

ZASTOSOWANIE METODY HELOWEJ NA OBSZARACH O PODWYŻSZONEJ ZAWARTOŚCI URANU I TORU – IMPLIKACJE NA PRZYKŁADZIE SUDETÓW ŚRODKOWYCH

APPLICATION OF THE HELIUM METHOD IN AREAS WITH ELEVATED CONTENTS OF URANIUM AND THORIUM – IMPLICATIONS EXEMPLIFIED BY THE CASE OF THE CENTRAL SUDETES

TOMASZ KOTOWSKI¹, LINDA CHUDZIK²

Abstrakt. Istotnym czynnikiem warunkującym właściwe zastosowanie metody helowej jest poprawne określenie wielkości nadmiaru stężenia ⁴He w wodzie podziemnej. Nadmiar tego gazu może być produkowany m.in. bezpośrednio w matrycy skalnej ośrodka wodonośnego, zawierającej U i Th, co jest określane jako produkcja ⁴He *in situ*. Celem zaprezentowanych badań była analiza możliwości wykorzystania metody helowej na obszarach o podwyższonych koncentracjach U i Th w skałach warstw wodonośnych oraz bezpośrednio w wodach podziemnych, co może prowadzić do zwiększonej produkcji ⁴He *in situ*. Wyniki modelowania wpływu zmienności stężeń U i Th na produkcję He *in situ* wskazują, że dla wód podziemnych o stężeniach He 10⁻⁶–10⁻⁸ cm³ STP·g⁻¹ produkcja He *in situ* jest właściwie nieistotna. W konsekwencji można stwierdzić, że wyniki datowania uzyskane metodą helową na takich obszarach mogą być w pełni porównywalne z wynikami uzyskanymi dla obszarów o niższym stężeniu U i Th. Stwierdzono również, że rozpuszczone jony U i zawiesiny związków Th, występujące w wodach podziemnych nie są istotnym źródłem produkcji He *in situ* na badanym obszarze Sudetów Środkowych.

Słowa kluczowe: modelowanie produkcji ⁴He *in situ*, wody podziemne.

Abstract. An important factor determining the proper use of the helium method is the correct determination of the amount of excess ⁴He concentration in groundwater. An excess of this gas can be produced, among others directly in the rock matrix of an aquifer containing U and Th, which is referred to as ⁴He production *in situ*. The aim of the research was to analyze the possibilities of using the helium method in areas with elevated U and Th concentrations in aquifer rocks and directly in groundwater, which can lead to increase the ⁴He production *in situ*. The results of the modelling of the influence of variability of U and Th concentrations on the ⁴He *in situ* production indicate that the ⁴He *in situ* production is virtually irrelevant in the groundwater with He 10⁻⁶–10⁻⁸ cm³ STP·g⁻¹ concentrations. Consequently, it can be concluded that the results obtained by the helium method in such areas can be fully comparable with the results obtained for areas with lower concentrations of U and Th. It was also found that dissolved U ions and suspensions of Th compounds in groundwater are not a significant source of the ⁴He *in situ* production in the study area of the Central Sudetes.

Key words: ⁴He *in situ* production modelling, groundwater.

WSTĘP

Badania wieku i warunków krążenia wód podziemnych często są prowadzone przy wykorzystaniu metody helowej. Wykorzystuje ona zjawisko występowania w wodach podziemnych nadmiaru stężenia izotopu ⁴He powstającego

w wyniku rozpadu promieniotwórczego niektórych pierwiastków szeregów torowego i uranowych. Wzbogacanie wód podziemnych w ⁴He jest wynikiem produkcji tego gazu w matrycy skalnej warstwy wodonośnej (tzw. produkcja ⁴He *in situ*) i/lub migracji z głębszych fragmentów skorupy ziemskiej, określanej jako zewnętrzny strumień He (J_{He}).

¹ Uniwersytet Rolniczy, Wydział Inżynierii Środowiska i Geodezji, al. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków; e-mail: tomasz.kotowski@urk.edu.pl.

² Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Dolnośląski we Wrocławiu, al. Jaworowa 19, 53-122 Wrocław; e-mail: linda.chudzik@pgi.gov.pl.

Szeroki opis genezy i migracji He w obrębie skorupy ziemskiej przedstawili Ballentine i Burnard (2002) oraz Ballentine i in. (2002). Przykłady zastosowania metody helowej w badaniach hydrogeologicznych przedstawili m.in. Solomon i in. (1996), Aeschbach-Hertig i in. (1999) oraz Cook i Herczeg (2000).

Oznaczenia stężeń ^4He dla większości badań hydrogeologicznych mogą być zastąpione przez pomiar całkowitego stężenia He ($^4\text{He} + ^3\text{He}$) z uwagi na znikome stężenie ^3He (Zuber, 2007; Kotowski, Najman, 2015). Dlatego też pomiar całkowitego stężenia He z dobrym przybliżeniem oddaje ilość tego gazu migrującego z głębszego podłoża. Zazwyczaj udział ^3He w całkowitym stężeniu He nie przekracza 0,00001% i jest to wartość znacznie mniejsza od niepewności metody chromatografii gazowej (Najman, Śliwka, 2013; 2016), którą wykorzystano do przeprowadzenia pomiarów całkowitego stężenia He.

Terenem badań była zlewnia Ścinawki (594 km²), która zajmuje rozległy fragment Sudetów Środkowych. Zlewnia Ścinawki jest bazą drenażu dla permo-karbońskich poziomów wodonośnych. Na obszarze badań występują podwyższone koncentracje uranu (U) i toru (Th) w skałach tworzących warstwy wodonośne oraz bezpośrednio w wodach podziemnych. Celem badań była analiza możliwości wykorzystania metody helowej w aspekcie możliwości lokalnego występowania większego natężenia strumienia J_{He} i/lub zwiększonej produkcji ^4He *in situ*. Badania terenowe i pobór próbek prowadzono w dwóch turach, co miało na celu analizę krótkookresowej zmienności stężeń He. Pobór próbek prowadzono dla dwóch grup studni. Pierwsza to studnie wodociągowe eksploatowane w sposób ciągły (PW), a druga to studnie eksploatowane sporadycznie (OW) z częstotliwością nie większą niż raz na 5–10 lat. To zróżnicowanie miało na celu analizę zmienności migracji He w warunkach naturalnych i warunkach zaburzonych poprzez eksploatację wód podziemnych.

