 314, 316–319, 334, 352, 354,  
 360, 364, 370, 384–385  
 pomiary 132, 386
- wiek wody = wiek wody mobilnej = czas wymiany  
 wody = wiek hydrodynamiczny = czas przebywa-  
 nia **29**, **30**, **61**  
 wiek wody – określanie 61–82  
 wiek pozorny 31  
 wiek wody stagnacyjnej **30**, **62**  
 wiek zasilania 32  
 wiek znacznika **30**, 31, 33, 34, 62, 68, 353, 365  
 wiek znacznikowy 31, 32, 34, 37, 43, 62, 64–67,  
 70, 253, 276, 370
- WMWL (= GMWL) 47, 49, 236, 237, 241, 272  
 Wodór 16–18, 30, 44, 46, 61, 63, 73, 74, 83, 235,  
 236, 241, 246, 249, 255, 256, 259, 262, 272,  
 291, 385  
<sup>1</sup>H (prot) 16, 19, 44, 52, 167, 235, 273, 385  
<sup>2</sup>H (deuter) 16, 20, 44, 45, 49, 50, 56, 58, 70,  
 71, 73, 75–77, 79, 81, 86, 88–90, 92, 94,  
 95, 101–107, 109, 112–114, 116–118,  
 125, 130–150, 153, 156, 159, 164, 165,  
 168, 182, 183, 185–187, 190, 235–241,  
 243, 244, 246, 248, 249, 251–256, 258,  
 262–265, 267–272, 294, 302, 318, 325,  
 351, 355, 357, 360, 374, 385  
<sup>3</sup>H (tryt) 16, 19, 20, 26, 44–45, 52, 53, 59, 87,  
 96, 103, 131, 143, 158, 161, 167, 168,  
 185, 190, 235, 236, 245, 272–275, 282,  
 293, 296, 300, 302–306, 308, 310, 329,  
 334, 335, 345, 348, 351–361, 364, 379,  
 383–386  
 pomiary 383  
 wody podziemne  
 dehydratacyjne 50, 96, 101, 105, 106, **129**,  
 130, 133, 135, 144–146, 188, 238, **239**,  
 262–266  
 dehydratacyjne gipsów **129**, 239  
 diagenetyczne 106, **129**, 134, 135, 146,  
 238, 261–263, 266, 267  
 metamorficzne **129**, 135, 144, 145, 236,  
**238**, 239, 261  
 juwenilne **239**  
 lecznicze 83, 88, 90–93, 115, 148  
 magmowe 130, **239**, 261, 263  
 meteoryczne 235, **236**, 263

