

INWERSJA WIEKU I WARUNKI ZASILANIA WÓD POZIOMÓW KREDOWYCH WYBRANEGO FRAGMENTU NIECKI ŁÓDZKIEJ W ŚWIETLE NOWYCH DANYCH ZNACZNIKOWYCH

INVERSION OF THE GROUNDWATER AGE, AND CONDITIONS OF RECHARGING GROUNDWATER OF A SELECTED PART OF THE ŁÓDŹ BASIN IN THE LIGHT OF NEW TRACER DATA

TOMASZ KOTOWSKI¹, EWA STYRKOWIEC², MACIEJ ZIUŁKIEWICZ³, JOANNA NAJMAN^{4,5}

Abstrakt. Na temat warunków hydrogeologicznych niecki łódzkiej występują odmienne poglądy, szczególnie dotyczące warunków zasilania tego systemu wodonośnego w rejonie aglomeracji łódzkiej. Badania zmienności stężeń znaczników środowiskowych migrujących do systemu wodonośnego z „góry” i z „dołu” pozwoliły na wprowadzenie do dyskusji nowych wyników i weryfikację dotychczasowych koncepcji warunków krążenia wód w tej strukturze wodonośnej. Wiek wód podziemnych w poziomie K_2 kształtuje się w zakresie 4600–12 100 lat, w zależności od głębokości opróbowanej studni i jej położenia w granicach strukturalnych niecki. Skład izotopowy wód w tym poziomie jest najprawdopodobniej warunkowany procesami wymiany izotopowej, dyfuzji i napływem wód ze stref o utrudnionym przepływie. Wiek wód w poziomie K_1 zmienia się w zakresie ok. 300–2600 lat, w zależności od odległości od stref zasilania. Uzyskane rezultaty wskazują, że w obrębie badanego systemu wodonośnego występują zróżnicowane warunki krążenia w poziomach wodonośnych K_1 i K_2 . Pomiary stężeń CFC, SF_6 i gazów szlachetnych wnoszą istotne informacje, dotyczące systemu krążenia wód, w tym lokalizacji stref zasilania, nawet jako surowe dane – niezależnie od wykorzystania ich do określenia wieku wód.

Słowa kluczowe: niecka łódzka, datowanie izotopowe, gazy szlachetne, freony.

Abstract. There are different views on the hydrogeological conditions of the Łódź Basin, especially regarding the conditions of recharging this structure within the Łódź agglomeration area. Studies on the variability of concentrations of environmental tracers migrating to the aquifer from both the “top” and the “bottom” allowed introducing new results into the discussion and verification of the existing concepts of groundwater circulation conditions in this aquifer system. Residence time of groundwater in the K_2 aquifer is in the range of 4,600–12,100 years, depending on the depth of the tested well and its position within the structural limits of the basin. The isotopic composition of water in this aquifer is probably conditioned by the isotopic exchange, diffusion and inflow of groundwater from the low-permeability flow zones. The ages of groundwater in the K_1 aquifer vary between *ca.* 300 and 2,600 years depending on the distance from the recharge area. The obtained results indicate that there are various circulating conditions in the analyzed aquifers of the Upper and Lower Cretaceous. The measurements of concentrations of CFC, SF_6 and noble gases bring important information about the groundwater circulation system (including the location of recharge areas) even as raw data – regardless of their use to determine the ages of groundwater.

Key words: Łódź Basin, groundwater dating, noble gases, CFC.

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

² Zakład Wodociągów i Kanalizacji w Łodzi, ul. Wierzbowa 52, 90-133 Łódź; e-mail: estyrkowiec@zwik.lodz.pl.

³ Uniwersytet Łódzki, Wydział Nauk Geograficznych, ul. Narutowicza 88, 90-139 Łódź; e-mail: maciej.ziulkiewicz@geo.uni.lodz.pl.

⁴ Instytut Fizyki Jądrowej PAN, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków.

⁵ Instytut Nauk Geologicznych PAN, ul. Senacka 1, 31-002 Kraków; e-mail: j.najman@ingpan.krakow.pl.