BUDOWA GEOLOGICZNA I WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE SUDETÓW ŚRODKOWYCH

Sudety Środkowe są jednym z najbardziej złożonych geologicznie obszarów Polski. Teren badań jest silnie przekształcony tektonicznie i pokryty siecią uskoków o różnych długościach i zrzutach. Występują tu głównie skały osadowe: piaskowce, zlepieńce, a także mułowce i iłowce. Obecne są skały wulkaniczne (ryolity, trachyandezyty i trachybazalty) i metamorficzne (gnejsy, granitognejsy i fyllity). Szerszy opis warunków geologicznych obszaru badań przedstawili m.in. Aleksandrowski i in. (2000) i McCann (2008).

W permskich skałach okruchowych, a także w skałach wulkanicznych występują podwyższone koncentracje U i Th. W skałach wulkanicznych średnia zawartość U wynosi 3,18 ppm (Sylwestrzak, 1972). W rejonie Świerków na głębokości ok. 880 m stwierdzono w łałach koncentracje U rzędu 5–50 ppm (Miecznik, Strzelecki, 1979). Największe na-

gromadzenie U występuje w łałach/ łupkach tworzących zazwyczaj kilka poziomów w skałach okruchowych. Stanowią one złoża o niskiej koncentracji uranu. Takie złoża występuje w Wambierzycach w łupkach walchowych na głębokości 100–350 m, gdzie zawartość U wynosi 100–300 ppm (Nieć, 2009). Najwyższa koncentracja U występuje w Ludwikowicach Kłodzkich, gdzie na głębokościach ok. 340 m zawartość U osiąga 350 ppm (Miecznik, 1983).

Złożona budowa geologiczna determinuje skomplikowane warunki hydrogeologiczne. Poziomy wodonośne głównie występują w obrębie piaskowców i zlepieńców. W strefie występowania wód słodkich występują dwa poziomy wodonośne. Pierwszy poziom występuje na głębokości od kilku do ok. 15 m, jest związany ze zwietrzelinami/ rumoszami i charakteryzuje się wysoką wodonośnością. Drugi poziom jest związany z obecnością szczelin i spękań skalnych w obrębie stref tektonicznych, gdzie obserwuje się znaczne dopływy wód. Zakres głębokości występowania wód słodkich wynosi ok. 110–450 m (Bielecka i in., 1992). Poniżej tej strefy występuje trzeci poziom wodonośny, w którym występują wody o podwyższonej mineralizacji. Pod względem hydrogeologicznym obszar badań należy traktować jako jeden zbiornik wód szczelinowo-porowych. Przepływy wód mają charakter powolnego przesiąkania i szybkiego przepływu w strefach uskokowych i systemach rozległych szczelin. Utwory permskie należą do skał o rzadkiej i nieregularnej sieci spękań. Rozwarcie szczelin w odsłonięciach zawiera się w przedziale 0,01–30,00 mm, z czego ok. 50% to spękania do 3 mm. Odstępy szczelin mieszczą się w przedziale 0,3–5,0 m. Wskaźnik ciągłości spękań W_c wynosi od 0,654 do 1,000. Obliczony na podstawie powyższych wartości współczynnik filtracji szczelinowej wynosi od $1,02 \cdot 10^{-5}$ do $3,1 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, co wskazuje na nierównomierne zasilanie infiltracyjne. Parametry hydrogeologiczne są zróżnicowane, co jest wynikiem zmienności litologicznej i tektonicznej obszaru badań. Wydajności studni wynoszą od <10 do kilkudziesięciu $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, przy depresjach od kilku do >50 m. Współczynnik filtracji wynosi od $1,17 \cdot 10^{-8}$ do $7,3 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

METODY POBORU PRÓBEK WODY, OZNACZEŃ ZAWARTOŚCI He I BADAŃ FIZYKOCHEMICZNYCH

Próbki wód podziemnych w celu pomiaru stężeń He oraz badań fizykochemicznych pobrano w dwóch turach pomiarowych (24–30.04.2014 i 4–6.11.2014) (tab. 1). Próbki ze studni OW były pobierane po uprzednim wypompowaniu wody w ilości odpowiadającej 5–7 objętości wody w studni. Studnie PW są codziennie eksploatowane w celu zaopatrzenia w wodę i pobór próbek odbywał się bez uprzedniego pompowania. Nie wykonano pompowania także dla studni nr 3 (samowypływ). Pobór próbek odbywał się bezpośrednio z głowicy studni przez system uniemożliwiający kontakt próbki z atmosferą.

Próbki pobrano do zbiorników (poj. 2,9 dm³) umożliwiających ekstrakcję He rozpuszczonego w wodzie przy użyciu

Tabela 1

Charakterystyka studni, temperatura i stężenia tlenu w wodach podziemnych

Characteristics of the well, temperature and oxygen concentration in groundwater

Nr studni	Lokalizacja ¹⁾	Typ studni	Stratygrafia	Głębokość studni [m]	Rzędna studni [m n.p.m.]	Pierwsza tura pomiarowa (24–30.04.2014)		Druga tura pomiarowa (4–6.11.2014)	
						O ₂ [mg·dm ⁻³]	Temp. [°C]	O ₂ [mg·dm ⁻³]	Temp. [°C]
1	Unisław Śląski	PW	karbon	88	480	5,35	13,3	3,92	9,5
2	Mieroszów	OW	trias	55	524	6,70	11,3	5,54	11,5
3	Golińsk ²⁾	OW	perm	59	455	0,97	9,7	0,87	8,7
4	Czerwieńczyce	PW	perm	285/600 ³⁾	395	5,50	11,7	3,03	12,0
5	Świerki	PW	perm	346/1303 ³⁾	530	4,34	11,5	0,26	9,8
6	Tłumaczów	OW	perm	110/226 ³⁾	352	0,17	11,5	1,31	12,8
7	Podlesie	OW	karbon	90	490	0,11	9,8	0,78	12,9
8	Wambierzyce	OW	perm	500	356	0,13	11,2	0,36	12,2

