

**INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ  
im. Henryka Niewodniczańskiego  
Polskiej Akademii Nauk  
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków**

[www.ifj.edu.pl/publ/reports/2015/](http://www.ifj.edu.pl/publ/reports/2015/)

Kraków, luty 2015

---

**Raport Nr 2081/Ch**

**Ocena odporności systemów hydrogeologicznych na  
zanieczyszczenia antropogeniczne na przykładzie wód  
podziemnych z rejonu Żarnowca**

<sup>1</sup>Joanna Najman, <sup>1</sup>Ireneusz Śliwka, <sup>1</sup>Jarosław Bielewski, <sup>2</sup>Kazimierz Różański, <sup>2</sup>Marek Duliński, <sup>2</sup>Jakub Bartyzel, <sup>2</sup>Tadeusz Kuc, <sup>2</sup>Zbigniew Gorczyca, <sup>3</sup>Tomasz Kotowski

<sup>1</sup>Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk, Zakład Fizykochemii Ekosystemów  
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków, Polska

<sup>2</sup>Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Fizyki i Informatyki  
Stosowanej, Katedra Zastosowań Fizyki Jądrowej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,  
Polska

<sup>3</sup>Uniwersytet Rolniczy, Katedra Inżynierii Sanitarnej i Gospodarki Wodnej, Wydział  
Inżynierii Środowiska i Geodezji, al. Mickiewicza 24/28, 31-120 Kraków, Polska

## Streszczenie

W pracy przedstawiono dwa zmodyfikowane chromatograficzne układy pomiarowe pozwalające na oznaczanie freonów F-11, F-12 i SF<sub>6</sub> oraz gazów szlachetnych Ne, Ar i He. Uzyskane po modyfikacji poziomy wykrywalności LOD dla poszczególnych związków dla próbek wody o objętości 2900 cm<sup>3</sup>, wynoszą: 1,9·10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup>STP/cm<sup>3</sup> dla Ne, 3,1·10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>STP/cm<sup>3</sup> dla Ar, 14·10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup>STP/g<sub>H<sub>2</sub>O</sub> dla He w układzie bez wzbogacania próbki oraz 1,2·10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup>STP/g<sub>H<sub>2</sub>O</sub> dla He w układzie ze wzbogacaniem próbki oraz 0,06 fmol/L dla SF<sub>6</sub>, 15 fmol/L dla F-11, 10 fmol/L dla F-12. Opracowany układ oznaczania argonu i neonu w wodzie pozwala na określenie temperatury zasilania wód podziemnych i ilości „nadmiaru powietrza” w wodzie z niepewnościami wynoszącymi odpowiednio 1,2 °C i 0,7 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup><sub>H<sub>2</sub>O</sub>. Opracowane układy chromatograficzne mogą być wykorzystane do określania wieku wód młodych, a metodą helową dla zasilania w okresach od holocenu do ostatniego interglacjału.

Podczas realizacji prac Zakład Fizykochemii Ekosystemów wziął udział w projekcie badawczym zorganizowanym przez Université Paris-Sud i Université Rennes, Francja: *Gdat/intercomparison exercice*, którego celem było pobranie próbek wody ze studni głębinowych z okolicy Paryża (studnie Saint Lambert) i przetestowanie na nich opracowanych w IFJ PAN metod analitycznych pomiaru CFCs, SF<sub>6</sub> i gazów szlachetnych w wodach podziemnych wraz z 15 laboratoriami z innych krajów. Po etapie testowania metody Zakład Fizykochemii Ekosystemów dokonano analizy wody z wytypowanych studni w rejonie Żarnowca (Sobieńczyce 1, Tyłowo, Lubocino, Karlikowo) na zawartość gazów szlachetnych helu, argonu i neonu oraz znaczników chlorowcowych SF<sub>6</sub>, CFC-12 i CFC-11 w oparciu o metodykę stosowaną w IFJ PAN. Pobieranie próbek wody przeprowadzono w kooperacji z zespołem z Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH. Zespół ten wykonał dodatkowe badania stężenia trytu i izotopów stabilnych w pobranych próbkach wody oraz znaczników chlorowcowych SF<sub>6</sub>, SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, CFC-12 oraz H-1301 nowo powstałą na AGH metodą analityczną.

## Summary

The paper presents two modified chromatographic measurement systems which allow for the determination of freons F-11, F-12 and SF<sub>6</sub> as well as noble gases Ne, Ar and He. Obtained levels of detection LOD after modification for individual compounds for water samples of volume equal to 2900 cm<sup>3</sup>, are: 1,9·10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup>STP/cm<sup>3</sup> for Ne, 3,1·10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>STP/cm<sup>3</sup> for Ar, 14·10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup>STP/g<sub>H<sub>2</sub>O</sub> for He in the system without sample enrichment and 1,2·10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup>STP/g<sub>H<sub>2</sub>O</sub> for He in the system with sample enrichment and 0,06 fmol/L for SF<sub>6</sub>, 15 fmol/L for F-11, 10 fmol/L for F-12. The developed measurement system of argon and neon in water allows to determine recharge temperature and the amount of "excess air" in groundwater with the uncertainties of, respectively 1,2 °C and 0,7 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup><sub>H<sub>2</sub>O</sub>. Developed chromatographic systems can be used to dating young groundwaters, and the helium method allows for the determination of groundwater age in the range from Holocene to the last interglacial.

During the work implementation the Department of Physicochemistry of Ecosystems took part in a research project organized by the Université Paris-Sud and Université Rennes, France: *Gdat/intercomparison exercice*, which aimed to sampling water from boreholes from the area of Paris (wells Saint Lambert) and test upon them developed at IFJ PAN analytical methods measuring CFCs, SF<sub>6</sub> and noble gases in groundwater along with 15 laboratories from other countries. After testing methods the Department of Physicochemistry of Ecosystems analyzes groundwater from selected wells in the Żarnowiec area (Sobieńczyce 1, Tyłowo, Lubocino, Karlikowo), for the determination of noble gases helium, argon and neon and markers of SF<sub>6</sub>, CFC-12 and CFC-11 based on the methodology used in the IFJ PAN. Water sampling was carried out in cooperation with a team from the Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH. The team from AGH performed additional investigations of tritium and stable isotopes concentrations in groundwater samples and also SF<sub>6</sub>, SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, CFC-12 and H-1301 at newly established analytical method.

Wprowadzenie.....	3
1. Metody znacznikowe datowania wód podziemnych.....	5
2. Stężenia znaczników F-11, F-12 i SF <sub>6</sub> w atmosferze i w wodzie powierzchniowej.....	7
3. Stężenia gazów szlachetnych He, Ne, Ar w wodzie powierzchniowej.....	10
4. Opis zmodyfikowanego układu chromatograficznego do jednoczesnej analizy znaczników i gazów szlachetnych z pojedynczej próbki wody podziemnej.....	10
5. Opis zmodyfikowanego chromatograficznego układu pomiarowego do jednoczesnej analizy gazów szlachetnych z jednej próbki wody podziemnej.....	12
5.1 Opis układu pomiarowego GC1 do jednoczesnej analizy neonu, argonu oraz helu.....	13
5.2 Opis układu pomiarowego GC2 do analiz helu z użyciem systemu wzbogacania próbki .....	14
6. Wyniki pomiarów z międzynarodowej kampanii badania wód z rejonu Paryża w ramach projektu badawczego GDAT2012.....	15
7. Wyniki badań z kampanii pomiarowych z rejonu Żarnowca w latach 2012/2013.....	22
7.1 Charakterystyka hydrogeologiczna obszaru badań.....	23
7.2 Wyniki pomiarów.....	26
7.3 Dyskusja wyników.....	29
7.3.1 Izotopy trwałe.....	29
7.3.2 Zawartość trytu.....	29
7.3.3 Antropogeniczne gazy śladowe.....	31
7.3.4 Hel.....	32
7.4 Wnioski.....	32
8. Podsumowanie.....	33
9. Literatura.....	36

## **Wprowadzenie**

Wody podziemne stanowią jak dotąd największe źródło wody słodkiej na Ziemi. Woda powierzchniowa w jeziorach, rzekach oraz zbiornikach sztucznie wytworzonych przez człowieka stanowi mniej niż 2% całkowitych zasobów wody słodkiej, czyniąc wody podziemne głównym źródłem wody słodkiej. Jednak działalność człowieka zagraża jakości wód podziemnych zmieniając ilość wód nadających się do spożycia. Mimo iż wody podziemne są mniej zanieczyszczone niż wody powierzchniowe, mogą być łatwo skażone, na przykład przez infiltracje odpadów przemysłowych oraz przez pestycydy i herbicydy pochodzące z rolnictwa czy w wyniku awarii np. elektrowni atomowej. Gdy dojdzie do skażenia wody podziemnej, powrót do jej normalnego stanu jest bardzo powolnym procesem wynikającym z długiego czasu przebywania wód w zbiornikach podziemnych. Oczyszczenie takiego zbiornika wody jest zazwyczaj bardzo trudne i kosztowne, a czasem nawet niewykonalne.

W rejonach, gdzie zasilanie zbiorników wód podziemnych jest powolne i gdzie są one jedynymi dostępnymi źródłami wody pitnej, zasoby tej wody są nadużywane. Wyeksploatowanie zasobów wody podziemnej często kończy się znacznym obniżeniem lokalnego poziomu wody, pozwalające na dostawanie się wody słonej z morza bądź z głębszych zbiorników. Zagrożenie oraz zanieczyszczenie wód podziemnych będzie dużym problemem w najbliższej przyszłości ze względu na stale rosnące zapotrzebowanie na wysokiej jakości wodę pitną i rosnącą liczbą skażeń rolniczych i przemysłowych. W konsekwencji, jasne jest, iż zrównoważenie wykorzystania wód podziemnych jest sprawą niecierpiącą zwłoki. Traktując wody podziemne jako zasoby wody pitnej zrównoważenie ich wykorzystania oznacza ograniczenie pompowania do stanu, w którym będzie mogła ona w tym czasie się odnawiać i zachowywać swoją jakość. Aby dostosować się do tych wytycznych, niezbędna jest szczegółowa wiedza na temat systemów wód podziemnych i ich dynamiki szczególnie, kiedy w danym terenie budowane są nowe obiekty jak elektrownia atomowa, która w stanach awarii może je radioaktywnie skażyć.

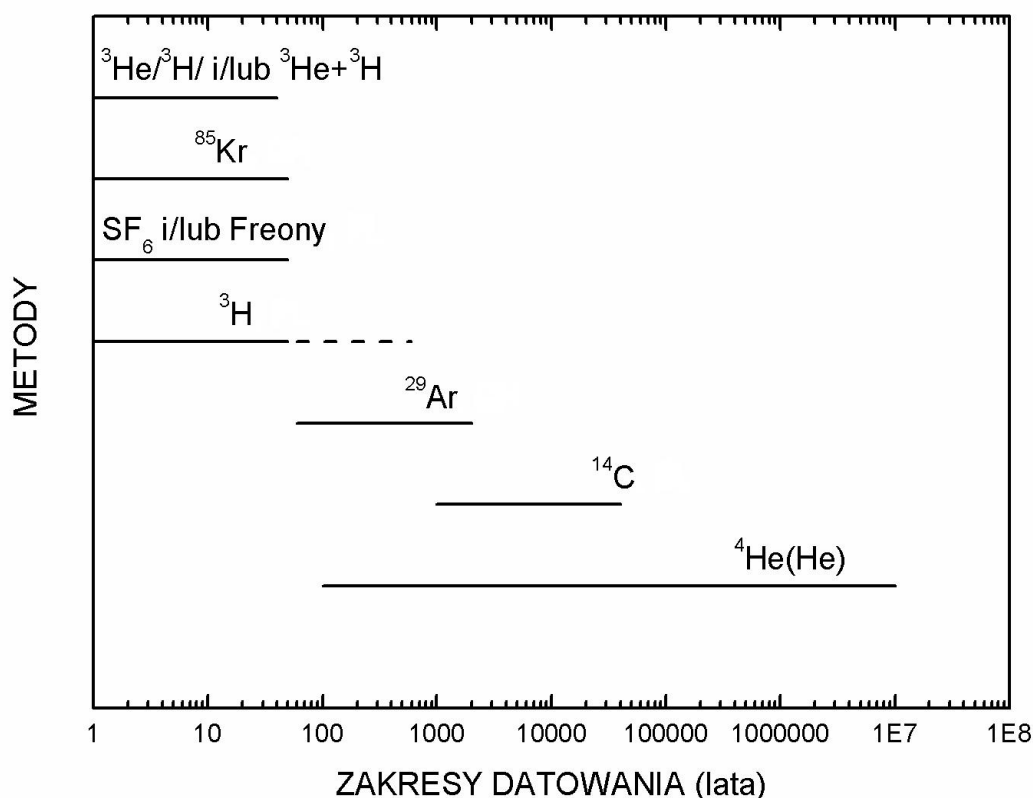
Metody oparte na znacznikach środowiskowych są pomocne w określaniu dynamiki naturalnego przepływu wód podziemnych, szybkości przepływu, kierunku przepływu, czasu przebywania jak i tempa zasilania zbiorników wód podziemnych. Znajomość tych parametrów jest zazwyczaj niewystarczająca, chociaż te wielkości niosą cenne informacje dla zarządzania wodami podziemnymi oraz pomagają w ocenie ich odporności na skutki działalności człowieka (Zuber i in., 2007).

Kluczowe zagadnienia współczesnej hydrogeologii i hydrologii, to między innymi określanie pochodzenia wód, ich bilansu oraz czasu przejścia przez badany system. Problematyka ta jest szczególnie istotna w odniesieniu do eksploatowanych zbiorników wód podziemnych w kontekście ich odporności na zanieczyszczenia antropogeniczne. W ostatnich latach poszukuje się związków, które w sposób ciągły i znany zostały wprowadzone do atmosfery, a które mogłyby służyć jako znaczniki w badaniach hydrologicznych (Zuber i in., 2007). Do związków takich należą: halogenopochodne węglowodory (freony) (IAEA, 2006), których obecność w atmosferze ma wpływ na niszczenie warstwy ozonowej w stratosferze (Molina i Rowland, 1974; Rowland, 2006) i ostatnio sześćciofluorek siarki ( $\text{SF}_6$ ) (Maiss i Brenninkmeijer, 1998). Ten ostatni związek coraz częściej znajduje zastosowanie w badaniach hydrologicznych wód zasilanych współcześnie (wodach holocenijskich) (Busenberg i Plummer, 2000; Śliwka i in., 2001, Zuber i in., 2005). Natomiast do datowania wód podziemnych z szerokiego zakresu wieków od setek lat do nawet milionów lat dobrym znacznikiem może być stężenie helu w wodach podziemnych (Aeschbach-Hertig i in., 1999; Castro i in., 2000; Najman i Śliwka, 2013). Poprawne stosowanie znaczników środowiskowych w hydrogeologii dla celów datowania, wymaga znajomości temperatury zasilania systemu i tzw. „nadmiaru powietrza” (Zuber i in., 2007). Znajomość nadmiaru powietrza pozwala na konieczną korektę mierzonego stężenia znacznika w wodzie. Obydwa parametry można wyznaczyć przez pomiar stężenia argonu i neonu w wodzie podziemnej (Mochalski, 2003). Stężenia Ne i Ar 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. Dzięki różnym zależnościom rozpuszczalności w funkcji temperatury, pomiar więcej niż jednego gazu szlachetnego umożliwia zarówno określanie temperatury istniejącej w przeszłości na zwierciadle wody w obszarze zasilania jak i nadmiar rozpuszczonego powietrza.

W opracowaniu przedstawiono narosty stężenia  $\text{SF}_6$  i freonów w atmosferze (Prinn i in., 2000; Śliwka i in., 2010; Bielewski, 2014, Róžański i in., 2014a), jego stężenia w wodzie powierzchniowej (Śliwka i in., 2004) oraz przedstawiono zmodyfikowane chromatograficzne metody analityczne (Śliwka, 2012; Najman i in., 2012) pozwalające na jednoczesny pomiar stężenia znaczników z jednej próbki wody. Pokazano również wyniki pomiarów stężenia  $\text{SF}_6$ , F-11, F-12, Ne, Ar i He oraz trytu i stosunki izotopowe  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  dla wód podziemnych z rejonu Żarnowca. Żarnowiec jest rozważany jako jedna z potencjalnych lokalizacji pierwszej elektrowni jądrowej w Polsce.