WSTĘP

Niecka łódzka jest złożoną jednostką strukturalną, tworzącą zasobny zbiornik zwykłych wód podziemnych, który stanowi m.in. podstawowe źródło zaopatrzenia w wodę aglomeracji łódzkiej. W pracy skoncentrowano się na wybranym fragmencie niecki łódzkiej tworzącym tzw. małą nieckę łódzką (Kasjański i in., 1972), w obrębie której położona jest aglomeracja łódzka. Tam też zasadniczo koncentruje się pobór wód podziemnych. W kredowych poziomach wodonośnych niecki łódzkiej występuje inwersja mineralizacji wód podziemnych (Skłodowski, 1971). Badania radiowęglowe tych wód wykazały również istnienie inwersji wiekowej, tj. wody poziomu kredy dolnej (K_1) są młodsze od wód poziomu kredy górnej (K_2) (Ziułkiewicz, 2003; Rodzoch, Karwacka, 2015). Ziułkiewicz (2003) podaje, że wiek wód podziemnych poziomu K_1 wynosi ok. 400 lat, a poziomu K_2 – ok. 9800 lat. Rezultaty badań wieku wód podziemnych podawane przez Rodzocha i Karwacką (2015) wskazują natomiast, że wody w poziomie K_1 są wyraźnie starsze (ok. 2000 lat), a w strefie drenażu regionalnego osiągnęły wiek 3800 lat. W przedstawionych powyżej pracach występuje także odmienna interpretacja warunków zasilania poziomów kredy dolnej. Ziułkiewicz (2003) przyjmuje za Kasjańskim i in. (1972) oraz Bierkowską i in. (1990), że zasilanie poziomów K_1 odbywa się głównie w obrębie podkenozoicznych wychodni osadów piaszczystych kredy dolnej na wschodnim skrzydle niecki łódzkiej. Rodzoch i Pazio-Urbanowicz (2015) prezentują pogląd, że zasilanie poziomu dolnokredowego odbywa się również z nadległych poziomów K_2 , a także przez lateralny dopływ wód z poziomów górnopaleozoicznych kujawskiego odcinka parantyklinorium śródpolskiego i kredy węglanowej niecki łódzkiej. Biorąc pod uwagę powyższe rozbieżności, w latach 2017–2018 przeprowadzono serię badań znacznikowych w celu weryfikacji dotychczasowych danych odnośnie do warunków krążenia i wieku wód poziomów kredowych w wybranym fragmencie niecki łódzkiej. Wykonano oznaczenia stężeń gazów pochodzenia geogenicznego (He, Ne i Ar) i antropogenicznego (CFC-11, CFC-12 i SF_6) rozpuszczonych w wodzie podziemnej. Badane gazy przedostają się do ośrodka wodonośnego w odmienny sposób. Gazy występujące w atmosferze (Ne, Ar, CFC-11, CFC-12 i SF_6) są rozpuszczone w wodzie opadowej i wnikają do ośrodka wodonośnego wraz z infiltrującą wodą. Odmienna sytuacja ma miejsce w przypadku He, który jest mieszaniną izotopów ^3He i ^4He . Gazowy izotop helu ^4He powstaje w wyniku rozpadu niektórych pierwiastków promieniotwórczych. Gaz ten powstaje głównie w obrębie płaszcza i/lub skorupy ziemskiej. Może powstawać też bezpośrednio w matrycy skalnej ośrodka wodonośnego, zawierającej pierwiastki radioaktywne, co jest określane jako produkcja ^4He *in situ*. Jednak niezależnie od miejsca powstawania tego gazu, ^4He przedostaje się do ośrodka wodonośnego jedynie z głębszego podłoża i nie ma istotnych źródeł tego gazu na powierzchni terenu. Zawartość izotopu ^4He w gazowym helu jest bardzo wysoka. Stosunek $^3\text{He}/^4\text{He}$ zmienia się w zależności od typu środowiska geolo-

gicznego (Oxburgh i in., 1986) i może zmieniać się w czasie (Lupton, Evans, 2013), jednak w większości przypadków nie przekracza $1,0 \cdot 10^{-5}$. W powietrzu atmosferycznym stosunek $^3\text{He}/^4\text{He}$ wynosi $1,382 \pm 0,005 \cdot 10^{-6}$ (Mabry i in., 2013). Dlatego też pomiar całkowitego stężenia He z dobrym przybliżeniem oddaje ilość tego gazu migrującego z głębszego podłoża do ośrodka wodonośnego. W ramach badań wykonano również oznaczenia $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ oraz aktywności ^3H i ^{14}C .