PW – studnie wodociągowe eksploatowane w sposób ciągły; OW – studnie eksploatowane sporadycznie; ¹⁾ dokładną lokalizację studni przedstawiono w pracy Kotowskiego i in. (2019); ²⁾ samowypływ; ³⁾ podano obecną głębokość studni oraz głębokość pierwotną, którą w latach 90. zmniejszono przez wykonanie korków cementowych w celu izolacji wód słodkich od wód o podwyższonej mineralizacji

PW – continuously operated wells; OW – sporadically operated wells; ¹⁾ the exact location of the well is presented in the paper of Kotowski *et al.* (2019); ²⁾ spontaneous outflow – artesian well; ³⁾ given is the current depth of the well and primary depth, which was reduced in the 1990s by making cement plugs to isolate fresh waters from waters with increased mineralization

metody *head space* (Najman, Śliwka, 2013). Oznaczenia stężeń He wykonano metodą chromatografii gazowej w IFJ PAN w Krakowie. Ze względu na niskie stężenia He w próbce nr 2, pomiary wykonano w układzie z systemem kriogenicznego wzbogacania próbki (Najman, Śliwka, 2016). Wyniki oznaczeń stężenia He podano w tabeli 2.

Z uwagi na wysokie stężenia U i Th, na obszarze badań wykonano analizy stężenia tych pierwiastków w wodach podziemnych (tab. 3). Analizy chemiczne przeprowadzono w laboratorium PIG-PIB metodą ICP MS (ELAN DRC II). Wykonano także oznaczenia zawartości substancji organicznych (TOC), które wskazują, że we wszystkich przypadkach stężenie TOC <1,0 mg·dm⁻³.

Różnice stężeń He w próbkach wód pobranych w 1. i 2. turze pomiarowej mieszczą się w zakresie niepewności pomiaru lub nieznacznie ją przekraczają. Mimo krótkiego okresu obserwacji, wskazuje to na stabilną produkcję ⁴He *in situ* i/lub stabilny dopływ strumienia J_{He} z głębszych partii górotworu. Kierunki i wielkości zmian stężeń He nie wykazują żadnych związków korelacyjnych z głębokością studni, czy też rodzajem ich wykorzystania. Także występowanie podwyższonych stężeń O₂, związane z dopływem wód z płytszych części systemu wodonośnego, nie wykazuje związku ze stężeniami He. Wysokie stężenie He w studni nr 8 jest rezultatem występowania w tym rejonie złoża uranu o niskiej koncentracji.

Tabela 2

Wyniki pomiarów stężeń He w wodach podziemnych [$\cdot 10^{-8}$ cm³ STP·g⁻¹]The results of measurements of He concentrations in groundwater [$\cdot 10^{-8}$ cm³ STP·g⁻¹]

Nr studni	Lokalizacja studni	24–30.04.2014	4–6.11.2014	24–30.04.2014	4–6.11.2014	24–30.04.2014	4–6.11.2014	24–30.04.2014	4–6.11.2014
		He		He _{eq}		He _{exa}		He _{exc}	
1	Unisław Śl.	23,8 ±1,9	20,1 ±1,9	4,28 ±0,19	4,23 ±0,19	0,05 ±0,03	1,8 ±0,5	19,47 ±1,9	14,1 ±1,9
2	Mieroszów	6,7 ±1,3	6,8 ±1,2	4,27 ±0,19	4,28 ±0,19	0,1 ±0,03	0,02 ±0,03	2,37 ±1,3	2,49 ±1,2
3	Golińsk	26,8 ±2,2	22,5 ±2,1	4,43 ±0,19	4,43 ±0,19	1,73 ±0,5	1,4 ±0,4	20,64 ±2,2	16,7 ±2,1
4	Czerwieńczyce	53,7 ±4,3	45,1 ±4,2	4,27 ±0,19	4,30 ±0,19	0,1 ±0,03	0,0 ±0,03	49,33 ±4,3	40,8 ±4,2
5	Świerki	43,4 ±4	46 ±4,2	4,22 ±0,19	4,20 ±0,18	0,4 ±0,12	0,5 ±0,15	38,78 ±4	41,3 ±4,2
6	Tłumaczów	98,0 ±7	108 ±8	4,36 ±0,19	4,28 ±0,19	0,0 ±0,03	0,3 ±0,1	93,64 ±7	103,4 ±8,0
7	Podlesie	20,2 ±1,8	17,9 ±1,8	4,32 ±0,19	4,28 ±0,19	0,0 ±0,03	0,02 ±0,03	15,88 ±1,8	13,6 ±1,8
8	Wambierzyce	313,2 ±22	306 ±21	4,48 ±0,20	4,47 ±0,20	0,05 ±0,03	0,3 ±0,1	308,67 ±22	301,2 ±21

He – całkowite stężenie helu; He_{eq} – stężenie równowagowe helu z atmosferą; He_{exa} – stężenie helu wynikające z nadmiaru powietrza; He_{exc} – nadmiar helu wynikający z wieku wody; dane pochodzą z pracy Kotowskiego i in., 2019

He – total helium concentration; He_{eq} – helium concentration resulting from the equilibrium of water with the atmospheric air; He_{exa} – helium concentration resulting from excess air; He_{exc} – excess of helium resulting from the groundwater age only; data from the paper of Kotowski *et al.*, 2019

Tabela 3

Odczyn pH oraz stężenia U i Th w wodach podziemnych

Value of pH, and U and Th concentrations in groundwater

Nr studni	Lokalizacja studni	pH	U ¹⁾	U ²⁾	Th ¹⁾
1	Unisław Śl.	8,97	1,23	49	0,936
2	Mieroszów	8,25	0,14	6	1,008
3	Golińsk	9,36	70,82	2801	2,487
4	Czerwieńczyce	7,67	6,65	263	3,748
5	Świerki	8,67	2,40	95	26,211
6	Tłumaczów	8,17	1,42	56	0,170
7	Podlesie	10,85	0,05	2	2,990
8	Wambierzyce	9,39	1,18	47	n.m.