- holoceńskie ery przedbombowej 48, 49, 56, 57, 74–79, 81, 83, 94, 124, 125, 129, 132, 133, 137, 139–143, 150–152, 158, 161, **236**, 237, 248, 250, 251, 255, 261, 262, 265, 268, 296, 370
- infiltracji bezpośredniej **128**, **236**, 246
- infiltracji pośredniej **128**, 236, 246
- infiltracji przedplejstocenijskiej **129**, 134, **237**, 271
- pogrzebane 29, 30, 108, 127, **129**, 130, 148, **238**, 263
- niepogrzebane **129**
- plejstocenijskie 71, **129**, 153, 237
- glacjalne 48, **129**, 302
- wieku glacjalnego 49, 50, 56, 72, 73, 75, 77, 78, 81, 82, 95, 103, 104, 119, 124–126, 132, 133, 136–143, 145, 149–151, 159, 237, 252–256, 261, 271, 272, 284, 293, 294, 302, 318, 319
- interglacjalne 76, 79, 81, 104, **129**, 132, 133, 138, 143, 145, 147, 149, 166, 236, 237, 248, 254, 256, 266, 271, 284, 296, 302
- paleoinfiltracyjne 115, 117, 118, **129**, 134, 236, 238, 239, 260, 264, 265, 268, 270
- współczesne 44, 47–49, 53, 56–59, 62, 65, 75, 81, 94, 103, 108, 109, 117, 118, 124–126, **129**–134, 136–147, 150–154, 156, 157, 160, 164, 183, 236, 237, 239, 246–249, 251, 252, 254–256, 260–263, 265, 271, 278, 282, 284, 293, 300, 310, 325, 332, 334, 370
- mineralne 18, 48, 49, 50, 66, 101–103, 105, 106, 133, 137, 142, 144–148, 260, 261, 266, 269, 284, 294–298, 302, 328
- mobilne **29**, 30, 31, 35–37, 39, 41, 43, 55, 65, 67, 68, 128, 141, 142, 171, 174, 255, 282, 344, 347, 374, 377, 379, 380
- nieinfiltracyjne 165, 237, 260, 261, 265, 266, 351
- opadowe 22, 51, 52, 68, 78, 88, 92, 123, **128**, 133, 134, 136, 144, 146–148, 154, 236, 240, 241, 243–247, 252, 264, 267, 271, 273, 312, 351, 356, 357
- organiczne 130, 155, 239, 261
- powierzchniowe 16, 44, 45, 47, 65, 74, 78, 81, 108–110, 113–115, 119, 128, 131, 134, 167, 183, 190, 246–248, 252, 253, 261, 302, 304, 306, 321, 330–332, 345, 349, 350, 361, 363, 371
- reliktowe 49, 59, 139, 146, 154, **239**, 272, 326
- sedymentacyjne 49, 50, 96, 106–109, 128, **129**, 130, 133–135, 144, 146, 149, 237, **238**, 256, 260, 262, 263, 265–268, 270, 272, 303
- lądowe 129, 238
- morskie 50, 144, 146, 147, 237–239, 258–260, 262–272, 302, 326, 330, 335, 336
- paleoinfiltracyjne 115, 117, 118, **129**, 134, 236, 238, 239, 260, 264, 265, 268, 270
- termalne 48, 56, 71, 73, 83, 95, 103, 137, 142–143, 155, 239, 257, 258, 260, 265, 283, 284, 291, 292, 294, 296, 298, 326, 327
- zwykle 89, 90–92, 94, 115, **137**, 144, 240, 248, 258, 259, 275
- współczynnik
- dyfuzji 36, 41, 42, 108, 147, 171, 378–380
- dyspersji **27**, 41, 42, 109, 171, 172, 174, 175, 368, 372, 379, 381, 382
- filtracji 31, 158, 164, 177
- frakcjonowania izotopowego 238, 239, 242, 256, 258, 312–314, 325–328
- infiltracji 92, 356, 357, 360
- mikroporowatości 143
- opóźnienia 36, 67, 140–142, 376, 378, 379
- porowatości 37, 41, 43, 143, 374
- szczelinowatości 37, 140, 143
- znaczniki
- barwniki 15, 19, 112, 167, 178, 179
- chemiczne 20, 108, 168
- formy
- atomowe 19
- jonowe 19
- idealne **19**, 20, 21, 24, 29, 31, 35, 41, 168, 273, 274, 306, 374, 377
- naturalne 306
- podział **18–20**
- promieniotwórcze 30, 44, 53, 74, 75, 115, 276, 329
- sztuczne 15, 16, **18–20**, 22, 25, 27, 28, 36, 39, 42, 43, 52, **59**, 60, 167–172, 173, 174, 178, 180, 190, 342, 372

środowiskowe 16, 17, **19**, 22, 24, 35, 36, 38, 43–  
46, 58, 59, 61, 75, 82, 84, 115, 128, 137, 152,  
156, 157, 160, 164–166, 169–171, 174, 180,  
182, 186–188, 235, 303, 304, 332, 341, 342,  
347, 348, 351, 354, 363, 365, 370–372, 383

zachowawcze 19, 20, 29, 36, 69, 74, 156, 162,  
170, 175, 178, 308, 342, 345–347, 358,  
363, 365, 373