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

Ze względu na budowę blokową i liczne strefy uskoko- we, które ograniczają przepływy wód podziemnych, warunki hydrogeologiczne niecki łódzkiej wykazują dużą zmienność przestrzenną. W analizowanym systemie wodonośnym występuje wyraźna strefowość hydrodynamiczna. Jest ona silniej zarysowana w osadach węglanowych kredy górnej, w obrębie których można wyróżnić stropową strefę przepływu, środkową strefę „magazynowania” i spągową strefę niewodonośną (Włazianiec, Iwan, 1962; Kasjański i in., 1972). Według Bierkowskiej i in. (1990) największe natężenie przepływu występuje w obrębie przystropowej (ok. 25 m) części osadów węglanowych. W osadach kredy dolnej strefowość ta zaznacza się mniej wyraźnie i dotyczy zróżnicowania natężenia przepływu między stropowymi i głębszymi partiami skał dolnokredowych (*ibidem*).

Zasilanie poziomów K_2 odbywa się głównie przez przesączanie z nadległych utworów kenozoicznych. Jest ono znacząco ograniczone ze względu na liczne występowanie skał trudnoprzepuszczalnych w stropie poziomu K_2 i w profilu osadów plejstocenu. Utrudnione zasilanie poziomu K_2 w rejonie jego podkenozoicznych wychodni potwierdził brak widocznego spadku zwierciadła wody w głównym poziomie wodonośnym kenozoiku w miarę pogłębiania się leja depresyjnego w latach 1950–1970, nawet w sytuacji, kiedy różnica ciśnień w wielu miejscach przekraczała 100 m słupa wody (Kasjański i in., 1972).

Według autorów niniejszej pracy, zasilanie poziomu K_1 odbywa się w głównej mierze w obrębie wychodni podkenozoicznych tego poziomu na wschodnim skrzydle niecki łódzkiej. Charakter niecki łódzkiej, jako struktury synklinalnej, sprawia, że strop poziomu K_1 występuje na różnych głębokościach – od ok. 10 m na wychodniach podkenozoicznych do ok. 970 m w osi synklinalnej. Taki typ budowy geologicznej i bardzo dobre parametry filtracyjne poziomów K_2 znacząco ułatwiają zasilanie tego poziomu.

Wody poziomów kredowych niecki łódzkiej są wodami infiltracyjnymi o zmiennej mineralizacji, lecz nieprzekraczającej $400 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Ziułkiewicz, 2003). Wody poziomu K_2 reprezentują typ hydrochemiczny $\text{HCO}_3\text{--Ca--Mg}$, $\text{HCO}_3\text{--Ca}$, rzadziej $\text{HCO}_3\text{--Ca--Na}$, o mineralizacji ok. $300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Mimo długotrwałej eksploatacji wód poziomu K_2 , nie stwierdzono istotnych zmian ich chemizmu (Skłodowski, 1971; Małecki i in., 2017). Wody poziomu K_1 reprezentują typ hydrochemiczny $\text{HCO}_3\text{--Ca}$ z pochodnymi $\text{HCO}_3\text{--Ca--Mg}$

lub $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$, w kilku przypadkach stwierdzono typ $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$. Mineralizacja tych wód zazwyczaj nie przekracza $300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Podobnie jak w przypadku wód poziomu K_1 , intensywna eksploatacja nie spowodowała zmiany ich chemizmu (*ibidem*). Skład chemiczny wód poziomów kredowych jest zbliżony.

METODY BADAŃ

Jako najbardziej reprezentatywne obiekty do przeprowadzenia badań znacznikowych wybrano eksploatowane w trybie ciągłym cztery studnie znajdujące się na terenach ujęć Stoki, Bronisin i Teofilów (tab. 1). Studnie te są zlokalizowane w różnych częściach rozpatrywanej struktury geologicznej i ujmują ośrodki wodonośne na różnych głębokościach i odmiennym wykształceniu geologicznym. Kluczowym kryterium doboru studni do badań był stan techniczny konstrukcji, a zwłaszcza brak oznak nieszczelności, mogących umożliwić mieszanie się wód z różnych warstw wodonośnych bezpośrednio w otworze studziennym, co może znacząco zniekształcać uzyskane wyniki badań i czego w niniejszej pracy udało się uniknąć. Próbkę pobrano tylko ze studni sprawnych technicznie, w których nie stwierdzono oddziaływania ani na zmiany układu dynamicznego, ani na skład chemiczny wody innych ujęć, podczas wieloletniej ich eksploatacji.