¹⁾ stężenia podano w $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$; ²⁾ aktywność podano w $\text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ [zakładając, że $25,28 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ rozpuszczonych jonów U (obejmujących wszystkie naturalne izotopy) wynosi $1 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$]

¹⁾ concentrations are given in $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$; ²⁾ activity is given in $\text{mBq}\cdot\text{L}^{-1}$ [assumed that $25.28 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ dissolved uranium ions (inc. all natural isotopes) is equal $1 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$]

WYSTĘPOWANIE U I TH W WODACH PODZIEMNYCH

Na obszarze badań występują podwyższone stężenia jonów U w odniesieniu do stężeń tego pierwiastka w typowych wodach podziemnych. Stężenia jonów U są zależne od Eh i pH oraz zawartości anionów tworzących z U związki kompleksowe. Dobrze rozpuszczalne specjacje U^{6+} (np. UO_2^{2+}) występują w warunkach utleniających. W warunkach redukcyjnych U występuje w znikomych stężeniach, gdyż dominują wtedy łatwo sorbowalne formy U^{4+} . Dokładne wartości Eh na obszarze badań nie są znane, jednak, uwzględniając zmienność stężeń związków wrażliwych na zmiany Eh (CFC-11 i CFC-12), należy oczekiwać środowiska neutralnego/redukującego (Kotowski i in., 2019). Badane wody podziemne charakteryzują wysokie wartości pH. W takich warunkach dominującą formą występowania U są kompleksy [np. $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$] i stężenia U mogą osiągać wysokie wartości. Najwyższe stężenia jonów U występują w studni nr 3, która jest odwiercona w łupkach. Tak wysokie stężenia U (rzędu kilkudziesięciu $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) mogą występować tylko wtedy, gdy woda ma bezpośredni kontakt ze skałami o wysokiej zawartości U. Występowanie U w wodach podziemnych jest nie tylko związane z warunkami pH i Eh, lecz przede wszystkim z budową geologiczną i z rodzajem skał tworzących ośrodek wodonośny. Pogląd, że głównym czynnikiem kształtującym stężenie jonów U w wodach podziemnych jest charakter budowy geologicznej przedstawiali także Lee i in. (2001) oraz Chau i in. (2011).

Na zachowanie związków Th wpływa ich specjacja i warunki pH. W warunkach lekko kwaśnego do zasadowego pH kompleksy Th, takie jak $\text{Th}(\text{OH})_4^0$, są silnie sorbowane. Th może być obecny w innych kompleksach, np. $\text{Th}(\text{HPO}_4)_3^{2-}$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2^0$ lub w kompleksach organicznych. W warunkach neutralnych (pH < 8) maksymalne stężenie Th w wodach podziemnych jest warunkowane sporadycznym występowaniem

niem i powolnym tempem rozpuszczania minerałów zawierających Th oraz procesami sorpcji (Langmuir, Herman, 1980). Stężenia Th w wodach podziemnych w rejonach występowania złóż uranu mogą być wysokie. Stężenie Th w warunkach niskiego pH (wynik ługowania odpadów uranowych) może osiągać $3,8\cdot 10^4 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Moffett, Tellier, 1978). Jednocześnie w rejonach złóż uranu są także obserwowane niskie stężenia $^{232}\text{Th} < 0,02 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ i bardzo niskie stężenia $^{230}\text{Th} < 6\cdot 10^{-7} \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Short, 1988). Dla pH > 6 już przy niskiej wartości TOC ($\sim 1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) dominującą formą Th są kompleksy organiczne (Langmuir, Herman, 1980). Stężenia Th dla większości studni na obszarze badań ($0,17\text{--}3,75 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) są charakterystyczne dla wód podziemnych poza rejonami złóż uranu i nie przekraczają znacząco wartości podawanych przez innych autorów, np. $0,5\text{--}2,9 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Harmsen, De Haan, 1980). Występuje korelacja między stężeniem Th a głębokością studni: $R = 0,79$ ($p = 0,05$). Ponieważ zbliżone korelacje są także obserwowane dla jonów REEs ($R = 0,73\text{--}0,84$ wg Kotowskiego i in., 2019), a właściwości chemiczne Th są zbliżone do lantanowców, może to wskazywać na wspólne źródło tych pierwiastków. Prawdopodobnie jest nim dopływ wód z głębszych partii systemu wodonośnego, wzbogaconych w te pierwiastki w wyniku rozpuszczania monacytu, zawartego m.in. w pegmatytach, granitoidach i sjenitach.