## 1. Metody znacznikowe datowania wód podziemnych

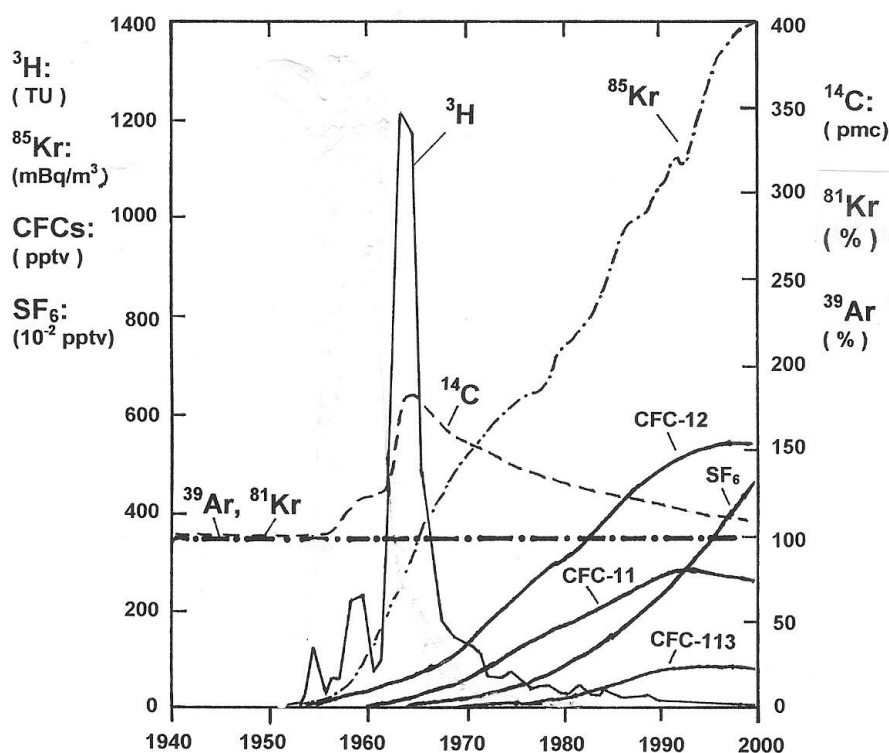
Metody znacznikowe w badaniach wód podziemnych w wielu krajach stosuje się rutynowo, zwłaszcza w określeniu genezy wód, procesów mieszania się wód o różnej genezie lub różnych drogach dopływu oraz w badaniach wieku wód, służących między innymi do szybkiego i bezpośredniego określenia odporności na zanieczyszczenia antropogeniczne (Zuber i in., 2007). Zakres stosowania wybranych metod datowania w szczególności metody helowej, SF<sub>6</sub> i freonów F-11, F-12 przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Zakresy datowania wód podziemnych dla różnych znaczników (Zuber i in., 2007).

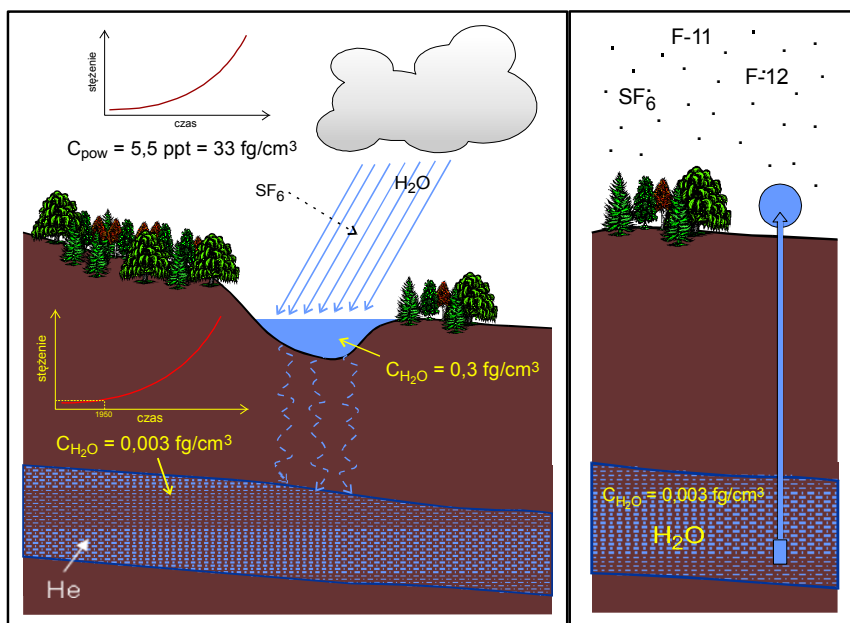
Do znaczników naturalnych zaliczyć można gazy szlachetne, takie jak neon (Ne), krypton (Kr), ksenon (Xe), argon (Ar), izotopy pierwiastków wodoru ( $^3\text{H}$ ), tlenu ( $^{18}\text{O}$ ), węgla ( $^{14}\text{C}$ ) oraz szereg innych (Cook i Solomon, 1997). Znaczniki antropogeniczne to takie, których występowanie w środowisku spowodowane jest działalnością człowieka. Do nich można zaliczyć halogenopochodne węglowodory (freony, zwłaszcza freon F-11 i F-12) oraz sześćfluorek siarki (SF<sub>6</sub>). Stężenie freonów F-11, F-12 i SF<sub>6</sub> w próbkach wody podziemnej

dokonywa się metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (ECD) (Śliwka I., 2003), natomiast pomiar stężenia gazów szlachetnych, niezbędnego do określenia współczynników korekcyjnych, realizowany jest w innych krajach metodami spektrometrycznymi. W zbudowanych i zmodyfikowanych w IFJ PAN stanowiskach pomiarowych zastosowano chromatograficzną metodę pomiaru gazów szlachetnych w wodach podziemnych. Tak, więc zarówno znaczniki antropogeniczne F-11, F-12 i SF<sub>6</sub> jak i gazy szlachetne He, Ar i Ne oznaczane są w IFJ PAN metodą chromatograficzną.



Rys. 2. Zmiany stężeń w czasie wybranych znaczników w tym znaczników antropogenicznych trytu, SF<sub>6</sub>, F-11 i F-12 w atmosferze (Zuber i in., 2007).

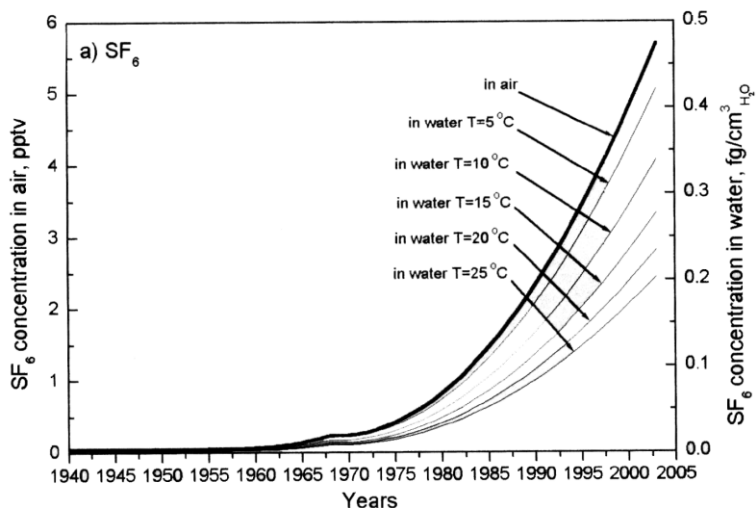
Na rysunku 2 przedstawiono wzrost stężenia SF<sub>6</sub>, freonu F-11 i F-12 od lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku. Dane te służą do wyznaczenia wieku wody. Wymienione atmosferyczne gazy antropogeniczne ulegają rozpuszczeniu w wodzie. Ich stężenie w wodzie ustala się w określonej temperaturze w wyniku równowagi termodynamicznej. Woda powierzchniowa o określonej zawartości znacznika przedostaje się do wód podziemnych (rysunek 3). Określenie wieku wody podziemnej polega na porównaniu zmierzonego stężenia znacznika w wodzie podziemnej ze stężeniem równowagowym jakie występowało w określonej temperaturze w kontakcie z atmosferą.



Rys.3. Schemat przenikania znaczników do wód podziemnych i sposób bezkontaminacyjnego pobieranie próbek wody ze studni głębinowej.

## 2. Stężenia znaczników F-11, F-12 i SF<sub>6</sub> w atmosferze i w wodzie powierzchniowej

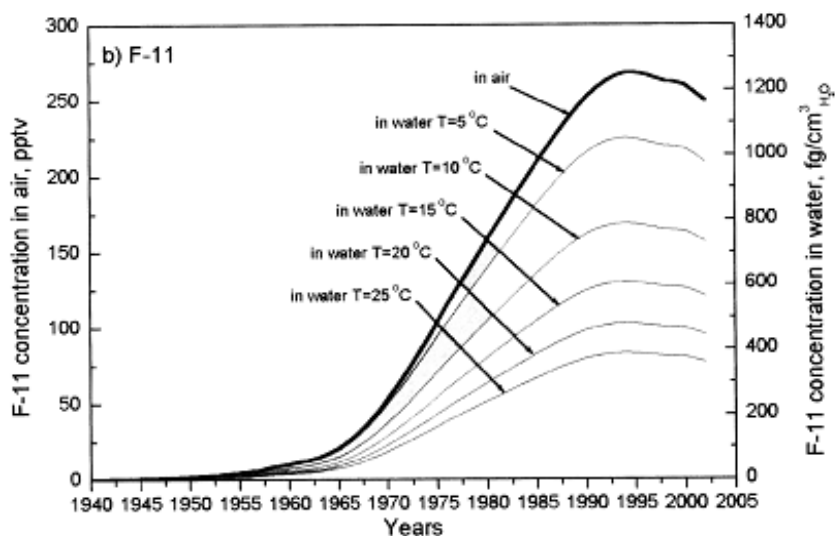
Stężenia CFC i SF<sub>6</sub> w atmosferze mierzone są od roku 1970 (Maiss i Brenninkmeijer, 1998; Prinn, i in.,2000), natomiast od roku 1997 mierzone są również w IFJ PAN. Na rysunku 4 przedstawiono krzywą narostu stężenia SF<sub>6</sub> otrzymaną na podstawie pomiarów i badań modelowych dla północnej troposfery (Maiss i Brenninkmeijer, 1998; Prinn, i in.,2000). Obecnie stężenie SF<sub>6</sub> w atmosferze wynosi ok 8,5 ppt i stale rośnie o ok. 0.2 ppt/rok (Śliwka i in., 2010; Bielewski, 2014) za okres ostatnich 5-ciu lat (ppt = 10<sup>-6</sup>ppm).



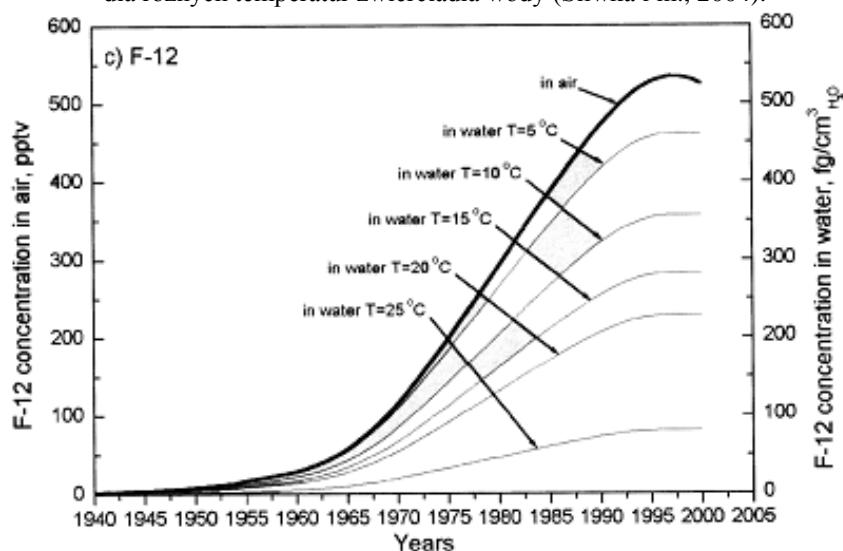
Rys. 4. Narost stężenia SF<sub>6</sub> (ppt) w atmosferze oraz zależność stężenia SF<sub>6</sub> w wodzie (fg/l H<sub>2</sub>O) dla różnych temperatur zwierniada wody (Śliwka i in., 2004).



Krzywe narostu stężenia F-11 i F-12 w atmosferze (Śliwka i in., 2004) oraz zależność stężenia tych związków w wodzie dla różnych temperatur zwierciadła wody przedstawiają rysunki odpowiednio 5 i 6.

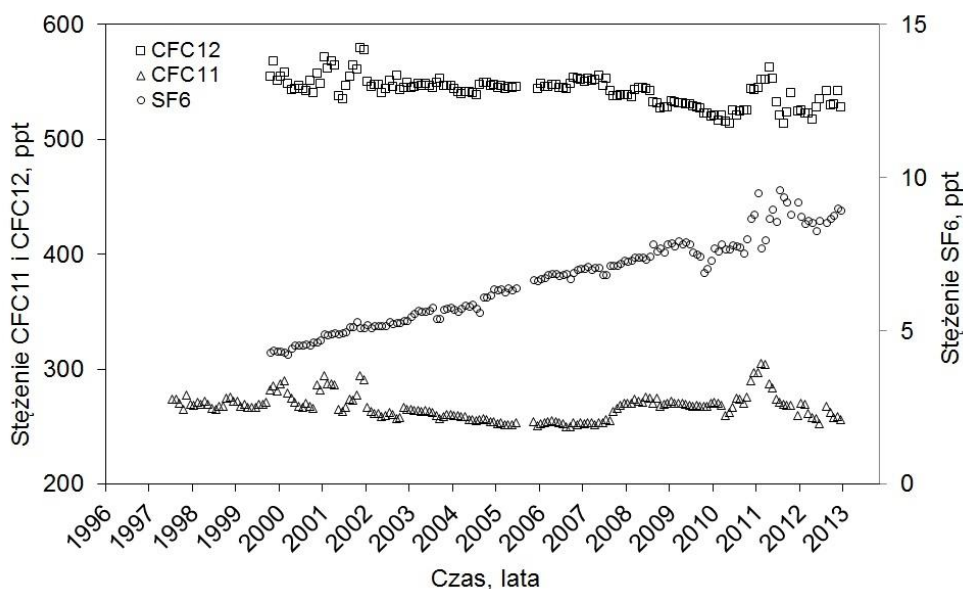


Rys. 5. Narost stężenia F-11 (ppt) w atmosferze oraz zależność stężenia F-11 w wodzie dla różnych temperatur zwierciadła wody (Śliwka i in., 2004).



Rys. 6. Narost stężenia F-12 (ppt) w atmosferze oraz zależność stężenia F-12 w wodzie dla różnych temperatur zwierciadła wody (Śliwka i in., 2004).

Na rysunku 7 przedstawiono wzrost stężenia SF<sub>6</sub> oraz freonów F-11 i F-12 od lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku zmierzony w IFJ PAN (Bielewski i Śliwka, 2014; Śliwka, 2014a; Różański i in., 2014a).



Rys. 7. Zmiany stężeń w czasie znaczników antropogenicznych SF<sub>6</sub>, F-11 i F-12 w atmosferze zmierzone w IFJ PAN (Bielewski i Śliwka, 2014).

Stężenie gazów m. in. SF<sub>6</sub>, F-11 oraz F-12 w wodach powierzchniowych będących w równowadze z atmosferą można wyznaczyć z prawa Henry'ego (Śliwka i Lasa, 2000):

$$C_{Lo} = K_{LG} \times C_p, \quad (1)$$

gdzie: C<sub>Lo</sub>- stężenie w wodzie powierzchniowej, g/cm<sup>3</sup><sub>H<sub>2</sub>O</sub>

C<sub>p</sub> – stężenie SF<sub>6</sub>, F-11, F-12 w atmosferze, g/cm<sup>3</sup><sub>pow</sub>

K<sub>LG</sub> – stała podziału w układzie gaz-ciecz, będąca rozpuszczalnością danego związku w wodzie, g/cm<sup>3</sup><sub>H<sub>2</sub>O</sub>/ g/cm<sup>3</sup><sub>pow</sub>.

Staża podziału K<sub>LG</sub> jest funkcją temperatury i można ją wyznaczyć z zależności

(Warner i Weiss, 1985; Bullister i in., 2002):

$$\ln K_{LG} = -145.9193 + 211.6180 \times (100/T) + 63.9141 \times \ln(T/100), \text{ dla SF}_6 \quad (2)$$

$$\ln K_{LG} = -132.0488 + 203.2156 \times (100/T) + 57.2320 \times \ln(T/100), \text{ dla F-11} \quad (3)$$

$$\ln K_{LG} = -120.2198 + 182.5306 \times (100/T) + 51.5898 \times \ln(T/100), \text{ dla F-12} \quad (4)$$

gdzie: T jest temperaturą bezwzględna wody w K.

Mierząc stężenie określonego znacznika (SF<sub>6</sub>, F-11, F-12) w wodzie podziemnej o określonej temperaturze i znając wartość współczynnika podziału (K<sub>LG</sub>) dla tej temperatury, można określić stężenia znacznika w atmosferze, jakie występowało podczas zasilania wody podziemnej. Znając to stężenie (z rysunków 4, 5 i 6) i stosując w przybliżeniu model przepływu tłokowego (Zuber i in., 2007), można określić czas, jaki upłynął od wprowadzenia wody powierzchniowej do wody podziemnej do dzisiaj, a więc wiek wody.