Pobór próbek przeprowadzono z wykorzystaniem systemu wykluczającego kontakt wody podziemnej z powietrzem atmosferycznym. Próbkę pobierano do zbiorników o pojemności $2,9 \text{ dm}^3$, skonstruowanych w sposób umożliwiający ekstrakcję gazów rozpuszczonych w wodzie z wykorzystaniem metody *head-space*. Do wykonania oznaczeń wykorzystano chromatograficzną metodę symultanicznego pomiaru stężeń CFC-11, CFC-12, SF_6 , He, Ne i Ar w wodach podziemnych. Pomiar wykonano w Instytucie Fizyki Jąd-

rowej PAN w Krakowie, przy wykorzystaniu układu pomiarowego składającego się z dwóch chromatografów i trzech torów pomiarowych z detektorami ECD i TCD. Szerszy opis metodyki opróbowania i techniki pomiarów stężeń gazów rozpuszczonych w wodzie podziemnej został przedstawiony przez Kotowskiego i Najman (2015) oraz Najman i Śliwkę (2016). Próbkę do oznaczeń $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ oraz aktywności ^3H i ^{14}C pobrano do polietylenowych pojemników (60 dm^3) i niezwłocznie dostarczono do laboratorium Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH w Krakowie, gdzie wykonano oznaczenia z wykorzystaniem spektrometru masowego Finnigan MAT 251. Aktywność ^3H była oznaczana techniką LSC po elektrolitycznym wzbogacaniu próbek. Pomiar przeprowadzono za pomocą spektrometru Tri-Carb Canberra LSC-2500 z użyciem scyntyлятора ciekłego UltimaGold.

OKREŚLENIE WIEKU WÓD PODZIEMNYCH – METODA HELOWA

Do obliczenia wieku wody na podstawie stężeń He wykorzystano następujące zależności (Torgersen, Ivey, 1985):

$$He_{exc} [cm^3 STP / g] = He - He_{eq} - He_{exa} \quad [1]$$

$$Wiek [lata] = He_{exc} \cdot nh\rho_f / (J_{He} + nh\rho_f \Delta P_{He}) \quad [2]$$

$$P_{He} [cm^3 STP g^{-1} \cdot rok^{-1}] = (\rho_r/n)(1,9 \cdot 10^{-13} C_U + 0,288 \cdot 10^{-13} C_{Th}) \quad [3]$$

gdzie:

He_{exc} – stężenie helu w badanej próbce pomniejszone o stężenie helu, wynikające z nadmiaru powietrza (He_{exa}) i o stężenie równowagowe z atmosferą (He_{eq}), czyli nadmiar helu wynikający z wieku wody;

n – współczynnik porowatości aktywnej, patrz tab. 2;

h – miąższość warstwy wodonośnej, patrz tab. 2;

Tabela 1

Charakterystyka opróbowanych studni

Characteristics of the wells

Studnia	Stratygrafia	Głęb. [m]	Strop warstwy wodonośnej [m p.p.t.]	Zwierciadło ustabilizowane [m p.p.t.]	Zafiltrowanie [m p.p.t.]	Litologia warstwy wodonośnej	Lokalizacja w obrębie niecki łódzkiej
Stoki 5z ¹⁾	K_1	362	282	177,6	285–306 ³⁾ 324–355 ³⁾	piaskowce średnio- i drobnoziarniste, przewarstwione mułowcami	północno-wschodnie skrzydło
Teofilów B-4	K_2	180	127	139,3	132–180 ⁴⁾	opoki – w stropowej części niespękane, głębiej szczelinowate i mikroporowate	część centralna
Bronisin 4z ²⁾	K_1	777	672	168,4	675–741 ³⁾	piaskowce i piaski średnio- i drobnoziarniste	wschodnia część centralnego odcinka
Bronisin 4a	K_2	320	114	178,9	125–320 ⁴⁾	wapienie, wapienie krzemieniste, w stropie bezwodne margle i margle ilaste	

¹⁾ studnia Stoki 5z jest zlokalizowana na drodze przepływu wód podziemnych od stref zasilania do głębszej części poziomu K_1 , który jest ujmowany przez studnię Bronisin 4z; ²⁾ w spągowej części studni Bronisin 4z występuje warstwa mułowców, która oddziela pakiety piaskowców/piasków w obrębie warstwy K_1 ; ³⁾ filtr szczelinowy; ⁴⁾ odcinek niezarurowany

¹⁾ Stoki 5z well is located on the groundwater flow path from the recharge areas to the deeper part of the K_1 aquifer, which is abstracted by the Bronisin 4z well; ²⁾ In the bottom part of the Bronisin 4z well, there is a layer of siltstones that separates the sandstone / sands packets within the K_1 layer; ³⁾ slotted screen; ⁴⁾ non-prepared section

J_{He} – strumień He (4He) dopływający do ośrodka wodonośnego, patrz: tab. 2;

ρ_f – gęstość wody, przyjęto $\rho_f = 1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;