MODELOWANIE WPLYWU KONCENTRACJI U I TH NA WIELKOŚĆ PRODUKCJI ^4He IN SITU

Uwzględniając fakt, że na obszarze badań lokalnie mogą występować wysokie koncentracje U i Th, przeprowadzono modelowanie wpływu zmienności koncentracji tych pierwiastków na produkcję ^4He *in situ* w zależności od różnych wartości strumienia He (J_{He} jako zmienna niezależna). Modelowanie przeprowadzono przy użyciu funkcji opisującej zależność wieku wód podziemnych od parametrów geologicznych i fizycznych. Szerszy opis schematu modelowania szczegółowo przedstawiono w pracy Kotowskiego i in. (2019). Dla Europy Środkowej podawane są zróżnicowane zakresy J_{He} , niekiedy znacząco odmienne dla tego samego obszaru. Przykładowo, dla obszaru Wielkiej Niziny Węgierskiej podawane są wartości J_{He} : $0,067\text{--}0,54\cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ (Stute i in., 1992) i $9,41\cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ (Martel i in., 1989). Średnia wartość J_{He} dla skorupy ziemskiej wynosi $1,0 \pm 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ (Torgersen, 1989), chociaż są także podawane inne wartości np. $3,3\cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ (O'Nions, Oxburgh, 1983), czy nawet $8,2\cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ (Ozima, Podosek, 1983; Mamyrin, Tolstikhin, 1984). Na obszarze Sudetów w skałach krystalicznych J_{He} zmienia się w zakresie $3,5\text{--}32,0\cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ (Zuber i in., 1995). Wyższa wartość jest związana ze złożami uranu znajdującymi się w strefie zasilania wód, w których są obserwowane wysokie wartości J_{He} (Ciężkowski i in., 1992).

Ośrodek wodonośny na obszarze badań tworzą głównie skały okruchowe. Średnie koncentracje U w takich skałach

wynoszą kilka ppm (Polański, 1988; Plewa, Plewa, 1992). Na obszarze badań średnie koncentracje $U > 100$ ppm występują w cienkich warstwach łupków (ok. 1–3 m) na różnych głębokościach, zwykle 300–800 m. Takich warstw o podwyższonej zawartości U w profilu skał do głębokości 1000 m jest jedynie kilka, zazwyczaj 2–4. W modelowaniu założono stały stosunek koncentracji uranu do toru ($C_U/C_{Th} = 0,25$). Stosunki $C_U/C_{Th} \approx 0,25$ są obserwowane dla całości skorupy kontynentalnej (Polański, 1988). Dotyczy to zarówno skał krystalicznych, jak i osadowych.

Do modelowania wybrano studnie 3 i 6, które reprezentują typowe dla obszaru badań warunki hydrogeologiczne i średnie stężenia He (fig. 1). Przypadki skrajne, czyli o najmniejszych i największych obserwowanych stężeniach He (studnie nr 2 i 8), szczegółowo omówiono natomiast w pracy Kotowskiego i in. (2019).

STUDNIA NR 3 (GOLIŃSK)

Wyniki modelowania dla $J_{He} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ wskazują, że dla studni nr 3 dopiero przy średnich stężeniach U ok. 70 ppm i Th ok. 280 ppm w warstwie o miąższości 57 m produkcja He *in situ* zaczyna przekraczać niepewność pomiaru He i tym samym może wpływać (obniżać) na obliczany wiek wody. W przypadku wartości $J_{He} > 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ produkcja He *in situ* zaczyna przekraczać niepewność pomiaru dla jeszcze wyższych koncentracji U

i Th . Występowanie warstw skalnych o tak wysokich średnich stężeniach U i Th jest całkowicie niemożliwe na obszarze badań, uwzględniając jego dotychczasowe rozpoznanie. Z drugiej strony, przyjęcie istotnie niższych wartości J_{He} (np. $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$), dla których produkcja He *in situ* będzie się rozpoczynała przy niższych koncentracjach U i Th (rzędu 15 i 60 ppm), powoduje znaczące zawyżenie wieku wód (800–900 lat), co stoi w sprzeczności z wysokimi stężeniami CFC oznaczonymi w przypadku tej studni (Kotowski i in., 2019). Wiek tych wód obliczony metodą helową i CFC wynosi ok. 30–40 lat (*ibidem*). Wielkość koncentracji U i Th w warstwie wodonośnej i tym samym ilość He produkowanego *in situ* nie ma zatem istotnego wpływu na He_{exc} i wiek wody. W takim przypadku podstawowe znaczenie dla obliczenia wieku wód metodą helową ma wartość J_{He} . Jest to sytuacja odwrotna do opisywanej przez niektórych autorów (np. Torgersen, Clarke, 1985; Kulongoski i in., 2008), którzy wskazywali, że dla wód relatywnie młodych (<50 000 lat) największy wpływ na wielkość He_{exc} ma produkcja He *in situ*.

STUDNIA NR 6 (TŁUMACZÓW)

W przypadku studni nr 6 produkcja He *in situ* zaczyna przekraczać niepewność pomiaru He dla średnich stężeń U ok. 25 ppm i Th ok. 100 ppm. Nie są to wartości wysokie dla terenów o podwyższonej koncentracji U i Th , jednak są one