### 3. Stężenie gazów szlachetnych He, Ne, Ar w wodzie powierzchniowej

Stężenie gazów szlachetnych Ne, Ar i He w wodach powierzchniowych będących w równowadze z atmosferą można wyznaczyć również z prawa Henry'ego:

$$C_{Lo} = K_{LG} \times C_p, \quad (5)$$

gdzie:

$C_p$  – stężenie He, Ne, Ar w atmosferze (5,24ppm, 18,18ppm, 9340ppm),  $g/cm^3_{pow}$ ,

$K_{LG}$  - jest stałą podziału określoną jako stosunek objętości analizowanego gazu w  $cm^3$  fazy ciekłej ( $cm^3_{helu}/cm^3_{H_2O}$ ) do objętości analizowanego gazu w  $cm^3$  fazy gazowej ( $cm^3_{helu}/cm^3_{gazu}$ ), wyrażonej wzorem:

$$K_{LG} = \exp\left(a_1 - \ln T_0 - a_3 \cdot \ln(100) + (1 + a_3) \cdot \ln T + a_2 \cdot \left[\frac{100}{T}\right]\right), \quad (6)$$

gdzie stałe  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  dla helu, neonu oraz argonu są podane w tabeli 1:

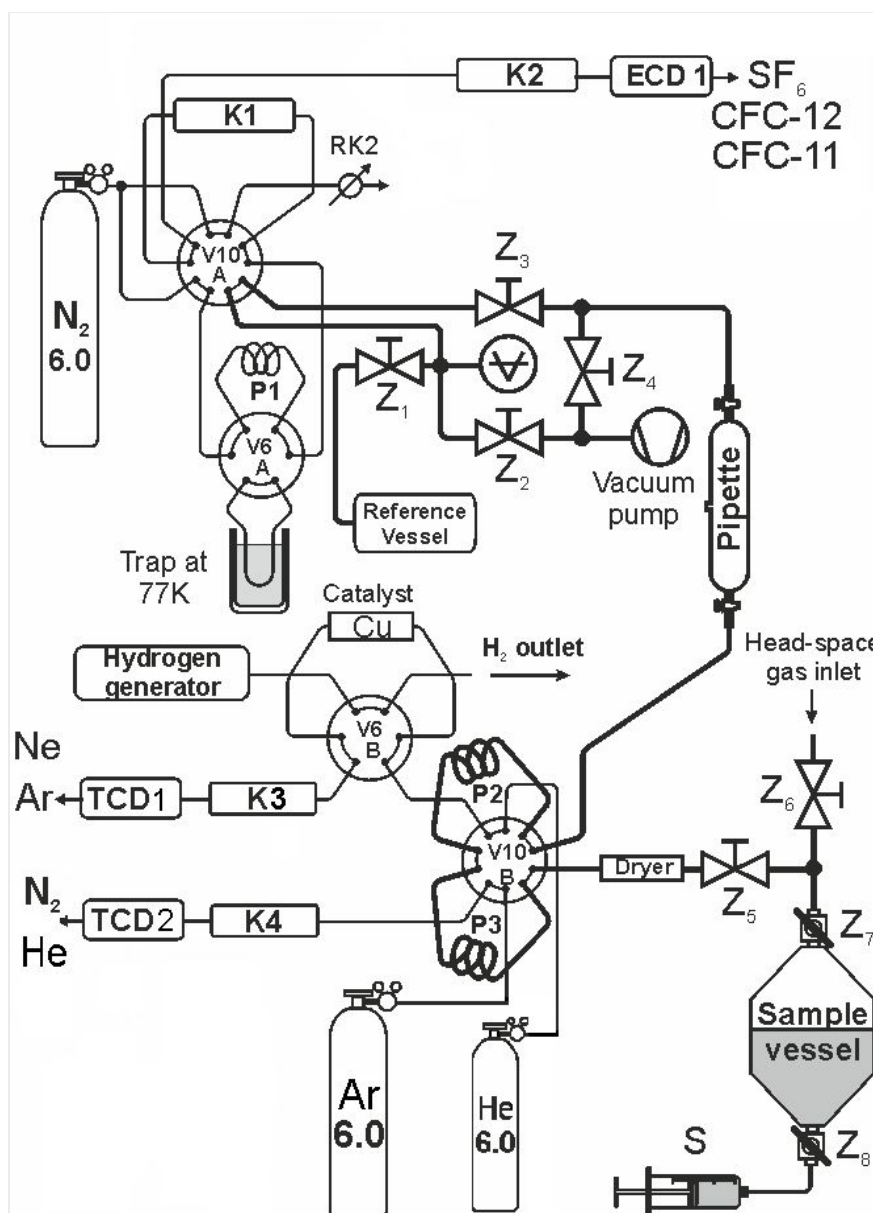
Tabela 1. Wartości stałych  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  dla helu, neonu i argonu do wyliczenia  $K_{LG}$  według wzoru (6) (Weiss, 1970 i 1971)

Gaz	$a_1$	$a_2$	$a_3$
He	-34,6261	43,0285	14,1391
Ne	-39,1971	51,8013	15,7699
Ar	-55,6578	82,0262	22,5929

### 4. Opis zmodyfikowanego układu chromatograficznego do jednoczesnej analizy znaczników i gazów szlachetnych z pojedynczej próbki wody podziemnej

W Zakładzie Fizykochemii Ekosystemów Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie opracowano chromatograficzną metodę jednoczesnej analizy znaczników i gazów szlachetnych jako jedyną w Polsce. Schemat opracowanego układu chromatograficznego do jednoczesnego pomiaru stężenia znaczników SF<sub>6</sub>, F-11, F-12 (Vollmer i Weiss, 2002; Śliwka i in., 2004) oraz gazów szlachetnych helu, argonu i neonu z jednej próbki wody (Mochalski i in., 2007) przedstawiono na rysunku 8. Stanowisko składa się z dwóch chromatografów. Jednego, typu N 504, jeszcze produkcji MERA ELWRO Wrocław z 1985 roku i drugiego produkcji firmy Shimadzu GC-17A z 1995 połączonych w jeden zestaw pomiarowy. Układ składa się z trzech torów pomiarowych wyposażonych w trzy detektory. Pierwszy tor

pomiarowy pozwala oznaczać stężenia SF<sub>6</sub>, F-11 oraz F-12. Rozdział analizowanych związków odbywa się przy użyciu dwóch kolumn (K1 i K2) pracujących w systemie back-flush, wypełnionych n-oktanem na Porasilu C (K1) oraz sitem cząsteczkowym typu 5A (K2). Do detekcji związków użyto detektor wychwytu elektronów ECD1 pracujący w systemie stałej częstości impulsów zasilających (Śliwka I., 2003). Gazem nośnym jest azot 5.6. W celu wzbogacenia stężenia analizowanych znaczników użyto pułapki wypełnionej kulkami szklanymi zanurzonej w ciekłym azocie. Drugi tor pomiarowy do oznaczania Ne i Ar zbudowany jest z kolumny kapilarnej (K3) wypełnionej sitem cząsteczkowym typu 5A oraz detektora cieploprzewodnościowego (TCD1). Problem rozdzielenia argonu od tlenu rozwiązany został przez katalityczne usunięcie tego drugiego z próbki.

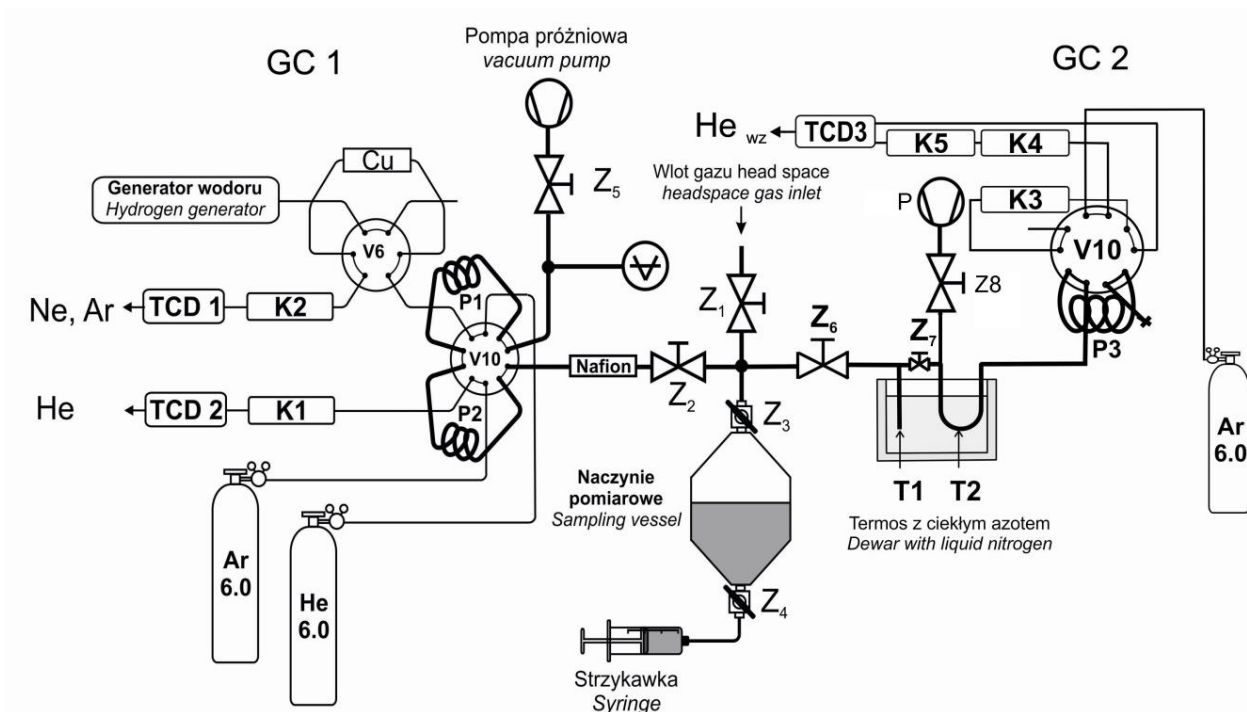


Rysunek 8. Schemat chromatograficznego układu do pomiarów stężenia Ne, Ar, He oraz SF<sub>6</sub>, F-11 i F-12 (Najman i in., 2013a).

Gazem nośnym w tym torze jest hel 6.0. Trzeci tor pomiarowy służy do oznaczeń stężenia He i zawiera pętlę P3 (1 ml), kolumnę kapilarną (K4) o długości 30m wypełnioną sitem cząsteczkowym typu 5A oraz detektor cieplnoprzewodnościowy (TCD2). Gazem nośnym w tym torze jest argon 6.0. Próbkę wody pobierane są do stalowych pojemników o objętości 2900 cm<sup>3</sup>, w których po transporcie do laboratorium wykonuje się ekstrakcję analizowanych związków przy użyciu metody head space. Gaz z przestrzeni nad próbką cieczy wprowadzany jest do próżniowej linii ekstrakcyjnej, oznaczonej na rysunku 1 pogrubioną linią, gdzie po usunięciu pary wodnej na membranie nafionowej (rys. 19 – Nafion) wypełniał dwie pętle dozujące – P1 (2 ml) i P2 (2 ml) oraz szklaną pipetę o objętości 125 ml. Wykrywalności LOD dla poszczególnych związków wynoszą: 0,06 fmol/L dla SF<sub>6</sub>, 15 fmol/L dla F-11, 10 fmol/L dla F-12,  $1,9 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>3</sup>STP/cm<sup>3</sup> dla Ne,  $3,1 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>STP/cm<sup>3</sup> dla Ar oraz  $14 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>3</sup>STP/gH<sub>2</sub>O dla He. W razie niskiego (poniżej  $14 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>3</sup>STP/gH<sub>2</sub>O) stężenia helu w wodzie podziemnej, konieczna jest analiza próbki na drugim układzie chromatograficznym wyposażonym w system wzbogacania próbki, dlatego w terenie pobierano dwa zestawy próbek wody podziemnej do analiz na zawartość stężenia SF<sub>6</sub>, F-11, F-12 oraz Ne, Ar, i He. Analiza próbki wody ok. 8 min., a całkowity czas analizy wszystkich znaczników wliczając ekstrakcję i zagęszczanie próbki wynosi 35 minut, gdy obsługę układów pomiarowych z rysunku 8 zapewnia dwóch operatorów.

## **5. Opis zmodyfikowanego chromatograficznego układu pomiarowego do jednoczesnej analizy gazów szlachetnych z jednej próbki wody podziemnej**

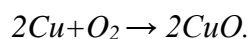
W Zakładzie Fizykochemii Ekosystemów Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie opracowano chromatograficzną metodę jednoczesnej analizy He, Ar i Ne w wodach podziemnych z jednej próbki wody (Najman i Śliwka, 2013). Do jednoczesnej analizy helu, neonu i argonu zastosowano dwa chromatografy gazowe firmy Shimadzu GC-17A i Shimadzu GC-2014 (GC1, GC2- rysunek 9 ). Próbkę wody podziemnej są pobierane do naczyń stalowych o pojemności ok. 2900 cm<sup>3</sup>. Pobrana próbka wody transportowana jest do laboratorium i tam przechowywana w temperaturze 6°C. Przed analizą następuje ekstrakcja analizowanych gazów metodą head-space (metoda fazy nadpowierzchniowej). Jako gazu wypełniającego fazę head-space używany jest wysokiej czystości azot.



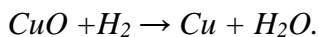
Rys. 9. Schemat chromatograficznego układu do jednoczesnego pomiaru He, Ar i Ne z jednej próbki wody

### 5.1 Opis układu pomiarowego GC1 do jednoczesnej analizy neonu, argonu oraz helu

Uzyskana metodą fazy nadpowierzchniowej próbka gazowa wprowadzana jest do próżniowej linii ekstrakcyjnej, zaznaczonej na rysunku 9 pogrubioną linią. Po usunięciu pary wodnej na rurce nafionowej, próbka wypełnia dwie pętle dozujące P1 (2 ml) i P2(1 ml). Analizy He, Ar i Ne wykonywano na chromatografie gazowym Shimadzu GC-17A wyposażonym w dwa detektory ciepłoprzewodnościowe TCD (Żurek i Mochalski, 2010). Do detekcji neonu oraz argonu służy detektor ciepłoprzewodnościowy (TCD1) pracujący z helem 6.0 jako gazem nośnym oraz 30 metrowa kolumna kapilarna wypełniona sitem cząsteczkowym typu 5 A (K2 na rysunku 4) . W oznaczaniu argonu w próbkach gazowych metodą chromatografii gazowej największy problem stanowi rozdzielenie argonu od tlenu. Problem ten rozwiązuje się stosując odpowiednie katalizatory usuwające tlen z analizowanej próbki (Mochalski, 2003). W opracowanym układzie pomiarowym jako katalizator zastosowano tlenek miedzi (CuO), który usuwa tlen z próbki przez reakcję z metaliczną miedzią:



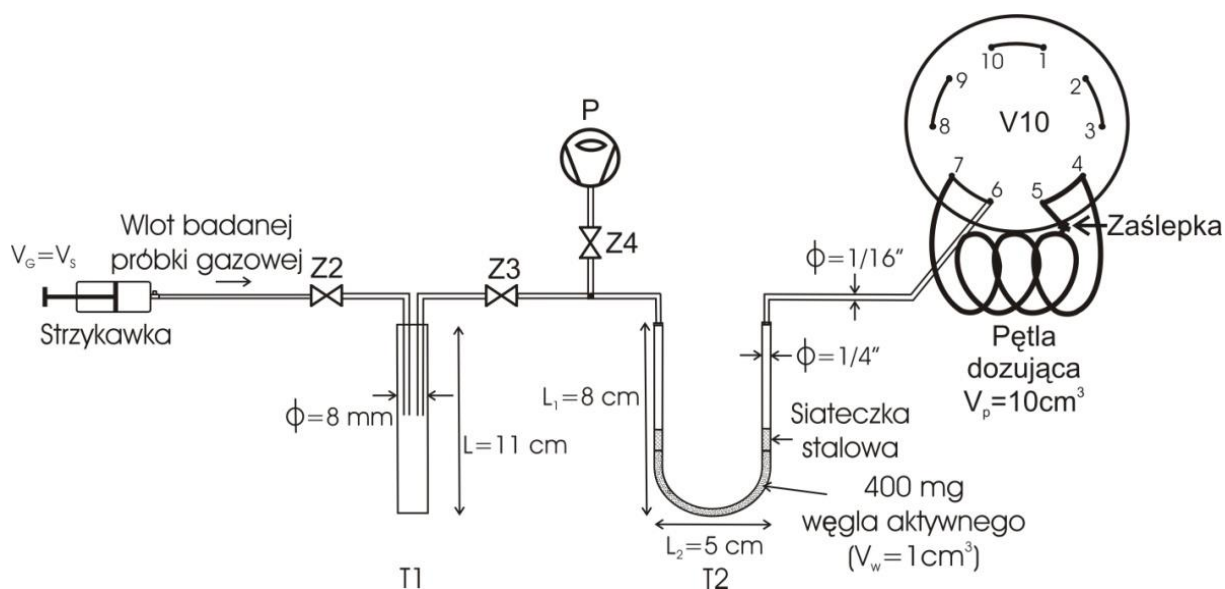
Katalizator jest zbudowany ze stalowej rurki o średnicy 1/8" wypełnionej granulkami tlenku miedzi o średnicy 1-2 mm i masie 0,67 g. Rurka ta jest umieszczona w piecyku o temperaturze 200°C. Okresowo katalizator jest regenerowany wodorem w temperaturze 200°C:



Do detekcji helu zastosowano detektor cieplnoprzewodnościowy (TCD2) z argonem 6.0, jako gazem nośnym. Do rozdzielenia helu od neonu zastosowano również kolumnę kapilarną o długości 30 m wypełnioną sitem cząsteczkowym typu 5A (K1 na rysunku 4).