Λ – frakcja He (4He) uwalniająca się z matrycy ośrodka wodonośnego, przyjęto wartość $\Lambda = 1$ wg Zuber (2007);

P_{He} – wytwarzanie He (4He) *in situ*, obliczono korzystając z zależności 3, patrz: tab. 2;

C_U – stężenie uranu, przyjęto wartość $C_U = 0,8$ ppm wg Plevy i Plevy (1992) oraz Soleckiego (1997);

C_{Th} – stężenie toru, przyjęto wartość $C_{Th} = 6$ ppm wg Plevy i Plevy (1992) oraz Soleckiego (1997);

ρ_r – gęstość matrycy skalnej ośrodka wodonośnego, przyjęto $2,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

OKREŚLENIE WIEKU WÓD PODZIEMNYCH – METODA RADIOWĘGLOWA

Do obliczenia wieku wody z wykorzystaniem modelu tłokowego przepływu na podstawie zawartości $\delta^{13}C_{DIC}$ i aktywności ^{14}C wykorzystano następującą zależność (ze zmodyfikowaną poprawką Pearsona).

$$\text{Wiek [tys. lat]} \cong 8268 \cdot \ln \left(\frac{\delta^{13}C_{DIC} - \delta^{13}C_{CaCO_3} \cdot \frac{^{14}C_o}{^{14}C}}{^{13}C_o - \delta^{13}C_{CaCO_3}} \right) \quad [4]$$

gdzie:

$^{14}C_o$ – początkowa ($t = 0$) aktywność $^{14}C = 100 \pm \text{pmC}$ (przyjęta jako 100% węgla współczesnego);

^{14}C – aktywność ^{14}C zmierzona w wodzie;

$\delta^{13}C_{DIC}$ – mierzona wartość dla całkowitego rozpuszczonego w wodzie węgla nieorganicznego;

$\delta^{13}C_{CaCO_3}$ – przyjęta wartość (‰) dla „martwego” (pozbawionego ^{14}C) węgla w skałach węglanowych podlegających rozpuszczaniu i wymianie izotopowej z fazą rozpuszczoną;

$\delta^{13}C_o$ – początkowa zawartość ^{13}C przyjęta wartość $-22 \pm 0,2\%$ wg Dulińskiego i in. (2018) dla CO_2 wytwarzanego w glebie, zmodyfikowana przez dyfuzyjny transport ku powierzchni i zwierciadłu wody.

CHLORO- I FLUOROPPOCHODNE WĘGLOWODORÓW ALIFATYCZNYCH I SZEŚCIOFLUOREK SIARKI

W przypadku CFC istotnym czynnikiem warunkującym zastosowanie tych gazów do obliczeń wieku wód podziemnych jest zjawisko mikrobiologicznej degradacji tych związków, która może zachodzić już na niewielkich głębokościach, szczególnie w środowisku redukcyjnym. W płytkich (6–26 m) ośrodkach wodonośnych w warunkach redukcyjnych CFC-11 i CFC-12 mogą ulegać prawie całkowitej degradacji (>95%) w wodach podziemnych starszych niż 10 lat (Horneman i in., 2008). Zauważalna jest różnica w szybkości rozkładu tych związków w środowiskach różnych typów, a CFC-11 jest zwykle rozkładany szybciej niż CFC-12 (Oster i in., 1996; Sebol i in., 2007). Proces degradacji CFC znacząco utrudnia zastosowanie tych związków do datowa-

nia, szczególnie, jeżeli nie jest znana szybkość ich degradacji. Dlatego też w tym przypadku gazy te nie były wykorzystane do określenia wieku wód podziemnych, natomiast są kolejnymi obok 3H substancjami, które mogą dostać się do ośrodka wodonośnego w istotnych stężeniach jedynie w wyniku infiltracji wód opadowych.

SF_6 jest gazem pochodzenia antropogenicznego, jednak jego źródła mogą być także naturalne (Harnisch, Eisenhauer, 1998; Koh i in., 2007). Niestety, nie jest możliwe odróżnienie geogenicznego SF_6 od antropogenicznego SF_6 i ustalenie ich wzajemnych relacji ilościowych, co istotnie ogranicza zastosowanie tego gazu do datowania wód podziemnych. Dlatego też, zakładając na badanym obszarze brak występowania geogenicznego źródła SF_6 , został on wykorzystany podobnie jak CFC, jako znacznik przedostający się do ośrodka wodonośnego głównie w wyniku infiltracji.

WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań oraz obliczony wiek wód podziemnych wraz z głównymi parametrami zastosowanymi do obliczeń przedstawiono w tabeli 2.