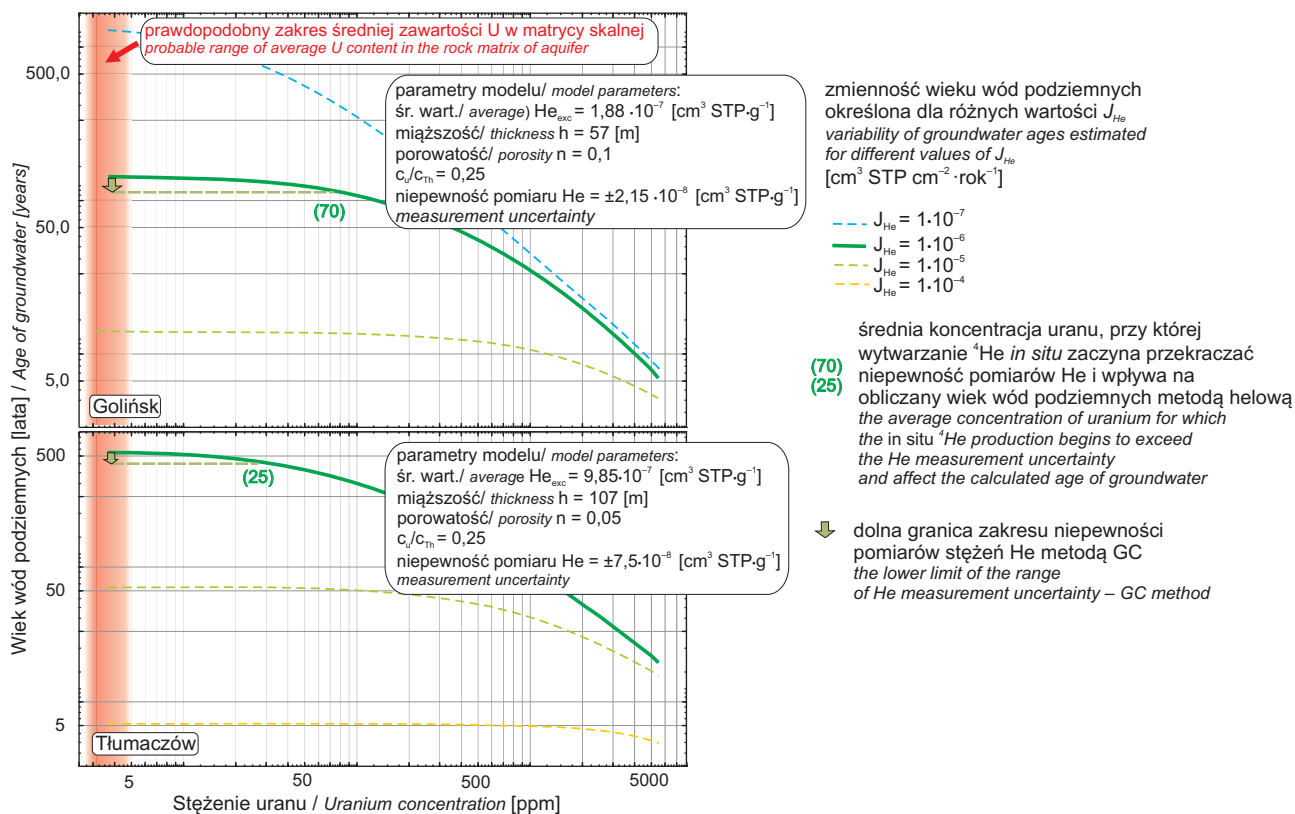


Fig. 1. Zmienność wartości J_{He} i wieku wód w funkcji koncentracji U i Th

Variability in J_{He} values and age of groundwater as a function of U and Th concentration

przyjęte jako wartości średnie dla warstwy skał osadowych o miąższości 107 m. Matryce skalne o zawartościach U tego rzędu są obserwowane w Sudetach w skałach krystalicznych [np. w łupkach i gnejsach zawartość U zmienia się w zakresie 5–11 ppm (Przeniosło, 1970)]. Na obszarze badań (do głębokości 1000 m) występowanie pakietu skał osadowych o średniej zawartości U = 25 ppm, Th = 100 ppm i miąższości 107 m jest jednak mało prawdopodobne. W przypadku przyjęcia do modelowania innych, wyższych wartości J_{He} , które są także obserwowane dla obszaru badań, np. rzędu $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$, wpływ produkcji He *in situ* będzie realnie oddziaływał na wiek wód (przekraczał niepewność pomiaru) dopiero przy średnich stężeniach rzędu U = 250 ppm i Th = 1000 ppm. Natomiast przyjęcie niższych wartości J_{He} , rzędu $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$, znacząco zawyża wiek badanych wód (ok. 4000 lat). Podobnie jak w przypadku studni nr 3, stoi to w sprzeczności z wysokimi stężeniami CFC, SF₆ i wiekiem badanych wód, który określono metodą helową na ok. 160–180 lat (Kotowski i in., 2019). Reasumując, uzyskane wyniki również wykluczają istotny wpływ produkcji He *in situ* na wiek wody.

Zbliżone wyniki modelowania uzyskano także dla próbek z innych badanych studni (Kotowski i in., 2019). Występuje zróżnicowanie granicznego zakresu stężeń U i Th, przy którym zaznacza się potencjalny wpływ produkcji He *in situ* na wiek wody, jednak, uwzględniając uwarunkowania geologiczne, można z dużym prawdopodobieństwem przyjąć, że produkcja He *in situ* nie ma istotnego wpływu na wiek wody.

WNIOSKI

Podwyższone stężenia U i Th występują w wodach podziemnych Sudetów Środkowych jedynie lokalnie. Istotnym czynnikiem warunkującym stężenia tych pierwiastków w strefie aktywnej wymiany na obszarze badań są najprawdopodobniej nie tylko warunki geochemiczne środowiska (pH, Eh i TOC), które są relatywnie zbliżone, lecz przede wszystkim możliwość dopływu wód z głębszych poziomów wodonośnych i/lub kontaktu ze skałami o wysokiej zawartości U. Biorąc pod uwagę charakter przepływu wód podziemnych (w sieci czynnych hydraulicznie szczelin) oraz średnie parametry fizyczne matrycy wodonośnej (porowatość i szczelinowatość), związki U i Th, występujące w wodach podziemnych zarówno w formie jonowej, jak i zawiesiny, nie mają (w większej skali przestrzennej) istotnego wpływu na produkcję ⁴He *in situ*.

Uzyskane rezultaty modelowania wpływu zmienności koncentracji U i Th na wielkość produkcji ⁴He *in situ* wskazują, że w obu przedstawionych przypadkach jest on właściwie nieistotny. Występowanie warunków geologicznych, w których produkcja ⁴He *in situ* może istotnie wpływać na datowanie wód podziemnych metodą helową jest bardzo mało prawdopodobne w świetle dotychczas wykonanego rozpoznania obszaru badań pod kątem poszukiwania złóż uranu. Ponieważ badania były prowadzone na terenach o podwyższonej zawartości U i Th w środowisku skalnym,

uzyskane wyniki można uogólnić dla obszarów o średnich lub niskich koncentracjach tych pierwiastków. W takim przypadku można przyjąć, że dla większości wód o stężeniach He rzędu 10^{-6} – $10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{g}^{-1}$ (czyli głównie wód współczesnych) produkcja ⁴He *in situ* praktycznie nie ma znaczenia. W wielu przypadkach może to uprościć obliczenia wieku wód przy wykorzystaniu metody helowej.