## **5.2 Opis układu pomiarowego GC2 do analiz helu z użyciem systemu wzbogacania próbki**

W razie niskiego stężenia helu poniżej  $14 \times 10^{-8} \text{cm}^3 \text{STP/gH}_2\text{O}$  (brak widocznego pików od helu na chromatogramie z GC1) dokonuje się analizy reszty próbki gazowej, otrzymanej metodą head-space, w układzie chromatograficznym GC2 (rys. 4), wyposażonym w kriogeniczny system wzbogacania próbki. Analizę helu w układzie GC2 wykonuje się na chromatografii gazowej Shimadzu GC-2014 wyposażonym w detektor cieplno-przewodnościowy TCD3 oraz kolumny pakowane K3 (1,5 m), K4 (7 m) i K5 (2 m) (rys. 1). Kolumny K3 oraz K4 wypełnione są sitem cząsteczkowym typu 5A. Kolumna K5 wypełniona jest sitem cząsteczkowym typu 5A oraz węglem aktywnym w proporcji 1/1. Została ona zastosowana celem uzyskania lepszego rozdzielania pików helu i neonu. Układ składa się również z pętli dozującej Vp (10 ml), systemu wzbogacania próbki oraz pompy rotacyjnej P. Wzbogacanie próbki gazowej na zawartość helu dokonuje się w pułapce T2 (rys. 10) wypełnionej węglem aktywnym 35-50 mesh firmy Merck adsorbującym wszystkie gazy oprócz helu i neonu. Nie adsorbują się one w temperaturze ciekłego azotu i pozostają nad adsorbentem. Próbka gazowa uzyskana metodą ekstrakcji fazy nadpowierzchniowej po wzbogaceniu wypełnia całą objętość od pułapki T2 do pętli dozującej Vp (wcześniej odpompowanej). Gazem nośnym i gazem zasilającym detektor TCD3 jest argon typu 6.0 (99,9999%) firmy Linde Gas. Rozdzielona próbka helu i neonu z kolumny K5 trafia do detektora TCD3 (Najman i Śliwka, 2013).



Rys. 10. Schemat układu wzbogacania próbki gazowej  $V_s$  (Najman i in., 2008).

## 6. Wyniki pomiarów z międzynarodowej kampanii badania wód z rejonu Paryża w ramach projektu badawczego GDAT2012.

W ramach testowania zmodyfikowanych chromatograficznych układów pomiarowych przedstawionych na rysunkach 8 i 9, wzięto udział w międzynarodowej kampanii pomiarowej GDAT 2012 (Labasque i Vergnaud, 2013; Labasque i in., 2014; Śliwka, 2014), w której 15 laboratoriów z całego świata badało wody podziemne ze studni P4, P5 i Alban z rejonu Saint-Lambert, Francja w celu określenia średniego czasu przebywania badanych wód. Przebadano trzy ujęcia na zawartość trytu, znaczników antropogenicznych oraz gazów szlachetnych (Labasque i in., 2014; Labasque i in., 2014; Visser i in., 2014). Wyniki tego eksperymentu przedstawiono w tabelach 2, 3, 4, 5, 6 i 7 (nazwy laboratoriów kodowane dużymi literami, IFJ PAN kod: C. Porównanie wyników otrzymanych w ramach eksperymentu porównawczego GDAT2012 dla ujęć P4, P5 i Alban dla stężeń He, Ne i Ar oraz SF<sub>6</sub>, F-11 i F-12, przedstawiono na zbiorczych rysunkach 11, 12 i 13. Laboratorium IFJ PAN zostało zaznaczone na zielono, pozostałe laboratoria na niebiesko, a średnią wyników pomiarów z wszystkich laboratoriów zaznaczono kolorem różowym.



Tabela 2. Porównanie wyników pomiarów stężenia He  $10^{-8}$  [cm<sup>3</sup>STP/cm<sup>3</sup>] dla wód podziemnych z Saint Lambert, Francja dla różnych laboratoriów z GDAT2012 (kod IFJ PAN: C).

Studnia	Lab C He	Lab H <sup>4</sup> He	Lab N <sup>4</sup> He	Lab O <sup>4</sup> He	Lab J <sup>4</sup> He	Lab U <sup>4</sup> He	Lab M <sup>4</sup> He	Lab R <sup>4</sup> He	średnia	błąd
P4	9,00 (GC2)	6,19	6,17	6,28	6,48	6,15	6,11	6,18	<b>6,5</b>	<b>0,95</b>
P5	8,40 (GC2)	6,85	6,52	8,66	6,26	6,46	6,42		<b>6,98</b>	<b>0,98</b>
Albian	250 (GC1)		277	312	231		255		<b>290</b>	<b>66,5</b>

Tabela 3. Porównanie wyników pomiarów stężenia Ne  $10^{-7}$  [cm<sup>3</sup>STP/cm<sup>3</sup>] dla wód podziemnych z Saint Lambert, Francja dla różnych laboratoriów z GDAT2012 (kod IFJ PAN: C).

Studnia	Lab C	Lab A	Lab F	Lab H	Lab O	Lab U	Lab M	Lab J	średnia	błąd
P4	2,99	3,03		2,76	2,47	2,71	2,61	2,77	<b>2,76</b>	<b>0,2</b>
P5	3,09	2,80		2,86	2,72	2,80	2,75	2,71	<b>2,82</b>	<b>0,13</b>
Albian	2,77	3,42	2,03		2,00		2,60	2,29	<b>2,52</b>	<b>0,54</b>

Tabela 4. Porównanie wyników pomiarów stężenia Ar  $10^{-4}$  [cm<sup>3</sup>STP/cm<sup>3</sup>] dla wód podziemnych z Saint Lambert, Francja dla różnych laboratoriów z GDAT2012 (kod IFJ PAN: C).

Studnia	Lab C	Lab F	Lab F	Lab H	Lab K	Lab U	Lab M	Lab O	średnia	błąd
P4	4,52			4,17	5,60	4,22	4,23	4,01	<b>4,4</b>	<b>0,55</b>
P5	4,57			4,27	5,60	4,25	4,38	4,47	<b>4,5</b>	<b>0,53</b>
Albian	4,85	3,65	3,54		7,31		4,64	4,65	<b>4,8</b>	<b>1,4</b>

Tabela 5. Porównanie wyników pomiarów stężenia SF<sub>6</sub> 10<sup>-3</sup> [pmol/L] dla wód podziemnych z Saint Lambert, Francja dla różnych laboratoriów z GDAT2012 (kod IFJ PAN: C).

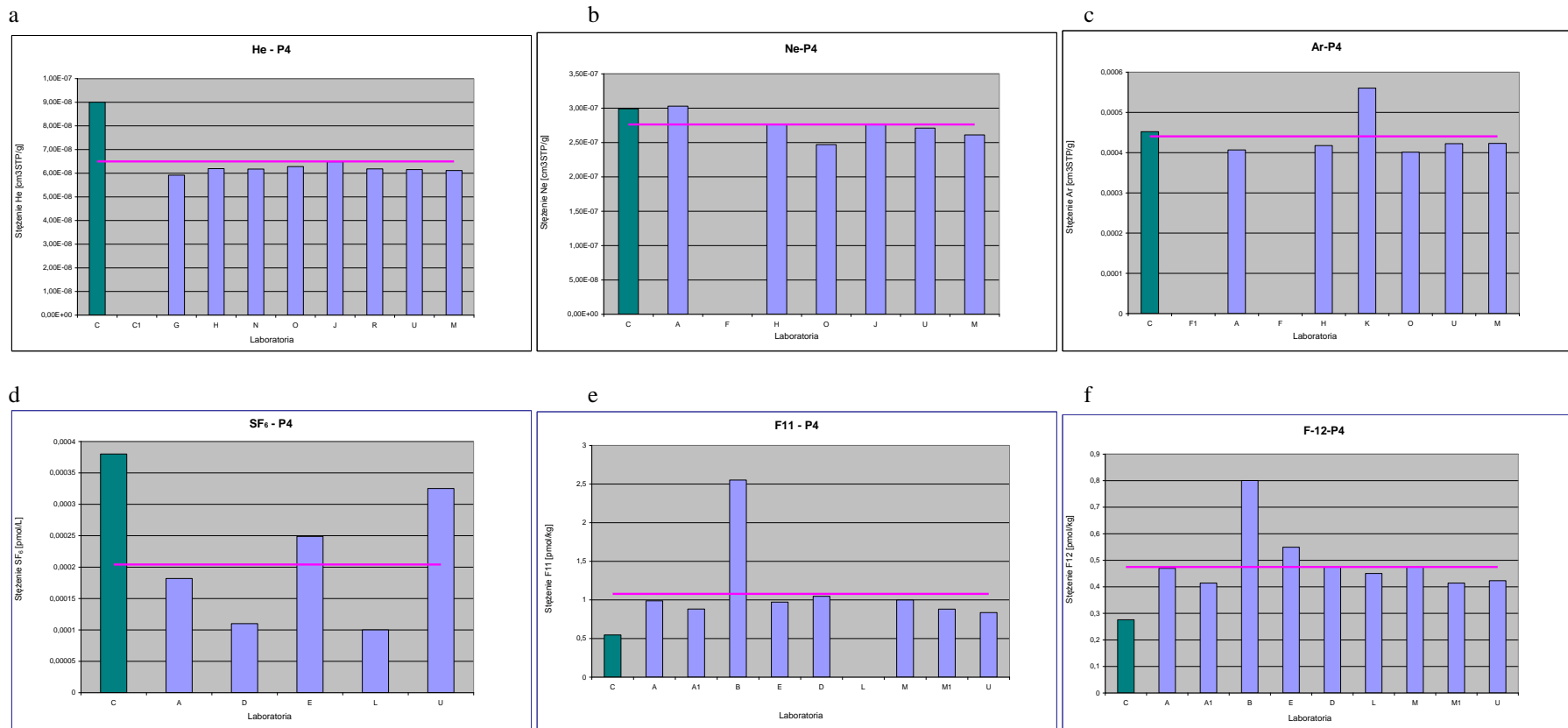
Studnia	Lab C	Lab A	Lab D	Lab E	Lab L	Lab U	średnia	błąd
P4	0,38	0,18	0,11	0,25	0,1	0,33	<b>0,20</b>	<b>0,11</b>
P5	0,16	0,16	0,07	0,11		0,29	<b>0,16</b>	<b>0,084</b>
Albian	0,15			0,04		0,23	<b>0,14</b>	<b>0,096</b>

Tabela 6. Porównanie wyników pomiarów stężenia F-11 [pmol/kg] dla wód podziemnych z Saint Lambert, Francja dla różnych laboratoriów z GDAT2012 (kod IFJ PAN: C).

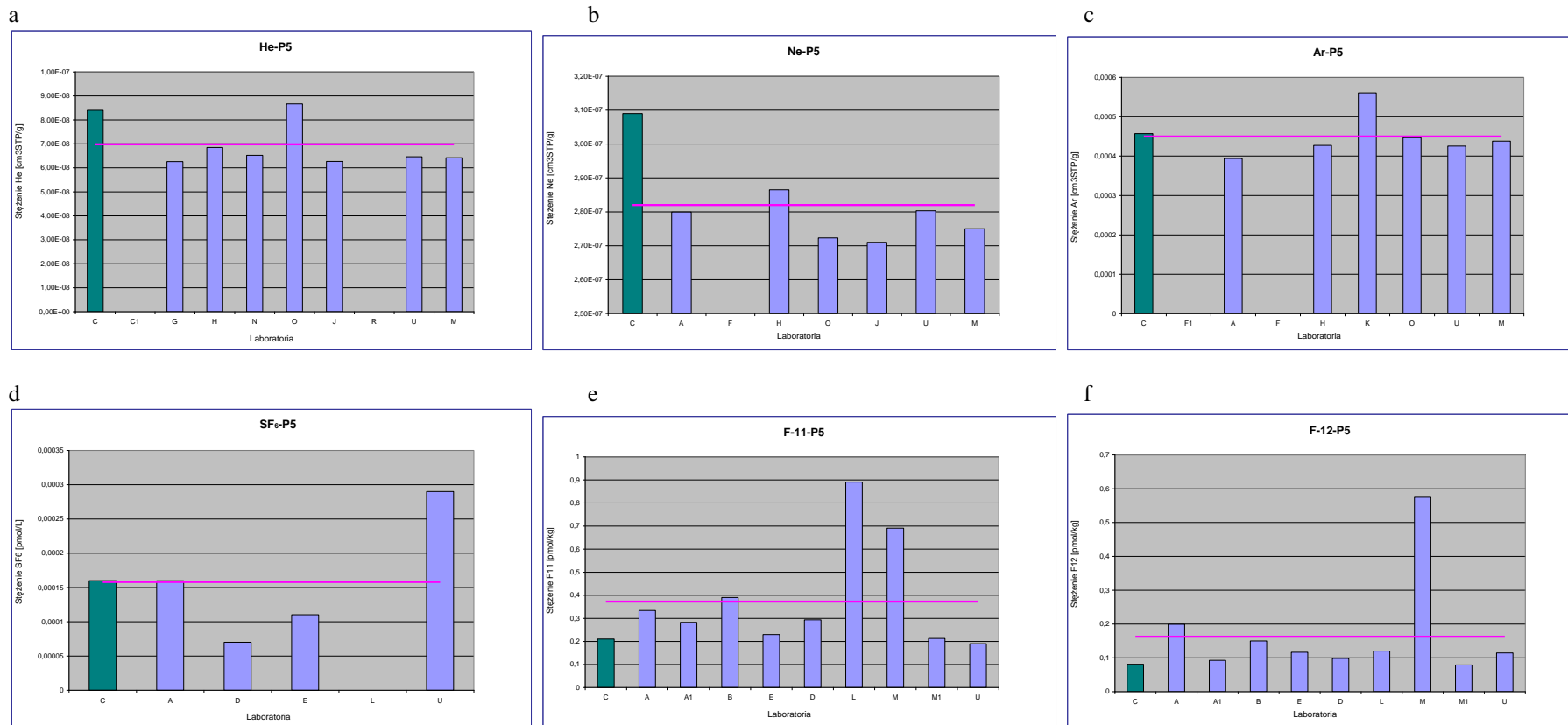
Studnia	Lab C	Lab A	Lab A1	Lab B	Lab E	Lab D	Lab L	Lab M	Lab M1	Lab U	średnia	błąd
P4	0,55	0,99	0,88	2,55	0,97	1,05		1,0	0,88	0,84	<b>1,08</b>	<b>0,57</b>
P5	0,21	0,33	0,28	0,39	0,23	0,29	0,89	0,69	0,21	0,19	<b>0,37</b>	<b>0,23</b>
Albian	0,065	0,052	0,26	0,24	0,19	0,10	0,21			0,081	<b>0,15</b>	<b>0,08</b>

Tabela 7. Porównanie wyników pomiarów stężenia F-12 [pmol/kg] dla wód podziemnych z Saint Lambert, Francja dla różnych laboratoriów z GDAT2012 (kod IFJ PAN: C).