Obliczony metodą helową wiek wód charakteryzuje się dużą niepewnością wnikającą z niskich stężeń He i wykorzystania parametrów obliczeniowych, których wartości nie są dokładnie znane i/lub są obciążone znaczącą niepewnością wynikającą, m.in. z konieczności ich uśrednienia z uwagi na dużą zmienność przestrzenną. Jednak wpływ błędów oznaczenia n , C_U , C_{Th} na wyniki datowania jest znacznie mniejszy niż dla J_{He} , którego zmiana wartości o rząd wielkości powoduje ok. 10-krotne obniżenie/ podwyższenie wieku wód. Wartości J_{He} mogą się różnić o kilka rzędów wielkości w obrębie jednej jednostki strukturalnej, np. Morongo Basin $0,003\text{--}30 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ (Kulongoski i in., 2005). Wartość J_{He} zastosowaną do obliczeń wieku wód, wyznaczono w sposób pośredni, przez kalibrację wyników helowych na podstawie wyników radiowęglowych. W takim przypadku wyniki uzyskane metodą helową są istotnie zależne od wyników radiowęglowych. W przypadku metody radiowęglowej proces dyfuzji z przestrzeni mikrooporowych i wymiany izotopowej może prowadzić do trudnego do określenia zawyżenia obliczanego wieku wody podziemnej. Należy dodać, że wiek radiowęglowy obliczony przy pomocy formuły [4] dla często zakładanej wartości $\delta^{13}C_o = -25\%$ jest niższy o ok. 10–40% od obliczonych wartości. Z uwagi na metodykę oznaczeń radiowęglowych w przypadku studni Stoki 5z podany wiek ma charakter jedynie szacunkowy.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Skład izotopowy badanych wód podziemnych jest w większości przypadków typowy dla wód infiltracji współczesnej i holoceniowej w centralnej Polsce (d’Obyrn i in., 1997). Rezultaty NGT (Noble Gas Temperature) wskazują, że zasilanie poziomów K_1 i K_2 odbywało się w temperatu-

Tabela 2

Stężenia i aktywności oznaczonych składników wód podziemnych oraz główne parametry obliczeniowe, NGT i wiek wód podziemnych

Concentrations and activities of the tested groundwater components and the main calculation parameters, NGT and the age of groundwater

Studnia (poziom)	Data	He ^{exc} · 10 ⁻⁸ [cm ³ STP·g ⁻¹]	Ne · 10 ⁻⁷ [cm ³ STP·g ⁻¹]	Ar · 10 ⁻⁴ [cm ³ STP·g ⁻¹]	CFC-11 · 10 ⁻¹² [g·kg ⁻¹]	CFC-12 · 10 ⁻¹² [g·kg ⁻¹]	SF ₆ · 10 ⁻¹² [mol·dm ⁻³]	δ ¹⁸ O V-SMOW [‰]	δ ² H V-SMOW [‰]	³ H [T.U.]	δ ¹³ C _{DIC} V-PDB [‰]	¹⁴ C [pmC]	n ³ [%]	h [m]	J ₀ [cm ³ STP cm ⁻² ·rok ⁻¹]	P ₀ [cm ³ STP g ⁻¹ ·rok ⁻¹]	NGT [°]	Wiek He [lata]	Wiek ¹⁴ C [lata]
Stoki 5z (K ₁)	25.09.2012 ¹⁾	—	—	—	—	—	—	-10,34	-73,7	n.m.	-10,9	62,8 ± 1,6	—	—	—	—	—	—	320 ± 320
	26.03.2018	—	—	—	—	—	—	-10,32	-71,6	1,1 ± 0,3	-12,3	54,0 ± 1,7	20,2	—	—	—	—	—	—
	26.03.2018	—	—	—	—	—	—	-10,30	-70,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Teofilów B-4 (K ₂)	01.09.2000 ²⁾	—	—	—	—	—	—	-9,78	-69,7	0,0 ± 0,5	-11,9	14,1 ± 1,0	20,5	53	2,17 · 10 ⁻⁸	2,75 · 10 ⁻¹²	5,7 ± 0,9	4600 ± 800	12100 ± 850
	05.04.2017	10,48 ± 1,8	2,43 ± 0,11	4,36 ± 0,18	<0,6	<0,2	<0,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	26.03.2018	—	—	—	—	—	—	-9,84	-67,6	0,1 ± 0,3	-12,8	13,5 ± 1,3	—	—	—	—	—	—	—
Broniszin 4z (K ₁)	26.03.2018	—	—	—	—	—	—	-9,88	-67,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	01.06.1974	—	—	—	—	—	—	-9,69	n.m.	2,0 ± 3	n.m.	n.m.	—	—	—	—	—	—	—
	05.04.2017	2,01 ± 1,5	2,13 ± 0,10	4,09 ± 0,17	31,0 ± 2,2	11,8 ± 1,3	0,8 ± 0,15	-9,81	-68,7	0,2 ± 0,3	12,6	41,5 ± 1,6	20,2	70	2,17 · 10 ⁻⁸	2,75 · 10 ⁻¹²	7,1 ± 0,9	1100 ± 850	2650 ± 400
	26.03.2018	—	—	—	—	—	—	-9,83	-69,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Broniszin 4a (K ₂)	26.03.2018	—	—	—	—	—	—	-9,79	-68,3	0,6 ± 0,3	-13,4	29,51 ± 1,4	20,5	—	—	—	—	—	—
	26.03.2018	—	—	—	—	—	—	-9,77	-68,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