zubery 143–145, 166, 258, 266, 267

## Spis treści

Wstęp ( <i>Andrzej Zuber</i> ) .....	7
Wykaz ważniejszych symboli .....	11
1. Zarys metod znacznikowych ( <i>Andrzej Zuber</i> ) .....	15
1.1. Historia metod znacznikowych .....	15
1.2. Podstawowe definicje i wybrane zagadnienia specjalne .....	18
1.2.1. Definicje i klasyfikacje znaczników .....	18
1.2.2. Definicje stężeń .....	20
1.2.3. Stężenia znaczników w wodach mieszanych .....	23
1.2.4. Dyspersja .....	24
1.2.5. Wiek a czasy przepływu wody i znacznika .....	29
1.2.6. Migracja znaczników w skałach szczelinowo-porowych i krasowych .....	34
1.3. Znaczniki środowiskowe w badaniach wód podziemnych .....	44
1.3.1. Izotopy trwale tlenu i wodoru .....	46
1.3.2. Tryt .....	52
1.3.3. Freony i SF <sub>6</sub> .....	53
1.3.4. Radiowęgiel .....	54
1.3.5. Hel-4 .....	55
1.3.6. Atmosferyczne gazy szlachetne (Ne, Kr, Ar i Xe) i azot .....	57
1.4. Kompleksowa interpretacja .....	58
1.5. Znaczniki sztuczne .....	59
2. Zastosowania znaczników środowiskowych .....	61
2.1. Pochodzenie i wiek wód podziemnych ( <i>Andrzej Zuber</i> ) .....	61
2.1.1. Wprowadzenie .....	61
2.1.2. Datowanie wód współczesnych – metoda trytowa, freony, SF <sub>6</sub> .....	65
2.1.3. Datowanie wód metodą radiowęglową .....	70
2.1.4. Datowanie za pomocą izotopów trwałych tlenu i wodoru ( $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ ) .....	73
2.1.5. Inne metody znacznikowe oraz kompleksowa interpretacja .....	75
2.2. Kierunek i prędkość przepływu wód podziemnych ( <i>Wojciech Ciężkowski</i> ) .....	82
2.3. Położenie obszarów zasilania ( <i>Wojciech Ciężkowski, Elżbieta Liber</i> ) .....	87
2.4. Mieszanie się wód podziemnych ( <i>Andrzej Zuber</i> ) .....	95
2.4.1. Mieszanie się wód młodych wskutek różnic w czasie przepływu strug wody .....	96
2.4.2. Mieszanie się wód znacznie różniących się wiekiem .....	101
2.4.3. Mieszanie się wód o różnej genezie .....	104
2.5. Związki wód podziemnych z wodami powierzchniowymi ( <i>Andrzej Zuber</i> ) .....	108
2.6. Określanie stref ochronnych dla wód podziemnych ( <i>Wojciech Ciężkowski</i> ) .....	114
2.7. Hydrogeochemia izotopowa ( <i>Kazimierz Różański, Wojciech Ciężkowski</i> ) .....	115