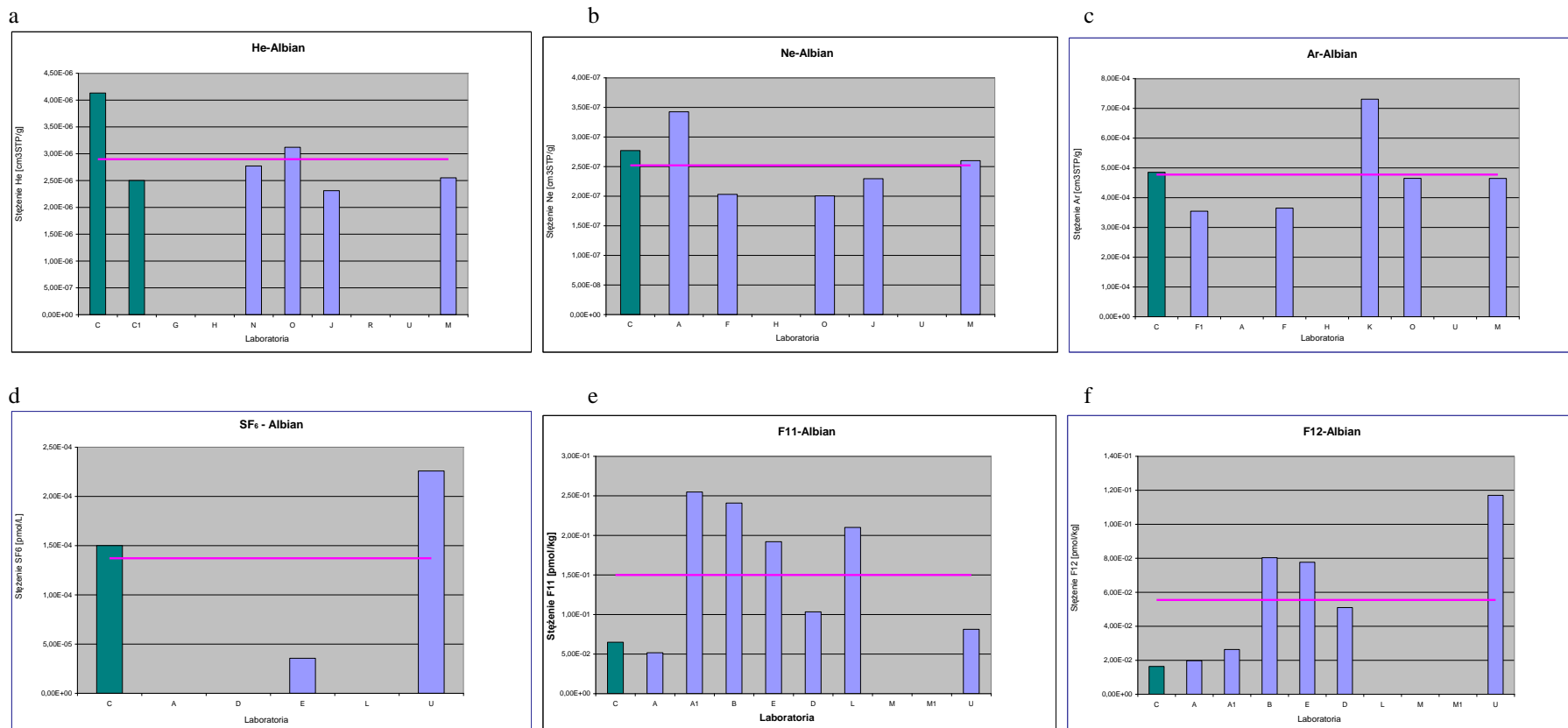
Studnia	Lab C	Lab A	Lab A1	Lab B	Lab E	Lab D	Lab L	Lab M	Lab M1	Lab U	średnia	błąd
P4	0,28	0,47	0,41	0,80	0,55	0,48	0,45	0,48	0,41	0,42	<b>0,48</b>	<b>0,13</b>
P5	0,081	0,20	0,09	0,15	0,12	0,098	0,12	0,57	0,08	0,12	<b>0,16</b>	<b>0,15</b>
Albian	0,016	0,02	0,026	0,08	0,08	0,051				0,12	<b>0,056</b>	<b>0,038</b>



Rys. 11. Wyniki pomiarów stężenia He (a), Ne (b) i Ar (c) oraz SF<sub>6</sub> (d), F-11 (e) i F-12 (f) w wodzie ze studni Saint Lambert P4, dla różnych laboratoriów z międzynarodowego eksperymentu porównawczego GDAT2012 z dn. 1-2.02.2012, Francja, rejon Paryża:  
 kolor zielony - IFJ PAN,  
 kolor niebieski – inne nieznane laboratoria,  
 różowa linia - średnia z pomiarów międzylaboratoryjnych.



Rys. 12. Wyniki pomiarów stężenia He (a), Ne (b) i Ar (c) oraz SF<sub>6</sub> (d), F-11 (e) i F-12 (f) w wodzie ze studni Saint Lambert P5, dla różnych laboratoriów z międzynarodowego eksperymentu porównawczego GDAT2012 z dn. 1-2.02.2012, Francja, rejon Paryża:  
 kolor zielony - IFJ PAN,  
 kolor niebieski – inne nieznanne laboratoria,  
 różowa linia - średnia z pomiarów międzylaboratoryjnych.



Rys. 13. Wyniki pomiarów stężenia He (a), Ne (b) i Ar (c) oraz SF<sub>6</sub> (d), F-11 (e) i F-12 (f) w wodzie ze studni Saint Lambert Albian dla różnych laboratoriów z międzynarodowego eksperymentu porównawczego GDAT2012 z dn. 1-2.02.2012, Francja, rejon Paryża: kolor zielony - IFJ PAN, kolor niebieski – inne nieznanne laboratoria, różowa linia - średnia z pomiarów międzylaboratoryjnych.

Wyniki porównawcze dla wód z Francji GDAT2012 wykazały zgodność pomiarów, co do rzędu wielkości w ramach międzylaboratoryjnego błędu pomiaru stężenia SF<sub>6</sub>, F-11 i F-12 w zmodyfikowanym układzie pomiarowym z rysunku 8 oraz gazów szlachetnych helu, neonu i argonu dla opracowanej metody GC1 z rysunku 9 z innymi metodami stosowanymi w laboratoriach na świecie. Natomiast wyniki dla helu otrzymane opracowaną metodą GC2 z rysunku 9 wykazało nieznacznie większe wyniki w porównaniu z innymi laboratoriami. Układ GC2 do tych pomiarów był kalibrowany standardem 100 ppm helu w argonie. Uzyskane rezultaty wskazywały na konieczność zakupu nowego standardu o niższym stężeniu helu dla dokładniejszych pomiarów niskich stężeń helu w wodzie. W 2013 roku zakupiono standard o stężeniu 15 ppm helu oraz recalibrowano standardy znaczników SF<sub>6</sub>, F-11 i F-12 (Bielewski, 2014) celem lepszego zbliżenia się do średniej międzylaboratoryjnej.

Wyliczone temperatury zasilania (NGT) i "nadmiar powietrza" dla otrzymanych stężeń Ne i Ar dla wód podziemnych z rejonu Saint Lambert, Francja przedstawiono w tabeli 8. Znajomość tych dwóch parametrów pozwoliła na wyliczenie stężenia helu wynikającego z równowagi termodynamicznej między wodą a atmosferą oraz wynikającego z nadmiaru powietrza, co z kolei dało możliwość wyliczenia nadmiaru helu wynikającego z wieku wody podziemnej. Wymienione wielkości przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 8. Wyliczone temperatury zasilania i "nadmiar powietrza" dla otrzymanych stężeń Ne i Ar dla wód podziemnych z Saint Lambert, Francja.

Lokalizacja	Ne $\times 10^{-7}$ [cm <sup>3</sup> <sub>STP</sub> /cm <sup>3</sup> ]	Ar $\times 10^{-4}$ [cm <sup>3</sup> <sub>STP</sub> /cm <sup>3</sup> ]	NGT [°C]	Nadmiar powietrza [cm <sup>3</sup> /L]
Saint Lambert P4	2,99±0,04	4,52±0,09	8,1±1,3	5,4±0,5
Saint Lambert P5	3,09±0,10	4,57±0,02	8,1±1,2	5,9±0,8
Saint Lambert Albian	2,76±0,02	4,83±0,06	3,5±1,2	3,4±0,5

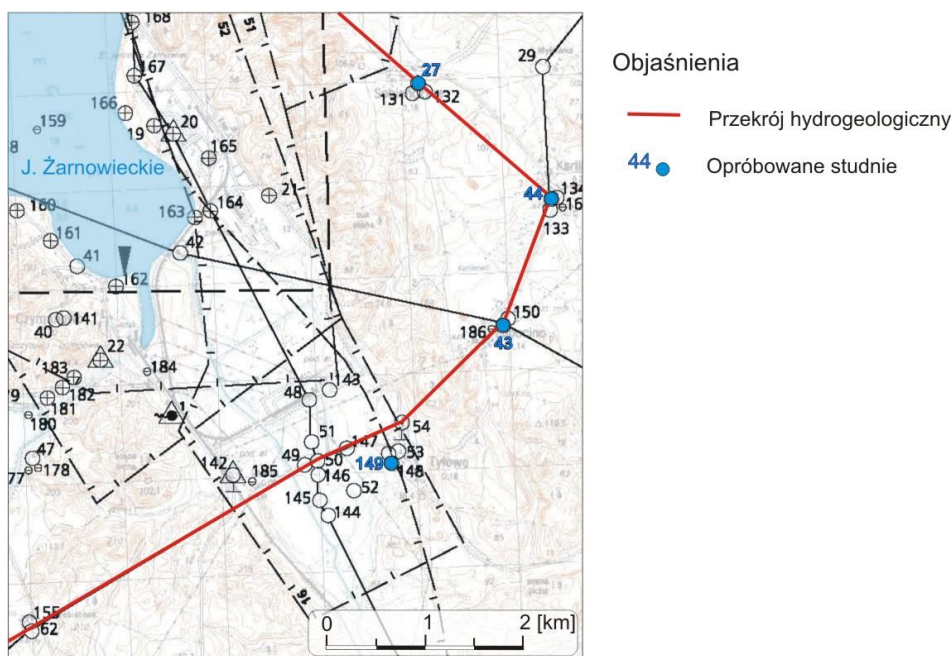
Tabela 9. Wyliczone stężenia helu wynikające z równowagi termodynamicznej między wodą a atmosferą (He<sub>eq</sub>) wynikające z nadmiaru powietrza (He<sub>exa</sub>) oraz nadmiaru helu (He<sub>exc</sub>) w jednostkach [10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup><sub>STP</sub>/cm<sup>3</sup>].

Lokalizacja	He <sub>tot</sub>	He <sub>exa</sub>	He <sub>eq</sub>	He <sub>exc</sub>
Saint Lambert P4	9,00±1,9	2,8±0,3	4,5±0,1	<b>1,7±1,9</b>
Saint Lambert P5	8,40±2,0	3,1±0,4	4,5±0,1	<b>0,8±2,0</b>
Saint Lambert Albian	250±18	1,8±0,3	4,4±0,1	<b>243,8±18</b>

Uzyskane stężenia nadmiaru helu w wodach podziemnych dla ujęć P4 i P5 wskazują na współczesne zasilanie tych zbiorników (wody ery przemysłowej). Natomiast stężenie nadmiaru helu w ujęciu Alban wskazuje, iż są to wody bardzo stare, glacialne o wieku ponad kilkunastu tysięcy lat.

## 7. Wyniki pomiarów z kampanii pomiarowych z rejonu Żarnowca w latach 2012/2013

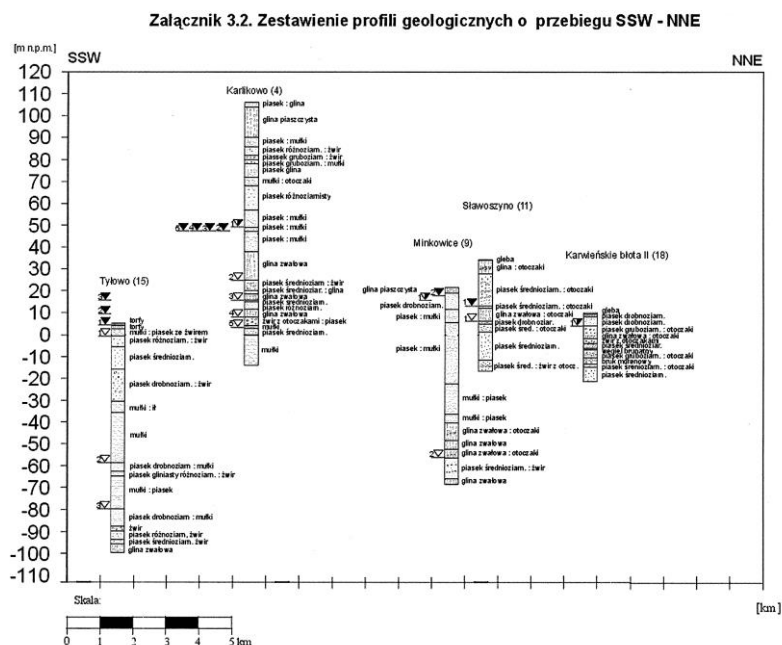
W ramach projektu badawczego NCBiR Nr SP/J/6/143339/11 wykonano pomiary znaczników antropogenicznych oraz gazów szlachetnych w wodach podziemnych z rejonu Żarnowca. W raporcie zaprezentowano wyniki badań wykonanych dla próbek wód podziemnych pochodzących z poziomu plejstocenu (n=8). Próbki pochodzą z czterech ujęć wód podziemnych (Sobieńczyce, Tyłowo, Lubocino i Karlikowo) zlokalizowanych w rejonie Jeziora Żarnowieckiego (Pomorze Gdańskie). Pobór próbek odbył się w dwóch okresach: 5-7 czerwca 2013 oraz w roku 2012. Lokalizację punktów poboru próbek przedstawiono na tle mapy dokumentacyjnej MhP 1:50 000 nr 5 ark. Sławoszyno (rys. 14). Numeracja studni wg MhP 1:50 000, nr 5, ark Sławoszyno.



Rys. 14. Lokalizacja punktów poboru próbek (wg Sierżęga, Chmielowska, 2000)

Próbki wody podziemnej były pobierane do specjalnych stalowych pojemników celem analiz gazów szlachetnych helu, argonu i neonu oraz znaczników chlorowcowych SF<sub>6</sub>, CFC-12 i CFC-11 w oparciu o metodykę stosowaną w IFJ PAN. Pobieranie próbek wody

przeprowadzono w kooperacji z zespołem z Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH, który przeprowadził badania stężenia trytu i izotopów stabilnych w pobranych próbkach wody oraz znaczników chlorowcowych SF<sub>6</sub>, SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, CFC-12 oraz H-1301 nowo powstałą na AGH metodą analityczną (Róžański i in., 2013; Róžański i in., 2014). Analizy składu izotopowego wody (Zuber i in., 2007) (zawartość trytu, stosunki izotopowe <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H oraz <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O) wykonano dla czterech ujęć wód podziemnych oraz jednej próby wody pobranej z Jeziora Żarnowieckiego. Ponadto, dla badanych ujęć wód podziemnych na miejscu wykonano ekstrakcję rozpuszczonych gazów do analiz zawartości SF<sub>6</sub>, SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, CFC-12 oraz H-1301, czego wymaga nowo opracowana na AGH metoda analityczna. Rejon Żarnowca jest rozważany jako jedna z potencjalnych lokalizacji pierwszej elektrowni jądrowej w Polsce. Przykładowe zestawienie profili geologicznych badanych studni przedstawiono na rys. 15.



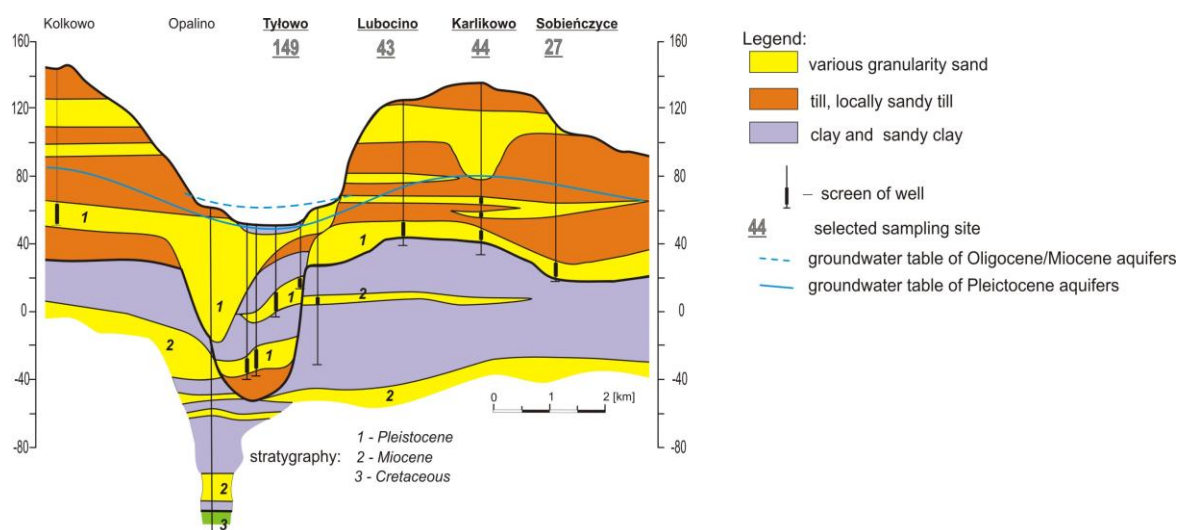
Rys. 15. Przykładowe zestawienie profili geologicznych badanych studni.

### 7.1. Charakterystyka hydrogeologiczna obszaru badań.

W celu wykonania poprawnej interpretacji uzyskanych wyników istotne jest rozpoznanie warunków hydrogeologicznych obszaru badań. W obszarze badań wody słodkie występują w poziomach oligocenu, miocenu i plejstocenu. Wody głębszych poziomów wodonośnych (mezozoicznych i lokalnie także kenozoicznych) charakteryzują się podwyższoną mineralizacją (m. in. wysoka zawartość chlorków). Także wody słodkie mogą być lokalnie narażone na ascenzję zmineralizowanych wód z głębszych poziomów wodonośnych i/lub



ingresję wód morskich. Budowę geologiczną i warunki hydrogeologiczne obszaru badań przedstawiono w formie graficznej na rys. 16. Poziomy wodonośne oligocenu i miocenu są słabo rozpoznane w obszarze badań. Występują one w obrębie morskich i rzecznych osadów piaszczystych, niekiedy zaburzonych glacictektonicznie. Ich miąższość wynosi kilkanaście-kilkadziesiąt metrów. Rozdziela je kompleks słabo przepuszczalnych iłów i mułków o znacznej miąższości. W rejonie występowania głębokiej struktury erozyjnej (rynna jeziora Żarnowieckiego) osady tworzące poziomy mioceni/oligoceni zostały zastąpione piaszczystymi osadami plejstocenu. Głęboka struktura erozyjna stanowi w obszarze badań bardzo ważny element systemu krążenia wód podziemnych. Ma ona zmienną głębokość, od około 100 m w obszarze badań do 306 m w rejonie Dębek (ok. 8 km na północ od obszaru badań). Dno doliny kopalnej zostało tam przewiercone na rzędnej – 300 m n.p.m.