¹⁾ dane wg Rodzocha i Karwackiej (2015); ²⁾ dane wg Ziulkiewicza (2003); ³⁾ wartości średnie zakresów: 18,2–22,2% (poziom K₁) i 15–26% (poziom K₂) wg Kasjańskiego i in. (1972) ⁴⁾ after Rodzoch and Karwacka (2015); ⁵⁾ after Ziulkiewicz (2003); ⁶⁾ average values for the ranges: 18,2–2,2% (K₁ aquifer) and 15–26% (K₂ aquifer) after Kasjański et al. (1972)

rach charakterystycznych dla klimatu współczesnego. Występująca różnica temperatur jest niewielka, a istotny wpływ na wartość NGT mogą mieć fluktuacje stężeń Ne i Ar, które mieszczą się w zakresie niepewności pomiaru lub nieznacznie ją przekraczają. Dlatego też, chociaż nieco niższa temperatura zasilania poziomów K₂ może wskazywać na domieszkę wód starszych i/lub zasilanie w nieco chłodniejszych warunkach od obecnych, wyniki te są obarczone trudną do oszacowania niepewnością. Dla studni Stoki 5z występuje wyraźne przesunięcie w kierunku lżejszego składu izotopowego, co może wskazywać na zasilanie (przynajmniej częściowo) w okresie znacznie chłodniejszym od współczesnego (tzw. małej epoki lodowcowej) lub domieszkę wód starszych zasilanych w chłodniejszym okresie klimatycznym, pochodzących najprawdopodobniej z innej części systemu krążenia.

W świetle przeprowadzonych badań wydaje się prawdopodobne, że obecny skład izotopowy i bardzo niskie stężenia gazów pochodzenia antropogenicznego w wodach poziomu K₂ mogą być w istotnym stopniu związane z wymuszonym intensywną eksploatacją dopływem wód ze stref o utrudnionym przepływie tworzących tzw. strefę „magazynowania”. Zjawisko to najprawdopodobniej jest związane z wymianą dyfuzyjną między wodą przepływającą w szczelinach a wodą stagnacyjną w mikroporach skalnych (Małozzewski, Zuber, 1991). Poziom K₂ jest ośrodkiem wodonośnym o wyraźnej podwójnej porowatości. W jego obrębie występują m.in. opoki, które cechują się dużą mikroporowatością, niekiedy > 60% (Kasjański i in., 1972). Z uwagi na liczne występowanie węglanów w matrycy skalnej tego poziomu, możliwe jest także występowanie wymiany izotopowej między jonami HCO₃⁻ i minerałami węglanowymi.

Obecność na dużych głębokościach znaczników pochodzenia antropogenicznego (CFC i SF₆) oraz bardzo niskie stężenia He wskazują na krótki czas przebywania wód w poziomie K₁ i szybki przepływ wód podziemnych w obrębie tego poziomu. Potwierdza to sugestię zawarte w pracy Ziulkiewicza (2003), który wskazuje, że czas przepływu wód w poziomie K₁ na dystansie 10,5 km (dzielącym w linii prostej strefę zasilania i ujęcie Teofilów) mieści się, w zależności od przyjętych założeń, w przedziale między 350 a 760 lat.