Uzyskane rezultaty wskazują, że metoda helowa może być z powodzeniem stosowana w obrębie Sudetów Środkowych i innych obszarów o podwyższonych stężeniach U i Th (w zakresie zbliżonym do Sudetów Środkowych) oraz uzyskane wyniki są w pełni porównywalne z wynikami dla obszarów o niskich koncentracjach U i Th.

Zmienność przestrzenna stężeń He na obszarze badań wskazuje, że raczej nie występuje tu dyfuzyjne rozpraszanie strumienia J_{He} migrującego z głębokiego podłoża, lecz dopływ He ma charakter mozaikowy, związany głównie z systemami szczelin i uskoku. Obraz zmienności stężeń He mimo zróżnicowana przestrzennego wydaje się być stabilny w czasie.

Podziękowania. Autorzy składają podziękowania prof. Beacie Kępińskiej i prof. Markowi Dulińskiemu za przeprowadzenie wnikliwych recenzji ich artykułu, które znacząco przyczyniły się do jego ulepszenia.

LITERATURA

- AESCHBACH-HERTIG W., PEETERS F., BEYERLE U., KIPFER K., 1999 – A paleotemperature record derived from noble gases in groundwater of the Aquia Aquifer (Maryland, USA). *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **66**: 797–817.
- ALEKSANDROWSKI P., KRYZA R., MAZUR S., PIN C., ZALASIEWICZ J.A., 2000 – The Polish Sudetes: Caledonian or Variscan? *Trans. R. Soc. Edinburgh: Earth Sci.*, **90**: 127–146.
- 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* (eds. D. Porcelli i in.). Mineral. Soc. of America, Washington DC. *Rev. Mineral. Geochem.*, **47**: 481–538.
- BALLENTINE C.J., BURGESS R., MARTY B., 2002 – Tracing fluid origin, transport and interaction in the crust. W: *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry* (eds. D. Porcelli i in.). Mineral. Soc. of America, Washington DC. *Rev. Mineral. Geochem.*, **47**: 539–614.
- BIELECKA H., JANICKI B., JAKUBIAK H., 1992 – Dokumentacja hydrogeologiczna dotycząca ustalenia zasobów wód podziemnych w okolicy Nowa Ruda. Przeds. Geol. Wrocław [mat. niepubl.].
- CHAU N.D., DULIŃSKI M., JODŁOWSKI P., NOWAK J., RÓŻAŃSKI K., ŚLEZIAK M., WACHNIEW P., 2011 – Natural radioactivity in groundwater – a review. *Isotopes in Environmental and Health Stud.*, **47**: 415–437.
- CIEŻKOWSKI W., GRONING M., LEŚNIAK P.M., WEISE S.M., ZUBER A., 1992 – Origin and age of thermal waters in Cieplice Spa, Sudeten, inferred from isotope, chemical and noble gas data. *J. Hydrol.*, **140**: 89–117.
- COOK P.G., HERCZEG A.I. (red.), 2000 – *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer Acad. Publ., Boston, MA.