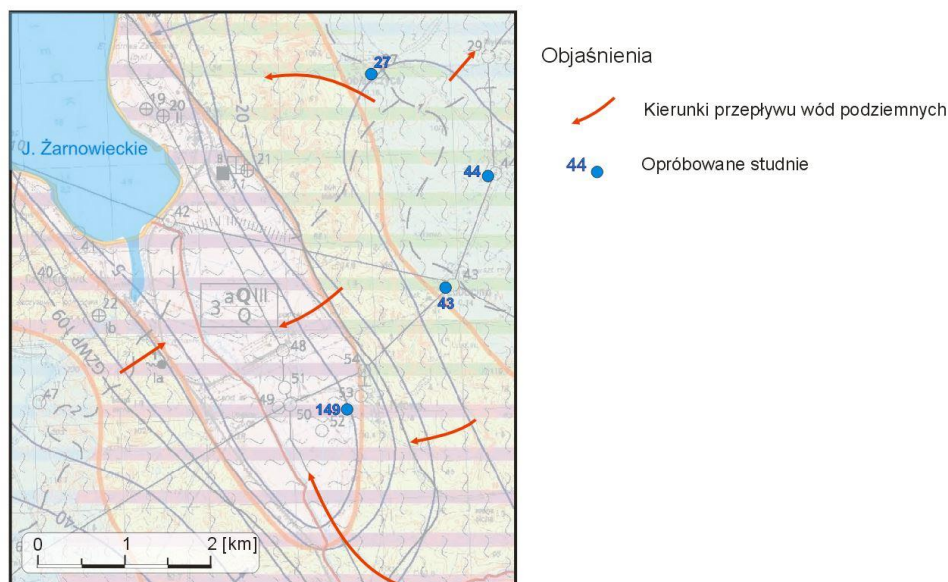


Rys. 16. Przekrój hydrogeologiczny obszaru badań (wg Sierżęga, Chmielowska, 2000, zmienione)

Poziomy wodonośne miocenu/oligocenu są bezpośrednio połączone z drugim poziomem plejstoceni występującym w obrębie doliny kopalnej. Nie występuje natomiast takie połączenie z międzymorenowymi poziomami plejstoceni (w obszarze wysoczyzny). Wskazuje na to wyraźna różnica wysokości zwierciadła poziomów mioceni (oligoceni) i plejstoceni międzymorenowego (rys. 16). W obrębie doliny kopalnej zwierciadło wód poziomów: drugiego plejstoceni, miocenu i oligocenu ma charakter artezyjski i/lub subartezyjski. W obszarze badań wody podziemne poziomów plejstoceni występują głównie w poziomach międzymorenowych (rys. 16). Międzymorenowy poziom dolny występuje bezpośrednio na stropie osadów miocenu. Jego miąższość wynosi zazwyczaj od 10 do 20 m. Głębokość występowania tego poziomu zmienia się w granicach 80 - 100 m. Poziom ten jest bezpośrednio połączony hydraulicznie z osadami piaszczystymi

wypełniającymi dolinę kopalną jeziora Żarnowieckiego. Międzymorenowy poziom dolny został opróbowany w otworach Karlikowo, Sobieńczyce i Lubocino. W obszarze badań występuje także międzymorenowy górny poziom plejstocenu, który jest często przewarstwiony osadami słaboprzepuszczalnymi. W obszarze badań jest on ujęty w otworze Karlikowo. Odrębnym zagadnieniem jest wykształcenie poziomów wodonośnych w obrębie rynny jeziora Żarnowieckiego. Można tu wyróżnić dwa zasadnicze poziomy wodonośne: pierwszy i drugi. W obszarze badań pierwszy poziom wodonośny wypełnia w znacznej części dolinę kopalną. Poziom ten tworzą głównie piaski o miąższości dochodzącej do 80 m lub pojedyncze ławice o miąższości ok. 10-20 m w obrębie osadów trudnoprzepuszczalnych. Poziom ten jest ujęty między innymi przez otwór w Tyłowie, który został opróbowany podczas realizacji badań. Drugi poziom wodonośny występuje w spągowej części rynny na głębokości rzędu 80-90 m. Poziom ten jest bezpośrednio połączony z poziomami wodonośnymi oligocenu/miocenu. Poziomy plejstocenijskie w obrębie doliny kopalnej te są rozdzielone warstwą osadów trudnoprzepuszczalnych. Poziom drugi podścielony jest glinami zwałowymi i przykryty w części centralnej rynny iłami i mułkami, natomiast na obrzeżach zalegają gliny. Zwierciadło wody drugiego poziomu wodonośnego kształtuje się tu analogicznie jak w przypadku poziomów oligocenu/miocenu. Należy jednakże zaznaczyć, iż litologia i rodzaj osadów wypełniających dolinę kopalną jest bardzo zmienna. W profilu rynny oddalonym na północ od obszaru badań o ok. 2-3 km wykształcenie osadów jest całkowicie odmienne i dominują już osady trudno przepuszczalne.

Elementy dynamiki wód podziemnych w obszarze badań przedstawiono na rysunku 17.



Rys. 17. Mapa hydroizohips obszaru badań (wg Sierżęga, Chmielowska, 2000).

Układ hydroizohips oraz interpretacja warunków hydrogeologicznych wskazuje, że obszarem zasilania wód podziemnych jest przede wszystkim Wysoczyzna Żarnowiecka. Dział wód podziemnych pokrywa się zasadniczo z działem wód powierzchniowych i rozdziela wody podziemne na strumienie skierowane do bazy drenażu jakimi są: rynna jeziora Żarnowieckiego oraz obszar nizin nadmorskich z brzegiem morza (rys. 17). Głównym kierunkiem odpływu wód podziemnych z wysoczyzny jest kierunek N/NE, zaś po wschodniej i zachodniej stronie jeziora jest on zazwyczaj prostopadły do linii brzegowej. Spadki hydrauliczne zwierciadła wody są bardzo wysokie wokół jeziora Żarnowieckiego (40÷80‰) i znacznie niższe w strefie przepływu wód w obszarze wysoczyzny (2÷4‰).

W obszarze nadmorskim można wyróżnić kilka rodzajów obiegu wód podziemnych tj. lokalny, subregionalny i regionalny. Według Sierżęgi i Chmielowskiej (2000) obiegiem lokalnym objęte są płytkie poziomy wodonośne drenowane przez systemy rowów melioracyjnych. Taki typ obiegu nie występuje w obszarze badań.

Obieg pośredni (subregionalny) dotyczy głównie wód górnego i dolnego poziomu międzymorenowego w obrębie wysoczyzny oraz pierwszego poziomu wodonośnego w obszarze doliny kopalnej. Wody podziemne objęte tym obiegiem ujmowane są przez otwory Lubocino (43), Karlikowo (44) i Sobieńczyce (27). Warto jednocześnie zauważyć, iż otwór Sobieńczyce (27) znajduje się w strefie rozptywu wód podziemnych (dział wód podziemnych), co może znacząco wpływać na warunki krążenia wód w rejonie tego ujęcia. Z uwagi na bardzo prawdopodobny kontakt hydrauliczny z obszarem doliny kopalnej należy przyjąć, iż ujęcie Tyłowo (149) również należy przypisać do obiegu subregionalnego.

Poziomy wodonośne oligocenu/miocenu oraz drugi poziom wodonośny w obszarze doliny kopalnej należy przypisać do obiegu regionalnego. Potwierdza to znaczna różnica ciśnień obserwowane pomiędzy poszczególnymi poziomami wodonośnymi (rys. 16). Zwierciadło wód podziemnych w obiegu regionalnym ma w obszarze doliny kopalnej charakter artezyjski i/lub subartezyjski. W takim układzie hydrodynamicznym prawdopodobne jest ascenzyjne przesiąkanie wód głębszych poziomów wodonośnych do poziomów płytszych w obrębie doliny kopalnej.

## **7.2 Wyniki pomiarów**

W Tabeli 10 zestawiono wyniki analiz wykonanych przez zespół z AGH składu izotopowego wody pobranej w badanych ujęciach w rejonie Żarnowca w czerwcu 2013 r (Różański i in., 2014). Dla porównania, w Tabeli 10 podano również odpowiednie wartości składu

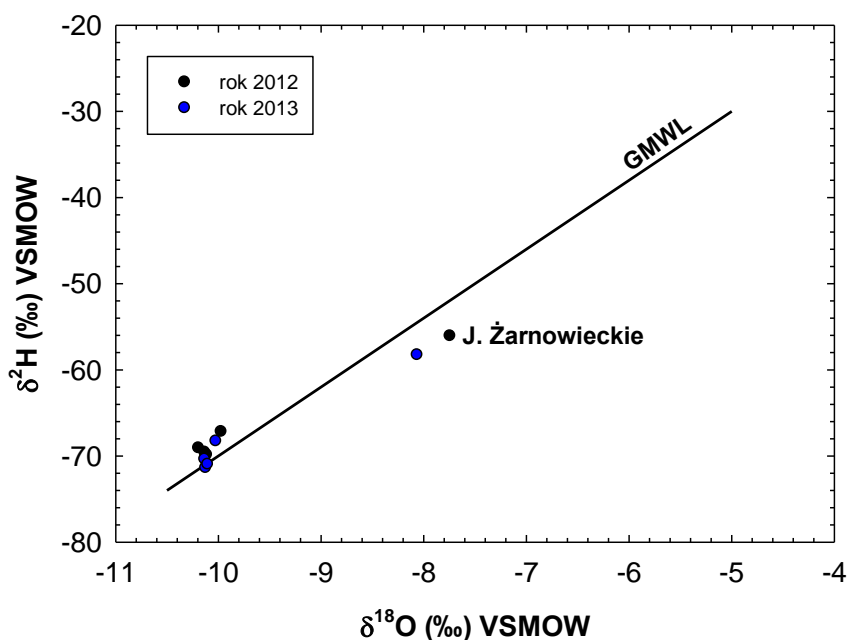
izotopowego wody uzyskane w poprzedniej kampanii pomiarowej przeprowadzonej 7 maja 2012 r.

Tabela 10. Wyniki pomiarów składu izotopowego wody w próbach pobranych w rejonie Żarnowca w dniach 7.05.2012 oraz 6.06.2013.

	Nazwa studni	Kod WFiIS	Data poboru	Gł. studni [ m ]	$\delta^{18}\text{O}$ [ ‰ ]	$\delta^2\text{H}$ [ ‰ ]	Parametr d [ ‰ ]	Zawartość trytu [ TU ]
1	Sobieńczyce	ZA-9522	7.05.2012	133,0	-9,97	-67,2	12,6	$7,4 \pm 0,5$
		ZA-00037	1.06.2013		-10,02	-68,3	11,6	$6,8 \pm 0,5$
2	Tyłowo	ZA-9524	7.05.2012	48,0	-10,13	-69,6	11,4	$0,0 \pm 0,3$
		ZA-10038	1.06.2013		-10,13	-70,4	10,6	$0,2 \pm 0,3$
3	Lubocino	ZA-9525	7.05.2012	98,0	-10,19	-69,1	12,4	$1,6 \pm 0,3$
		ZA-10039	1.06.2013		-10,12	-71,4	9,6	$1,4 \pm 0,3$
4	Karlikowo	ZA-9526	7.05.2012	75,5	-10,11	-69,9	11,0	$2,6 \pm 0,4$
		ZA-10040	1.06.2013		-10,10	-71,0	9,8	$1,7 \pm 0,4$
5	Jezioro Żarnowieckie	ZA-9523	7.05.2012	---	-7,74	-56,1	5,8	$6,4 \pm 0,5$
		ZA-10041	1.06.2013		-8,06	-58,2	6,3	$5,8 \pm 0,5$

Niepewność analiz ( $2\sigma$ ) wynosi: 0,1 ‰ ( $^{18}\text{O}$ ); 1,5 ‰ ( $^2\text{H}$ ); niepewność pomiaru stężenia trytu podana jest jako jedno odchylenie standardowe.

Obok pobierania prób do analizy składu izotopowego wody (rys. 18), w trakcie obu kampanii dla badanych ujęć wód podziemnych na miejscu wykonano ekstrakcję rozpuszczonych gazów do analiz zawartości śladowych gazów antropogenicznych w nowo powstałym na AGH układzie pomiarowym. Dla pierwszej kampanii pomiarowej przeprowadzonej w maju 2012 r wykonano pomiary stężenia  $\text{SF}_6$  oraz  $\text{SF}_5\text{CF}_3$ , natomiast dla drugiej kampanii pomiarowej wykonano również analizy stężenia CFC-12 oraz H-1301.



Rys.18. Zależność  $\delta^2\text{H}$  -  $\delta^{18}\text{O}$  dla analizowanych prób wody pobranych z ujęć wód podziemnych z rejonu Żarnowca oraz wody pobranej z Jeziora Żarnowieckiego w dwóch kampaniach pomiarowych, w maju 2012 oraz czerwcu 2013. Linią ciągłą zaznaczono Globalną Linię Wód Opadowych (GMWL) (Różański i in., 2014).

Ponieważ pomiary przeprowadzone w 2012 roku miały charakter rekonesansowy, w Tabeli 11 przedstawiono wyniki analiz metodą opracowaną na AGH i w IFJ PAN tylko dla kampanii pomiarowej wykonanej w czerwcu 2013 (Rózański i in., 2014; Śliwka, 2014).

Tabela 11. Wyniki pomiarów stężenia wybranych gazów śladowych (CFC-11, SF<sub>6</sub>, SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, CFC-12, H-1301) w wybranych ujęciach wód podziemnych w okolicy Żarnowca uzyskane dla kampanii pomiarowej przeprowadzonej w czerwcu 2013 r wykonanych na AGH i w **IFJ PAN**.

Lp.	Nazwa studni	Stężenie w wodzie ( <b>IFJ PAN</b> , AGH*)				
		CFC-11 [pg/kg]	SF <sub>6</sub> [fmol/l]	SF <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> [fmol/l]	CFC-12 [pg/kg]	H-1301 [fmol/kg]
1.	Sobieńczyce	<b>10,6 ± 1,0</b>	0,707±0,027 <b>1,23 ± 0,02</b>	0,00231±0,00006	30,31±0,61 <b>7,2 ± 0,8</b>	2,32±0,06
2.	Tyłowo	<b>4,8 ± 0,55</b>	3,073±0,115 <b>3,9 ± 0,5</b>	0,00271±0,00007	25,62±0,58 <b>1,32±0,15</b>	2,91±0,07
3.	Lubocino	<b>4,5 ± 0,55</b>	0,102±0,004 <b>0,23 ± 0,03</b>	brak pomiaru	37,66±0,85 <b>1,8 ± 0,1</b>	1,96±0,05
4.	Karlikowo	<b>3,9 ± 0,55</b>	0,278±0,010 <b>0,46 ± 0,06</b>	0,00141±0,00004	15,23±0,34 <b>1,4 ± 0,3</b>	0,72±0,02

\*) Niepewność wyników pomiaru stężeń antropogenicznych gazów śladowych podana w Tabeli 11 reprezentuje jedno odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru dla serii kilkunastu analiz gazowej mieszaniny standardowej zawierającej znane stężenia badanych gazów. Faktyczna niepewność pomiaru obejmująca ekstrakcję gazów z badanych ujęć może być wyższa.

Pobrane próbki wody pozwoliły też w IFJ PAN oprócz pomiaru stężeń związków chlorowcowych (Tabela 11) na jednoczesny pomiar stężenia gazów szlachetnych He, Ar i Ne. Na podstawie stężenia Ar i Ne można wyznaczyć temperatury zasilania NGT i nadmiar powietrza (excess air) (Najman i Śliwka, 2013) niezbędne w obliczeniach współczynnika korekcyjnego dla stężenia He i SF<sub>6</sub>. W Tabeli 12 przedstawiono wyniki pomiarów stężenia gazów szlachetnych, skorygowane stężenie He<sub>exc</sub> i obliczony współczynnik korekty dla SF<sub>6</sub>.

Tabela 12. Wyniki pomiarów stężenia wybranych gazów szlachetnych (Ar, Ne, He) w ujęciach wód podziemnych w okolicy Żarnowca oraz współczynniki korekty, opróbowanie z dnia 6.06.2013, (Śliwka, 2014).

Nazwa studni	Ne × 10 <sup>-7</sup> [cm <sup>3</sup> STP/cm <sup>3</sup> ]	Ar × 10 <sup>-4</sup> [cm <sup>3</sup> STP/cm <sup>3</sup> ]	He <sub>tot</sub> × 10 <sup>-8</sup> [cm <sup>3</sup> STP/cm <sup>3</sup> ]	He <sub>exc</sub> × 10 <sup>-8</sup> [cm <sup>3</sup> STP/cm <sup>3</sup> ]	SF <sub>6</sub> corr	NGT [°C]	Excess air [cm <sup>3</sup> /L]
Karlikowo	<b>2,27±0,12</b>	<b>4,18±0,23</b>	<b>6,23±1,9</b>	<b>0,91±1,9</b>	<b>0,95</b>	<b>7,4±1</b>	<b>1,2±0,4</b>
Sobieńczyce	<b>2,3±0,13</b>	<b>4,08±0,02</b>	<b>6,20±1,9</b>	<b>0,71±1,9</b>	<b>1</b>	<b>9,5±1,1</b>	<b>1,6±0,5</b>
Lubocino	<b>2,25±0,12</b>	<b>4,02±0,02</b>	<b>5,38±1,6</b>	<b>0,03±1,6</b>	<b>1</b>	<b>8,7±1,1</b>	<b>1,5±0,6</b>
Tyłowo	<b>2,3±0,13</b>	<b>4,09±0,02</b>	<b>6,42±2,0</b>	<b>0,99±2,0</b>	<b>1</b>	<b>9,0±1</b>	<b>1,5±0,5</b>
LOD	<b>0,3</b>	<b>0,02</b>	<b>1,2</b>				

LOD – limit of detection, pomiary i obliczenia wykonane w **IFJ PAN**

### 7.3 Dyskusja wyników

Wszystkie cztery analizowane ujęcia wód podziemnych w rejonie Żarnowca funkcjonują jako ujęcia wody pitnej dla lokalnych gmin. Głębokość ujęć różni się znacznie: od 48 m dla ujęcia Tyłowo do 133 m dla ujęcia Sobieńczyce.