2.7.1. Mieszanie dwu- lub trójskładnikowe – diagramy typu $\delta(X)$ i $X(\delta)$ .....	116
2.7.2. Identyfikacja pochodzenia rozpuszczonych składników – diagram typu $\delta(1/X)$ .....	120
2.7.3. Identyfikacja procesów transformacji chemicznych składników rozpuszczonych i procesów wymiany woda–skała .....	121
2.8. Strefowość hydrochemiczna w zależności od wieku i pochodzenia wód ( <i>Andrzej Zuber, Wojciech Ciężkowski</i> ) .....	123
2.9. Geneza wód a modele koncepcyjne podziemnych systemów wodonośnych ( <i>Andrzej Zuber, Wojciech Ciężkowski</i> ) .....	126
2.9.1. Typy genetyczne wód podziemnych obszaru Polski .....	126
2.9.2. Sposoby identyfikacji typów genetycznych .....	131
2.9.3. Przykłady typów genetycznych wód podziemnych Polski oraz wykorzystanie danych izotopowych do konstrukcji lub korekty modeli koncepcyjnych .....	137
2.9.3.1. Wody zwykłe .....	137
2.9.3.2. Wody termalne i mineralne .....	142
2.9.3.3. Wody wybranych rejonów kopalnianych .....	148
2.10. Kalibracja modeli numerycznych ( <i>Stanisław Witczak, Andrzej Zuber</i> ) .....	155
2.10.1. Wprowadzenie .....	155
2.10.2. System GZWP-451 .....	157
2.10.3. Zastosowanie znaczników środowiskowych w GZWP-451 .....	160
2.10.4. System GZWP-332 .....	164
2.10.5. Zastosowanie znaczników środowiskowych w GZWP-332 .....	165
2.10.6. Inne modelowane systemy .....	166
3. Zastosowania znaczników sztucznych .....	167
3.1. Wprowadzenie ( <i>Andrzej Zuber</i> ) .....	167
3.2. Prędkość infiltracji pionowej i parametry migracji w strefie aeracji ( <i>Stanisław Witczak, Andrzej Zuber</i> ) .....	172
3.3. Parametry skał i migracja w strefie saturacji ( <i>Andrzej Zuber</i> ) .....	174
3.3.1. Metoda dwu- i wielootworowa w przepływie naturalnym .....	175
3.3.2. Metoda dwuotworowa w przepływie wymuszonym .....	175
3.3.3. Metody jednootworowe .....	176
3.3.3.1. Kierunek przepływu wód .....	176
3.3.3.2. Prędkość filtracji określana metodą punktowego rozcieńczenia .....	176
3.3.3.3. Określanie parametrów skał z przepływów pionowych w otworach .....	177
3.3.3.4. Wyznaczanie parametrów szczelin z profilu znacznika w otworze .....	177
3.3.3.5. Metody zatłaczania z pompowaniem .....	177
3.4. Inne metody i zastosowania ( <i>Andrzej Zuber</i> ) .....	178
3.4.1. Badania stref ochronnych ujęć wody .....	178
3.4.2. Badania kanałów krasowych .....	178
3.4.3. Badania przepływów przez zapory .....	179
3.4.4. Badania dopływów do kopalń .....	180
4. Planowanie badań znacznikowych i prace terenowe ( <i>Wojciech Ciężkowski, Kazimierz Różański</i> ) ..	182
4.1. Planowanie badań znacznikowych .....	182
4.2. Pobieranie próbek wody do badań znacznikowych .....	184
5. Laboratoria krajowe wykonujące analizy znaczników środowiskowych ( <i>Kazimierz Różański</i> ) ...	186
6. Metody znacznikowe w dokumentacjach hydrogeologicznych ( <i>Wojciech Ciężkowski</i> ) .....	189
7. Literatura .....	191
Aneks I. Podstawy teoretyczne metod znaczników środowiskowych .....	235
I.1. Metoda izotopów trwałych tlenu i wodoru ( <i>Andrzej Zuber</i> ) .....	235