- HARMSSEN K., De HAAN F.A.M., 1980 – Occurrence and behaviour of uranium and thorium in soil and water. *Nether. J. Agricultur. Sci.*, **28**: 40–62.
- KOTOWSKI T., NAJMAN J., 2015 – Results of the determination of He in Cenozoic aquifers using the GC method. *Groundwater*, **53**: 47–55.
- KOTOWSKI T., CHUDZIK L., NAJMAN J., 2019 – Application of dissolved gases concentration measurements, hydrochemical and isotopic data to determine the circulation conditions and age of groundwater in the Central Sudetes Mts. *J. Hydrol.*, **569**: 735–752.
- KULONGOSKI J.T., HILTON D.R., CRESSWELL R.G., HOSTETLER S., JACOBSON G., 2008 – Helium-4 characteristics of groundwaters from Central Australia: Comparative chronology with chlorine-36 and carbon-14 dating techniques. *J. Hydrol.*, **348**: 176–194.
- LANGMUIR D., HERMAN J.S., 1980 – The mobility of thorium in natural waters at low temperature. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **44**: 1753–1766.
- LEE M.H., CHOI G.S., CHO Y.H., LEE C.W., SHIN H.S., 2001 – Concentrations and activity ratios of uranium isotopes in the groundwater of the Okchun Belt in Korea. *J. Environmen. Radioactiv.*, **57**, 2: 105–116.
- MAMYRIN B.A., TOLSTIKHIN I.N., 1984 – Helium isotopes in nature. *Developments in Geochemistry 3*. Elsevier, Amsterdam.
- MARTEL D.J., DEAK J., DÖVENYI P., HORVÁTH F., O'NIONS R.K., OXBURGH E.R., STEGENA L., STUTE M., 1989 – Leakage of Helium from the Pannonian Basin. *Nature*, **342**: 908–912.
- McCANN T. (Ed.), 2008 – The geology of Central Europe. Volume 1: Precambrian and Paleozoic. Geol. Soc., London.
- MIECZNIK J., 1983 – Wyniki badań geologiczno-poszukiwawczych mineralizacji uranowej w utworach gónokarbońskich rejonu Głuszycy–Nowa Ruda (depresja śródsudecka), woj. wałbrzyskie. *Narod. Arch. Geol. PIB-PIB*, Warszawa.
- MIECZNIK J., STRZELECKI R., 1979 – Możliwości występowania mineralizacji uranowej w niektórych formacjach osadowych Sudetów. *Prz. Geol.*, **6**: 314–317.
- MOFFETT D., TELLIER M., 1978 – Radiological investigations of an abandoned Uranium Tailings Area. *J. Environmen. Qual.*, **7**, 3: 310–314.
- NAJMAN J., ŚLIWKA I., 2013 – Rozwój metody jednoczesnego pomiaru stężenia helu, argonu oraz neonu dla datowania wód podziemnych. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **456**: 419–424.
- NAJMAN J., ŚLIWKA I., 2016 – The cryogenic enrichment system in chromatographic analysis of noble gases in groundwater. *Acta Phys. Pol. A*, **130**: 737–742.
- NIEĆ M., 2009 – Występowanie rud uranu i perspektywy ich poszukiwań w Polsce. *Pol. Energ.*, **12**: 435–451.
- O'NIONS R.K., OXBURGH E.R., 1983 – Heat and helium in the Earth. *Nature*, **306**: 429–431.
- OZIMA M., PODOSEK F.A., 1983 – Noble gas geochemistry. Cambridge University Press, Cambridge.
- PLEWA M., PLEWA S., 1992 – Petrofizyka. Wydaw. Geol., Warszawa.
- POLAŃSKI A., 1988 – Podstawy geochemii. Wydaw. Geol., Warszawa.
- PRZENIOSŁO S., 1970 – Geochemistry of uranium in alluvials of the eastern metamorphic of Łądek and Snieżnik. *Biul. Geol. Inst.*, **224**: 205–284.
- SHORT S.A., 1988 – Chemical transport of uranium and thorium in the Alligator Rivers Uranium Province, Northern Territory, Australia, Doctor of Philosophy thesis, Department of Chemistry, Univ. of Wollongong.
- SOLOMON D.K., HUNT A., POREDA J., 1996 – Source of radiogenic helium 4 in shallow aquifers: implications for dating young groundwater. *Water Resour. Rev.*, **32**: 1805–1813.
- 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. et Cosmochim. Acta*, **56**, 5: 2051–2067.
- SYLWESTRZAK H., 1972 – Uranium geochemistry in the Lower Paleozoic volcanites of Lower Silesia in comparison with the general geochemical variation of these rocks. *Biul. Inst. Geol.*, **259**.
- TORGERSEN T., 1989 – Terrestrial helium degassing fluxes and the atmospheric helium budget: Implications with respect to the degassing processes of continental crust. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, **79**, 1–14.
- TORGERSEN T., CLARKE W.B., 1985 – Groundwater dating with helium isotope. An evaluation of sources and the continental flux of crustal ⁴He in the Great Artesian Basin, Australia. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **49**: 1211–1218.
- ZUBER A., 2007 – Datowanie wód podziemnych metoda helową. *W: XIII Sympozjum „Współczesne problemy hydrogeologii”* (red. A. Szczepański i in.). Kraków-Krynica, 21–23.06.2007 r.: 381–388. Wydaw. AGH, Kraków.
- ZUBER A., WEISE S.M., OSENBRÜCK K., GRABCZAK J., CIEŻKOWSKI 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.

SUMMARY

Studies on the age and circulation conditions of groundwater are often carried out using the helium method. An important factor determining the proper use of the helium method is the correct determination of the amount of excess ⁴He concentration in groundwater. An excess of this gas can be produced, among others, directly in the rock matrix of an aquifer containing uranium and thorium, which is referred to as ⁴He production *in situ*. The aim of the research was to analyze the possibilities of using the helium method in areas with elevated uranium and thorium concentrations in aquifer rocks and directly in groundwater, which can lead to the increase in the ⁴He production *in situ*. In the Central Sudetes,

there are increased concentrations of uranium and thorium both in the rocks forming aquifers and directly in groundwater. The aquifer in the research area is represented mainly by sandstones. The average concentrations of uranium in such rocks are several ppm. The range of uranium concentrations in groundwater is 0.05–70.8 µg·dm⁻³, while the thorium concentrations vary in the range of 0.2–26.2 µg·dm⁻³. Important factors determining the concentration of uranium and thorium in groundwater in the research area are probably not only the geochemical conditions of the environment (pH, Eh and TOC), which are relatively similar, but predominantly the possibility of water inflow from deeper aquifers

and/or a contact with uranium-rich rocks. Field studies and He sampling were carried out in two rounds to analyze the short-term variability of He concentrations. Sampling was carried out for two groups of wells. The first group is the wells operating continuously (PW). The second group is the sporadically operating wells (OW) with a frequency of no more than once every 5–10 years. The measurement of the total He concentration gives a good approximation of the amount of ^4He , which is why the gas chromatography method was used. Modelling of the influence of the variability of uranium and thorium concentration on ^4He production *in situ*, depending on different He flux values, was carried out using the function describing the dependence of the age of groundwater on geological and physical parameters of the aquifer system. Wells reflecting typical hydrogeological conditions and average He concentrations were selected for the modelling.

The results of modelling of the impact of variability of uranium and thorium concentration on the amount of ^4He *in situ* production indicate that it is actually insignificant. The occurrence of geological conditions in which ^4He production *in situ* may significantly affect the dating of groundwater by

the helium method is very unlikely in the light of the recognition of the research area carried out in the aspect of uranium ore exploration. Because the research was carried out in areas with increased uranium and thorium content in the rock environment, the obtained results can be generalized for areas with medium or low concentrations of these elements. In this case, it can be assumed that for most groundwater with He concentrations of 10^{-6} – 10^{-8} $\text{cm}^3 \text{STP} \cdot \text{g}^{-1}$ (mainly contemporary groundwater), ^4He *in situ* production is practically irrelevant. In many cases, this can simplify the calculation of the age of groundwater using the helium method. The results also indicate that the helium method can be successfully used in other areas with elevated uranium and thorium concentrations (within a range as in the Central Sudetes) and the results obtained are fully comparable with those for areas with low concentrations of uranium and thorium. The spatial variability of He concentrations indicates that there is probably no scattering of the J_{He} flux in the research area, but the He inflow is associated mainly with fissure and fault systems. The influx of He migrating from the rock mass, despite the spatial variation, seems to be stable over time.