Skład chemiczny wody z badanych ujęć jest podobny. Zasadowość zmienia się od 172 mg/L (Lubocino) do 258 mg/L (Tyłowo). Chlorki występują na poziomie kilkunastu mg/L. Zawartość pozostałych jonów nie przekracza 1 mg/L (Róžański i in., 2014).

#### 7.3.1 Izotopy trwałe

Jak wynika z Tabeli 10 oraz rys. 18 skład izotopów trwałych wody w analizowanych ujęciach oraz wyznaczone temperatury zasilania NGT w Tabeli 12 jednoznacznie wskazuje na współczesne, infiltracyjne pochodzenie badanych wód. Wszystkie cztery analizowane ujęcia wód podziemnych (Sobieńczyce, Tyłowo, Lubocino, Karlikowo) wykazują praktycznie identyczny skład izotopów trwałych. Powtórne analizy składu izotopowego wody w badanych ujęciach przeprowadzone w 2013 roku nie wykazały znaczących zmian. Uzyskane wartości  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  nie różnią się w ramach niepewności pomiarowych od rezultatów uzyskanych w 2012 r.

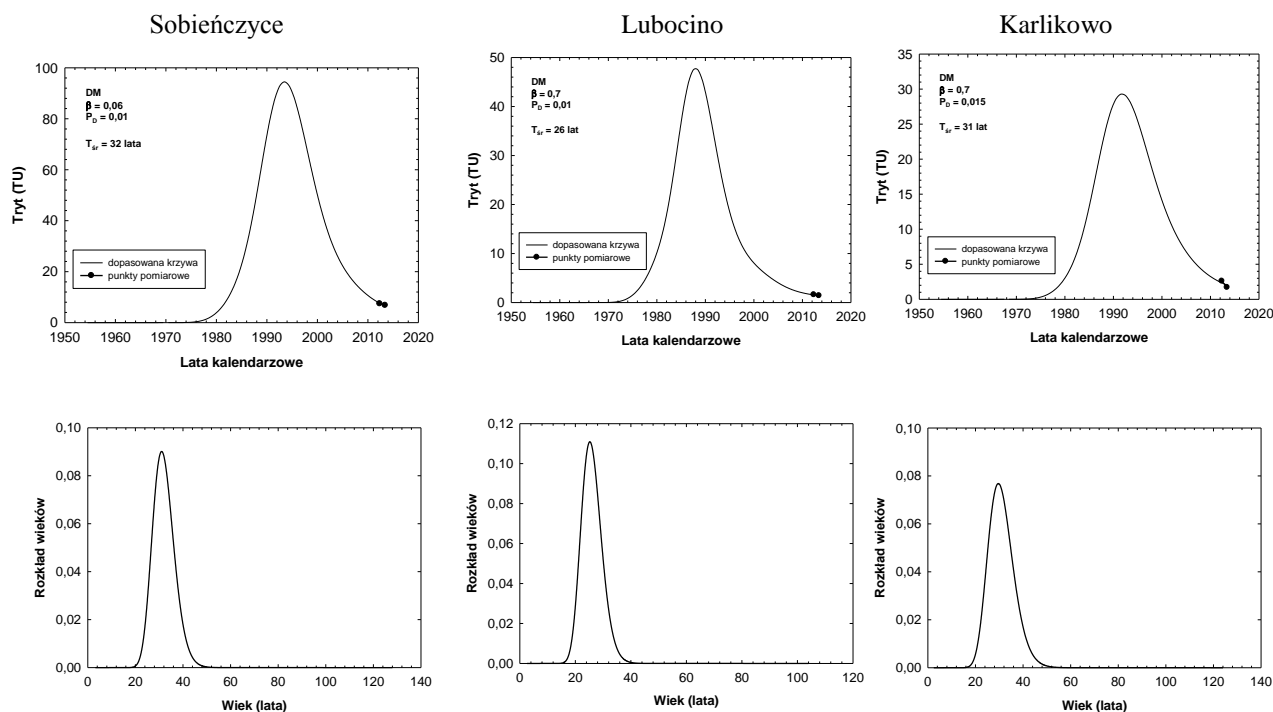
Zgodnie z oczekiwaniami, skład izotopowy wody z Jeziora Żarnowieckiego jest wyraźnie przesunięty w kierunku mniej ujemnych wartości  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ , w prawo w stosunku do linii wód opadowych. Wynika to ze wzbogacenia izotopowego wody jeziornej w wyniku jej częściowego odparowania. Nieco niższe wzbogacenie izotopowe wód jeziora obserwowane w 2013 roku może wynikać z naturalnych wahań tego parametru wokół położenia równowagi wynikających z odmiennych warunków hydrologicznych i meteorologicznych w kolejnych latach obserwacji. Rysunek 18 wyklucza znaczące zasilanie badanych ujęć wód podziemnych wodami z Jeziora Żarnowieckiego (Róžański i in., 2014).

#### 7.3.2 Zawartość trytu

Największe zawartości trytu (7,4 i 6,8 TU, odpowiednio w maju 2012 i w czerwcu 2013 roku) wykazało ujęcie Sobieńczyce (tabela 10). Wartości te są porównywalne z zawartością trytu w Jeziorze Żarnowieckim (odpowiednio 6,4 i 5,8 TU). Zawartości trytu obserwowane w ujęciach Lubocino i Karlikowo wykazały znacząco niższe stężenia trytu; 1,6 i 2,6 TU oraz 1,4 i 1,7 TU, odpowiednio w maju 2012 oraz czerwcu 2013. Woda z ujęcia Tyłowo nie wykazała mierzalnych stężeń trytu w obu kampaniach pomiarowych. Pomiaru składu izotopowego wody z ujęcia Tyłowo prowadzone w latach 2006-2008 w ramach innych badań również nie

wykazały mierzalnych stężeń trytu. Skład izotopowy węgla rozpuszczonych węglanów ( $\delta^{13}\text{C} = -12,5\text{‰}$ , zawartość radiowęglu 42,6 pmc) uzyskany w badaniach przeprowadzonych w 2002 r, w połączeniu z brakiem trytu, jednoznacznie wskazuje na znaczny wiek wody w tym ujęciu, przekraczający kilkadziesiąt lat.

W oparciu o uzyskane stężenia trytu w ramach dwóch kampanii pomiarowych (maj 2012 oraz czerwiec 2013) wyznaczono średnie czasy przebywania wody dla trzech badanych ujęć: Sobieńczyce, Lubocino oraz Karlikowo wykorzystując modele komorowe (Zuber i in., 2007). Najlepsze dopasowanie danych pomiarowych do przewidywań modelowych uzyskano dla modelu dyspersyjnego (Zuber i in., 2007). Na rysunku 19 przedstawiono wyniki modelowania dla trzech analizowanych ujęć. Satisfakcjonujące dopasowanie danych pomiarowych i modelowych okazało się możliwe tylko przy założeniu obecności w badanych ujęciach dwóch składowych: (i) składowej "młodej" o średnim czasie przebywania wyznaczonym z dopasowania krzywej modelowej do danych pomiarowych, oraz (ii) składowej "starej" pozbawionej trytu o wieku większym niż ok. 60 lat (początek próbnych eksplozji termojądrowych w atmosferze).



Rys 19. Górne rysunki: dopasowanie krzywej modelowej do danych pomiarowych dla modelu dyspersyjnego ( $T_{sr} = 32$  lata;  $P_D = 0,01$ ;  $\beta = 0,06$ ) dla ujęcia Sobieńczyce 1, ( $T_{sr} = 26$  lat,  $P_D = 0,01$ ,  $\beta = 0,7$ ) dla ujęcia Lubocino, ( $T_{sr} = 31$  lat,  $P_D = 0,015$ ,  $\beta = 0,7$ ) dla ujęcia Karlikowo. Dolne rysunki przedstawiają rozkłady czasów przebywania wody dla składowej "młodej" w badanych ujęciach (Róžański i in., 2014).

Współczynnik  $\beta$  będący, obok średniego czasu przebywania  $T_{sr}$ , oraz parametru dyspersyjnego  $P_D$ , trzecim parametrem dopasowywanym w procesie modelowania, jest zdefiniowany jako stosunek objętości wody bez trytu do całkowitej objętości badanej próby

wody. Należy zwrócić uwagę, że obecność składowej beztrytowej w trzech analizowanych ujęciach jest bardzo prawdopodobna z uwagi na fakt iż woda taka występuje na obszarze badań (ujęcie Tyłowo) (Róžański i in., 2014).

### 7.3.3 Antropogeniczne gazy śladowe

Wyniki pomiarów stężeń antropogenicznych gazów śladowych (CFC-11, SF<sub>6</sub>, SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, CFC-12, H-1301) wykonane na AGH i w IFJ PAN w badanych ujęciach podsumowano w Tabeli 11. Zaskakujące wyniki uzyskano dla ujęcia Tyłowo, które nie zawiera trytu i powinno wykazać tylko śladowe zawartości mierzonych gazów. Podczas gdy dla CFC-12 i H-1301 uzyskano stężenia na poziomie ok. 7 % (0,4% dla metody IFJ PAN) wartości równowagowych, odpowiadające w przybliżeniu poziomowi "blanku" dla stosowanej na AGH metody ekstrakcji gazów z wody, zmierzone stężenie SF<sub>6</sub> było bardzo wysokie i wyniosło ok. 88% (108% dla metody IFJ PAN) wartości równowagowej w wodzie dla poziomów atmosferycznych tego gazu rejestrowanych w 2013 roku (Tabela 13) (Róžański i in., 2014; Śliwka, 2014).

Tabela 13. Stężenia SF<sub>6</sub>, SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, CFC-12, H-1301 oraz CFC-11 w wodzie powierzchniowej w równowadze z atmosferą dla czerwca 2013 roku oraz zmierzony % tego stężenia dla ujęcia Tyłowo

Mierzony gaz	Stężenie równowagowe w wodzie dla 2013 roku	% stężenia równowagowego w wodzie z ujęcia Tyłowo
SF <sub>6</sub>	~ 3,5 [fmol/kg]	<b>(108%)*</b> 88 %
SF <sub>5</sub> CF <sub>3</sub>	~ 0,035 [fmol/kg]	~ 13 %
H-1301	~ 40 [fmol/kg]	~ 7 %
CFC-12	~ 370 [pg/kg]	<b>(0,4%)*</b> ~ 7 %
CFC-11	~ 710 [pg/kg]	<b>(0,8%)*</b>

\*) - stężenia wyznaczone dla tego samego ujęcia przez **IFJ PAN** w dwóch kolejnych kampaniach pomiarowych.

Podobnie wysokie stężenia SF<sub>6</sub> w tym ujęciu były rejestrowane również w trakcie poprzedniej kampanii pomiarowej w 2012 roku zarówno na AGH jak i w IFJ PAN. Zarejestrowane stężenie SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub> było ok. 2-krotnie wyższe od poziomu "blanku" metody.

Jeżeli założyć, że stężenia SF<sub>6</sub>, SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, H-1301, CFC-12 i CFC-11 zarejestrowane dla pozostałych trzech ujęć na badanym obszarze (Sobieńczyce, Karlikowo, Lubocino) reprezentują faktyczne stężenia mierzonych gazów w badanych ujęciach, można przeprowadzić próbę ich interpretacji ilościowej wykorzystując model dyspersyjny dopasowany do danych trytowych. W tym przypadku zakłada się, że komponenta beztrytowa nie zawiera mierzalnych stężeń badanych gazów. W Tabeli 14 podano wartości mierzone badanych gazów dla diskutowanych ujęć oraz wartości spodziewane w 2013 roku wyznaczone na podstawie obliczeń modelowych.



Tabela 14. Mierzone (M) i spodziewane (S) wartości stężeń SF<sub>6</sub>, SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, CFC-12 oraz H-1301 w ujęciach Sobieńczyce, Lubocino oraz Karlikowo (Róžański i in., 2014; Śliwka, 2014).

Mierzony gaz		Sobieńczyce T <sub>sr</sub> = 32 lat P <sub>D</sub> = 0,01, β = 0,06	Lubocino T <sub>sr</sub> = 26 lat P <sub>D</sub> = 0,01, β = 0,7	Karlikowo T <sub>sr</sub> = 31 lat P <sub>D</sub> = 0,015, β = 0,7
SF <sub>6</sub> [fm/kg]	S:	0,433	0,243	0,158
	M:	0,707 <b>(1,23)*</b>	0,102 <b>(0,23)*</b>	0,278 <b>(0,46)*</b>
SF <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> [fm/kg]	S:	0,00622	0,00341	0,00225
	M:	0,00231	brak pomiaru	0,00141
CFC-12 [pg/kg]	S:	212,6	88,13	71,22
	M:	30,31 <b>(7,2)*</b>	37,66 <b>(1,8)*</b>	15,23 <b>(1,4)*</b>
CFC-11 [pg/kg]	S:	410,3	160,5	130,8
	M:	<b>(10,6)*</b>	<b>(4,5)*</b>	<b>(3,9)*</b>
H-1301 [fm/kg]	S:	6,16	4,75	2,52
	M:	2,32	1,96	0,72

S: - wartość spodziewana na podstawie modelowania danych trytowych, M: - wartość mierzona,

\*) – stężenia wyznaczone dla tego samego ujęcia przez **IFJ PAN** w dwóch kolejnych kampaniach pomiarowych.

Jak wynika z Tabeli 14, mierzone stężenia analizowanych gazów są generalnie niższe od stężeń sugerowanych przez model. Wyjątkiem jest SF<sub>6</sub>, dla którego dla dwóch analizowanych ujęć (Sobieńczyce, Karlikowo), mierzone stężenia tego gazu są niemal od dwu do czterokrotnie wyższe od stężeń sugerowanych przez model. Potwierdzałoby to przypuszczenie, iż składowa beztrytowa zawiera znaczące stężenia SF<sub>6</sub>, wysnute na podstawie analiz wody z ujęcia Tyłowo. Zwracają również uwagę znaczne różnice między spodziewanymi i mierzonymi stężeniami dla CFC-11, CFC-12 (np. wielokrotnie niższe stężenie w stosunku do przewidywanego, mierzone dla ujęcia Sobieńczyce i pozostałych). Sugeruje to obecność procesów rozkładu tych gazów w warunkach panujących w badanym systemie wodonośnym, bądź występują procesy sorpcji hamujące proces przepływu tych znaczników przez złożę (Róžański i in., 2014).

#### 7.3.4 Hel

Niskie stężenia helu w przebadanych wodach z rejonu Żarnowca (tabela 12) wskazują na krótki czas przebywania wód podziemnych w systemie wodonośnym. Najkrótszym czasem przebywania charakteryzuje się woda podziemna z Lubocina (najniższe stężenie nadmiaru helu He<sub>exc</sub>), a najdłuższym woda podziemna z Tyłowa (najwyższe stężenie nadmiaru helu He<sub>exc</sub>), co zgadza się z wynikami trytu (Śliwka, 2014).

#### 7.4 Wnioski

Analizy składu izotopowego wody z czterech ujęć z rejonu Żarnowca, wykonane dla prób pobranych w maju 2012 r i czerwcu 2013 r pozwoliły na scharakteryzowanie typu oraz wieku wody zasilającej te ujęcia. Interpretacja danych trytowych wykonana w oparciu o modele

komorowe wskazuje, iż woda z ujęć Sobieńczyce, Lubocino oraz Karlikowo charakteryzuje się podobnym wiekiem, rzędu 30 lat. Ponadto, wyniki modelowania silnie sugerują, iż w ujęciach tych występuje w różnych proporcjach składowa pozbawiona trytu, tzn. starsza niż ok. 60 lat. W ujęciu Sobieńczyce udział tej wody nie przekracza ok. 6 % natomiast w ujęciach Lubocino i Karlikowo wynosi on aż 70 %. Obecność wody pozbawionej trytu na obszarze badań jest wysoce prawdopodobna: analizy wody z ujęcia Tyłowo wykazały brak mierzalnych stężeń trytu w tej wodzie (Tabela 10). Ujęcie Tyłowo ma najmniejszą głębokość ze wszystkich badanych ujęć, a mimo to jest pozbawione trytu. Sugeruje to inny obszar zasilania dla tej studni w stosunku do pozostałych ujęć. Generalnie, krótki czas przebywania wód podziemnych w systemie wodonośnym jest związany z występowaniem urozmaiconej morfologii terenu oraz dużych deniwelacji terenu w obszarze badań. Bardzo istotne znaczenie dla systemu krążenia wód podziemnych ma również występująca w tym rejonie głęboka dolina kopalna. Wskazane jest prowadzenie dalszych badań w tym rejonie ze szczególnym uwzględnieniem poziomów głębokich (oligocenu/miocenu) oraz drugiego poziomu plejstoceńskiego w obrębie doliny kopalnej.