I.1.1.	Typy genetyczne wód podziemnych według ich składu izotopowego .....	235
I.1.2.	Wody opadowe i zwykłe wody podziemne .....	240
I.1.3.	Zwykłe wody podziemne współczesnego klimatu na obszarze Polski .....	248
I.1.4.	Wody zasilane w okresie ostatniego zlodowacenia .....	251
I.1.5.	Możliwe zmiany składów izotopowych wód podziemnych .....	256
I.1.6.	Wody paleoinfiltracyjne i nieinfiltracyjne na świecie .....	260
I.1.7.	Wody paleoinfiltracyjne i nieinfiltracyjne na obszarze Polski .....	265
I.1.8.	Identyfikacja pochodzenia zasolenia .....	269
I.2.	Metoda trytowa ( <i>Andrzej Zuber</i> ) .....	272
I.3.	Metoda radiowęglowa ( <i>Andrzej Zuber</i> ) .....	275
I.4.	Metoda helowa i argonowa ( <i>Andrzej Zuber</i> ) .....	287
I.5.	Atmosferyczne gazy szlachetne ( <i>Andrzej Zuber</i> ) .....	298
I.6.	Inne metody znacznikowe .....	303
I.6.1.	Izotopy promieniotwórcze kryptonu i argonu ( <i>Kazimierz Różański</i> ) .....	303
I.6.2.	Freony i SF <sub>6</sub> ( <i>Andrzej Zuber</i> ) .....	307
I.6.3.	Trwałe izotopy węgla ( <i>Marek Duliński</i> ) .....	310
I.6.4.	Izotopy azotu ( <i>Kazimierz Różański</i> ) .....	319
I.6.5.	Izotopy siarki ( <i>Stanisław Hałas</i> ) .....	322
I.6.6.	Radon i rad ( <i>Tadeusz Andrzej Przylibski</i> ) .....	329
I.6.7.	Inne metody izotopowe ( <i>Kazimierz Różański</i> ) .....	332
Aneks II.	Modele matematyczne do interpretacji znaczników środowiskowych ( <i>Andrzej Zuber</i> ) .....	341
II.1.	Modele jedno- i dwukomorowe .....	341
II.1.1.	Wprowadzenie .....	341
II.1.2.	Model tłokowy (PFM) .....	344
II.1.3.	Model eksponencjalny (EM) .....	345
II.1.4.	Model tłokowo-eksponencjalny (EPM) .....	346
II.1.5.	Model dyspersyjny (DM) .....	346
II.1.6.	Inne modele oraz program interpretacyjny FLOWPC .....	347
II.1.7.	Struktury systemów podziemnych a stosowalność prostych modeli .....	348
II.2.	Proste modele komorowe a rodzaj znacznika .....	351
II.2.1.	Znaczniki o stałym stężeniu na wejściu .....	352
II.2.1.1.	Znaczniki ulegające jedynie rozpadowi .....	352
II.2.1.2.	Znaczniki ulegające rozpadowi i/lub innym zmianom .....	354
II.2.2.	Znaczniki o zmiennym stężeniu na wejściu (ang. <i>transient tracers</i> ) .....	355
II.2.2.1.	Metoda trytowa .....	355
II.2.2.2.	Metoda trytowo-helowa .....	358
II.2.2.3.	Metoda kryptonu-85 .....	359
II.2.2.4.	Metoda radiowęglowa .....	360
II.2.2.5.	Metoda izotopu tlenu-18 .....	360
II.2.2.6.	Metody freonów i SF <sub>6</sub> .....	361
II.3.	Modele wielokomorowe .....	362
II.4.	Numeryczne rozwiązania równania migracji .....	365
II.5.	Kalibracja i walidacja modeli .....	366
Aneks III.	Migracja znaczników sztucznych ( <i>Andrzej Zuber</i> ) .....	372
Aneks IV.	Przegląd metod analitycznych znaczników środowiskowych ( <i>Kazimierz Różański</i> ) .....	383
IV.1.	Pomiar stężenia trytu .....	383
IV.2.	Pomiar zawartości radiowęglu w rozpuszczonych związkach węgla nieorganicznego .....	384
IV.3.	Pomiar stosunków izotopów trwałych tlenu i wodoru w wodzie .....	385

IV.4. Pomiar stosunków izotopów trwałych węgla w rozpuszczonych związkach węgla nieorganicznego .....	386
IV.5. Pomiar stosunków izotopów trwałych tlenu i siarki w rozpuszczonych związkach siarki ( <i>Stanisław Hałas</i> ) .....	386
IV.6. Pomiar stosunku izotopów trwałych azotu i tlenu w azotanach .....	387
IV.7. Pomiar aktywności izotopów promieniotwórczych gazów szlachetnych .....	388
IV.8. Pomiar stężenia gazów szlachetnych .....	388
IV.9. Pomiar stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ .....	389
Wykaz polskich nazw geograficznych .....	391
Wykaz haseł .....	393