Analizy stężenia SF<sub>6</sub> w badanych ujęciach silnie sugerują, iż mamy do czynienia z geogenicznym źródłem tego gazu na obszarze badań. Stężenia SF<sub>6</sub> bliskie wartości równowagowej dla 2013 roku zarejestrowano w wodzie z ujęcia Tyłowo, której prawdopodobny wiek zawiera się w zakresie 60 - 85 lat, na co wskazują oprócz braku trytu pomiary stężeń CFC-11, CFC-12 i stężenia helu (Tabela 11, 12, 13) uzyskane w IFJ PAN. Ostateczne potwierdzenie tego przypuszczenia wymagałoby jednak dalszych, bardziej szczegółowych badań. Przeprowadzone na AGH analizy antropogenicznych gazów śladowych (SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, CFC-12, H-1301) wykazały generalnie niskie stężenia tych gazów, ale porównywalne z blankiem stosowanej nowej metody ekstrakcji. Stąd, nie jest możliwa na tym etapie rozwoju tej metody analitycznej ich ilościowa interpretacja. Nie dotyczy to metody pomiaru CFC-11, CFC-12 i SF<sub>6</sub> stosowanej w IFJ PAN (Tabele 11, 12, 13) opisanej w tym opracowaniu (Róžański i in., 2014; Śliwka, 2014).

## **8. Podsumowanie**

W ramach przeprowadzonych prac wykonano:

1. Modyfikację chromatograficznych stanowisk do jednoczesnych rutynowych pomiarów stężenia znaczników antropogenicznych F-11, F-12, SF<sub>6</sub> i gazów szlachetnych helu, neonu oraz argonu z pojedynczej próbki wody podziemnej. Uzyskane poziomy wykrywalności LOD

dla poszczególnych związków dla próbek wody o objętości  $2900 \text{ cm}^3$ , z których hel, neon oraz argon były ekstrahowane do fazy nadpowierzchniowej wynoszą:  $1,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{STP/cm}^3$  dla Ne,  $3,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{STP/cm}^3$  dla Ar,  $14 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{STP/g}_{\text{H}_2\text{O}}$  dla He w układzie bez wzbogacania próbki oraz  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{STP/g}_{\text{H}_2\text{O}}$  dla He w układzie ze wzbogacaniem próbki oraz  $0,06 \text{ fmol/L}$  dla  $\text{SF}_6$ ,  $15 \text{ fmol/L}$  dla F-11,  $10 \text{ fmol/L}$  dla F-12. Opracowany układ oznaczania argonu i neonu w wodzie pozwala na określenie temperatury zasilania wód podziemnych i ilości „nadmiaru powietrza” w wodzie z niepewnościami wynoszącymi odpowiednio  $1,2 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $0,7 \text{ cm}^3/\text{dm}^3_{\text{H}_2\text{O}}$ . Opracowane układy chromatograficzne mogą być wykorzystane do określania wieku wód młodych wód, a metodą helową dla zasilania w okresach od holocenu do ostatniego interglacjału (Najman i Śliwka, 2013). Opracowane i zmodyfikowane układy pomiarowe są jedynymi w Polsce umożliwiającymi jednoczesny pomiar stężenia helu, neonu i argonu oraz  $\text{SF}_6$ , F-12 i F-11 z pojedynczej próbki wody podziemnej. Pozwala to zmniejszyć o połowę ilość pojemników pomiarowych podczas wyjazdu w teren po próbki wód podziemnych, co przedstawiono na rysunku 20.



Rys. 20. Zmniejszenie ilości pobieranych próbek wody w terenie ze studni głębinowych z 4 do 2 pojemników

2. Udział w międzynarodowym badaniu studni Saint Lambert we Francji GDAT2012 pozwolił ocenić wiarygodność badań chromatograficznymi metodami pomiaru znaczników i

gazów szlachetnych opracowanymi w IFJ PAN na tle metod pomiarowych stosowanych w innych laboratoriach w Europie i na świecie (Rys. 11, 12, 13). Wyniki porównawcze dla wód z Francji GDATA2012 wykazały zgodność pomiarów, co do rzędu wielkości w ramach międzylaboratoryjnego błędu pomiaru stężenia SF<sub>6</sub>, F-11 i F-12 (tabele 2, 3, 4) zmodyfikowanym układem pomiarowym z rysunku 7 oraz gazów szlachetnych helu, neonu i argonu (tabele 5, 6, 7) dla opracowanej metody GC1 z rysunku 9 w porównaniu z innymi metodami pomiaru tych związków stosowanymi aktualnie w laboratoriach na świecie.

3. Analizy składu izotopowego wody z czterech wybranych przykładowo ujęć z rejonu Żarnowca (Pomorze Wschodnie), wykonane dla prób pobranych w maju 2012 r i czerwcu 2013 r pozwoliły na scharakteryzowanie typu oraz wieku wody zasilającej te ujęcia. Interpretacja danych trytowych wykonana w oparciu o modele komorowe wskazuje, iż woda z ujęć Sobieńczyce, Lubocino oraz Karlikowo charakteryzuje się podobnym wiekiem, rzędu 30 lat. Analizy stężenia SF<sub>6</sub> w badanych ujęciach silnie sugerują, iż mamy do czynienia z geogenicznym źródłem tego gazu na obszarze badań. Stężenia SF<sub>6</sub> są bliskie wartości równowagowej, co dla 2013 roku zarejestrowano w wodzie z ujęcia Tyłowo, której prawdopodobny wiek zawiera się w zakresie 60 - 85 lat, na co wskazują oprócz braku trytu pomiary stężeń CFC-11, CFC-12 i stężenia helu (Tabela 11, 12, 13) uzyskane w IFJ PAN.

### **Podziękowania**

*Praca wykonana w ramach strategicznego projektu badawczego „Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej” finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR). Zadanie badawcze „Rozwój metod zapewnienia bezpieczeństwa jądrowego i ochrony radiologicznej dla bieżących i przyszłych potrzeb energetyki jądrowej”, umowa Nr SP/J/6/143339/11. Przedstawione w pracy badania naukowe finansowane są również ze środków budżetowych na naukę, jako projekt badawczy nr N N525 3488 38 oraz DEC-2011/01/N/ST10/07621.*

## 9. Literatura

- Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Beyerle U., Kipfer K., (1999) – *Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters*. Water Resour. Res. 35, s. 2779-2792.
- Bielewski J. (2014). *Badanie wpływu parametrów meteorologicznych na czasowe charakterystyki stężenia wybranych związków chlorowcowych (CFCs) w powietrzu Krakowa w latach 1997-2012*. Praca dyplomowa na stopień doktora nauk fizycznych. Kraków, kwiecień 2014, [http://www.ifj.edu.pl/msd/rozprawy\\_dr/rozpr\\_Bielewski.pdf](http://www.ifj.edu.pl/msd/rozprawy_dr/rozpr_Bielewski.pdf)
- Bielewski J., Śliwka I., (2014) -Variation of CFCs and SF<sub>6</sub> concentration in air of urban area, Krakow (Poland), Acta Physica Polonica A, Vol. 125, No. 4, 895-897.
- Bullister J. L., Wisegarver D. P., Menzia F.A., (2002). *The solubility of sulfur hexafluoride in water and seawater*. Deep-Sea Res., Part I 49, 175-187.
- Busenberg E., Plummer N., (2000). *Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride*, Water Res., 36, 3011-3030.
- 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, s. 1137-1167.
- Cook, P.G., D.K. Solomon, (1997). *Recent advances in dating young groundwater: Chlorofluorocarbons, 3H/3He and 85Kr*, J. Hydrol. 191 : 245–265. IAEA, (2006). *Use of chlorofluorocarbons in hydrology : a guidebook*. IAEA, Vienna
- Labasque Thierry and Virginie Vergnaud (2013). *GDAT intercomparison exercise on CFCs and SF<sub>6</sub> tracers for groundwater dating*. Geophysical Research Abstracts, Vol. 15, EGU2013-9412, 2013, EGU General Assembly 2013 © Author(s) 2013. CC Attribution 3.0 License.
- Labasque Thierry , Luc Aquilina , Ate Visser , and Virginie Vergnaud (2014). *Inter-comparison exercises on dissolved gases for groundwater dating (GDAT 2012) : analytical uncertainties, apparent ages and other derived parameters*. Geophysical Research Abstracts, Vol. 16, EGU2014-14288, 2014, EGU General Assembly 2014 © Author(s) 2014. CC Attribution 3.0 License.
- Labasque T., Aquilina L., Vergnaud V., Hochreutener R., Barbecot F., and G Casile (J. Najman, J. Bielewski, I. Sliwka- IFJ PAN, Poland). (2014). *Inter-comparison exercises on dissolved gases for groundwater dating – (1) Goals of the exercise and site choice, validation of the sampling strategy*, Applied Geochemistry, (in press).
- Labasque T. , L. Aquilina, V. Vergnaud, F. Barbecot and contributors from participating laboratories (J. Najman, J. Bielewski, I. Sliwka- IFJ PAN, Poland), (2014). *Inter-laboratory comparison of the determination of sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) and three chlorofluorocarbons (CFC-11, -12 and -113) in groundwater and air standard*. Applied Geochemistry, (in press).
- Maiss, M., Brenninkmeijer C.A.M., (1998). *Atmospheric SF<sub>6</sub> : trends, sources and prospects*. Environ. Sci and Tech., 32, 3077-3086.
- Molina M. J., Rowland F. S., (1974). *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : chlorine atom-catalysed destruction of ozone*. Nature, 249, 810-812.

- Mochalski P., Sliwka I., Lasa J., (2007). *Simultaneous determination of Ne, Ar, SF<sub>6</sub>, CFC-11 and CFC-12 in groundwater by gas chromatography*. Proceedings of the 4<sup>th</sup> Conference on Noble gases in hydrosphere and in Natural Gas reservoirs held, GFZ Postdam.
- Najman J., Śliwka I., Lasa J., (2008). *Pomiary stężenia helu w wodach podziemnych metodą chromatografii gazowej z użyciem kriogenicznego systemu wzbogacania próbki na węglu aktywnym*, Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle. Activated Charcoal in Environmental Protection and Industry, Częstochowa, ed. Z. Dębowski, ISBN 978-83-7193-377-6, p. 328.
- Najman J., Paweł Mochalski, Jarosław Bielewski, Beata Grabowska – Polanowska, Ireneusz Śliwka, (2012). *Metody analityczne dla określania odporności systemów hydrogeologicznych na wpływ zanieczyszczeń antropogenicznych*, IFJ PAN Raport Nr 2054/Ch, www.ifj.edu.pl/publ/reports/2012/, Kraków, październik 2012.
- Najman J., Śliwka I., (2013). *Rozwój metody jednoczesnego pomiaru stężenia helu, argonu oraz neonu dla datowania wód podziemnych*. Biuletyn PIG, 456: 419-424, ISSN 0867-6143, ISSN 1644-0870.
- Najman J., Bielewski J., Śliwka I., (2013a). *The analytical methods used in examining resistance of hydrogeological systems to anthropogenic pollution*. European Geosciences Union General Assembly 2013, Vienna, Austria.
- Prinn R.G., Weiss R. F., Fraser P. J., Simmonds P. G, Cunnold. D. M., Alyea F. N., O'Doherty S., Salameh P., Miller B. R., Huang J., Wang R. H. J, Hartley D. E., Harth C., Steele L. P., Sturrock G., Midgley P. M., McCulloch A. (2000). *A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE.*, J. Geophys. Res., 105 : 17751-17792
- Rowland F. S., (2006). *Stratospheric ozone depletion*. Phil. Trans. R. Soc., 361 769-790
- Różański K., Duliński M., Bartyzel J., Kuc T., Gorczyca Z., (2014), Geosfera. Towarzystwo Badania Przemian Środowiska, *Sprawozdanie z badań składu izotopowego ( $\delta^2H$ ,  $\delta^{18}O$ ), zawartości trytu i zawartości antropogenicznych znaczników gazowych (SF<sub>6</sub>, SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, CFC-12 i H-1301) w próbach wód podziemnych z rejonu Żarnowca, zrealizowanych w ramach projektu badawczego NCBiR, Nr SP/J/6/143339/11. Mat. archiwalne.*
- Różański K., Nęcki J., Chmura Ł., Śliwka I., Zimnoch M., Bielewski J., Gałkowski M., Bartyzel J., Rosiek J., (2014a) *Anthropogenic changes in the atmosphere over southern Poland*, Geological Quarterly 58(4), doi: 10.7306/gq.1163
- Różański K., Bartyzel J., Dulinski M., Kuc T, Śliwka I., Mochalski P., Kania J., and Witczak S., (2013), *Dating of young groundwater using tritium and gaseous tracers (SF<sub>6</sub>, SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>, CFC-12, H-1301): case study from southern Poland*, Geophysical Research Abstracts Vol. 15, EGU2013-5424, EGU General Assembly 2013.
- Sierżęga P., Chmielowska U., (2000) – Szczegółowa mapa hydrogeologiczna Polski w skali 1: 50 000 wraz z objaśnieniami, ark nr 5 Sławoszyno. Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy. Warszawa
- Śliwka I., J. Lasa (2000); *Optimisation of the Head-Space Method in Measurements of SF<sub>6</sub> Concentrations in Water*; Chem. Anal (Warsaw). 45, 59-65;
- Śliwka I., Lasa J., Opoka M., Zuber A., Duliński M.,(2001). *Nowa metoda datowania młodych wód podziemnych sześciofluorkiem siarki (SF<sub>6</sub>)*, Współczesne Metody Hydrogeologii, Wrocław,

- Śliwka I.,(2003). *Detektor wychwytu elektronów- podstawy teoretyczne i przykłady zastosowań*, Raport Nr.1924/AP, [www.ifj.edu.pl/reports/2003.html](http://www.ifj.edu.pl/reports/2003.html),
- Śliwka I., Lasa J., Zuber A., Opoka M., Jackowicz-Korczynski M., (2004). Headspace extraction method for simultaneous determination of SF<sub>6</sub>, CCl<sub>3</sub>F, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> and CCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub> in water. *Chem. Anal.*, 49, 535.
- Śliwka I., J. Lasa, J. Bielewski, I. Grombik, D. Limanówka, J. Rosiek (2010); *Long-term measurements of CFCs and SF6 concentrations in air*; *Pol. J. Environ. Stud.*, 19, 811;
- Śliwka I., (2012). Opracowanie eksperckie dla NCBiR pt.: *Metody analityczne dla określenia odporności systemów hydrogeologicznych na wpływ zanieczyszczeń antropogenicznych*, Kraków, czerwiec 2012,
- Śliwka I., (2014). Opracowanie eksperckie dla NCBiR pt.: *Ocena odporności systemów hydrogeologicznych na zanieczyszczenia antropogeniczne na przykładzie wód podziemnych z rejonu Żarnowca*, Kraków, maj 2014,
- Śliwka I., (2014a). *Detektor wychwytu elektronów (ECD). Podstawy teoretyczne i przykłady zastosowań*. Wydawnictwo Bezkresy Wiedzy.
- Visser Ate, Elise Fourré<sup>2</sup>, Florent Barbecot, Luc Aquilina, Thierry Labasque, Virginie Vergnaud, Bradley K. Esser and contributors from participating laboratories (J. Najman, J. Bielewski, I. Sliwka- IFJ PAN, Poland) (2014). *Intercomparison of tritium and noble gases analyses, <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He ages and derived parameters excess air and recharge temperature*. *Applied Geochemistry*, (in press).
- Vollmer M. K., Weiss R. F., (2002). *Simultaneous determination of sulfur hexafluoride and three chlorofluorocarbons in water and air*. *Mar. Chem.* 78, 137-148.
- Warner M.J., Weiss R.F., (1985). *Solubilities of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater*. *Deep Sea Res.*, 32, 1485-1497.
- Weiss R. F., (1970) – *The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater*, *Deep-Sea Res.*, 17, s. 721-735.
- Weiss R. F., (1971) – *Solubility of Helium and Neon in Water and Seawater*, *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 16, No. 2, s. 235-241.
- Zuber A., Witczak S., Róžański K., Śliwka I., Opoka M., Mochalski P., Kuc T., Karlikowska J., Kania J., Jackowicz-Korczynski M., Dulinski M.(2005). Groundwater dating with <sup>3</sup>H and SF<sub>6</sub> in relation to mixing patterns, transport modeling and hydrochemistry; *Hydrol. Process.*, 19, 2247-2275.
- Zuber A., Ciężkowski W., Róžański K. (2007). *Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych – poradnik metodyczny*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2007.
- Żurek A., Mochalski P., (2010). *Wykorzystanie metody chromatografii gazowej do oceny procesu denitryfikacji w wodach triasowego zbiornika wód podziemnych rejonu Opola*. *Geologia, Kwart. AGH*, 36, 1: 135–148.