WNIOSKI

Obliczone wieki wód podziemnych, z wykorzystaniem zarówno He, jak i ¹⁴C są w znacznym stopniu zależne od przyjętych parametrów obliczeniowych, dlatego należy je traktować jako orientacyjny, prawdopodobny zakres czasu przebywania wód

w badanych poziomach wodonośnych. Jednak, niezależnie od obliczonych wieków wód, między poziomami K_1 i K_2 zaznaczają się wyraźne różnice stężeń badanych znaczników (He, CFC, SF_6 i 3H). Według autorów wynikają one z odmiennych warunków krążenia i czasu przebywania wód w ośrodku wodonośnym i wskazują na zróżnicowanie warunków zasilania tych poziomów. W świetle nowych badań przesiąkanie wód z poziomu K_2 do poziomu K_1 jest bardzo mało prawdopodobne. Biorąc pod uwagę uwarunkowania hydrodynamiczne, można stwierdzić, że na badanym obszarze nie ma możliwości znaczącego mieszania się wód między poziomami K_1 i K_2 . Możliwość zasilania poziomu K_1 przez dopływy lateralne wód z poziomów górnojurajskich jest trudna do określenia. Wydaje się mało prawdopodobne, aby tą drogą dopływały w dużych ilościach wody znacząco „starsze”, co w szczególności wykluczają stężenia badanych gazów. Oczywiście trudno jest uznawać wyniki uzyskane dla czterech studni za reprezentatywne dla warunków panujących w całej niecce łódzkiej, jednak uzyskane rezultaty w dosyć jednoznaczny sposób wskazują, że zasilanie poziomu K_1 odbywa się w głównej mierze w obrębie wychodni podkenozoicznych skał dolnokredowych.

Podziękowania. Autorzy składają podziękowania prof. Andrzejowi Sadurskiemu i dr. hab. Dariuszowi Dobrzyńskiemu za przeprowadzenie wnikliwych recenzji ich artykułu, które znacząco przyczyniły się do jego ulepszenia.

LITERATURA

- BIERKOWSKA M., FILAS T., SZADKOWSKA M., BŁASZCZYK J., 1990 – Regionalna dokumentacja hydrogeologiczna (I etap prac) wraz z projektem badań modelowych na ustalenie zasobów wód podziemnych niecki łódzkiej (II etap prac). POLGEOL Warszawa, Zakład w Łodzi, Łódź [mat. niepubl.].
- DULIŃSKI M., RÓŻAŃSKI K., GORCZYCA Z., 2018 – Badania izotopowe wód podziemnych rejonu Łodzi wraz z omówieniem wyników. Tow. Bad. Przem. Środ. GEOSFERA [mat. niepubl.].
- HARNISCH J., EISENHAEUER A., 1998 – Natural CF_4 and SF_6 on Earth. *Geophys. Res. Lett.*, **25**: 2401–2404.
- HORNEMAN A., STUTE M., SCHLOSSER P., SMETHIE W., SANTELLA N., HO D.T., MAILLOUX B., GORMAN E., ZHENG Y., van GEEN A., 2008 – Degradation rates of CFC-11, CFC-12 and CFC-113 in anoxic shallow aquifers of Arahazar, Bangladesh. *J. Contam. Hydrol.*, **97**: 27–41.
- KASJAŃSKI F., MIKUŁA E., BIERKOWSKA M., FILAS T., 1972 – Wykorzystanie wód podziemnych w łódzkim systemie wodnym. Przed. Geol. w Łodzi [mat. niepubl.].
- KOH D.C., PLUMMER L.N., BUSENBERG E., KIM Y., 2007 – Evidence for terrigenous SF_6 in groundwater from basaltic aquifers, Jeju Island, Korea: implications for groundwater dating. *J. Hydrol.*, **339**: 93–104.
- KOTOWSKI T., NAJMAN J., 2015 – Results of the determination of He in Cenozoic aquifers using the GC method. *Groundwater*, **53**: 47–55.
- KULONGOSKI J.T., HILTON D.R., IZBICKI J.A., 2005 – Source and movement of helium in the eastern Morongo groundwater Basin: the influence of regional tectonics on crustal and mantle helium fluxes. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **69**: 3857–3872.
- LUPTON J., EVANS L., 2013 – Changes in the atmospheric helium isotope ratio over the past 40 years. *Geophys. Res. Lett.*, **40**, 23: 6271–6275.
- MABRY J., LAN T., BURNARD P., MARTY B., 2013 – High-precision helium isotope measurements in air. *J. Anal. At. Spectrom.*, **28**, 12: 1903–1910.
- MAŁECKI J., POROWSKA D., STYRKOWIEC E., ZIUŁKIEWICZ M., 2017 – Stan chemiczny wód podziemnych aglomeracji łódzkiej. *Prz. Geol.*, **65**, 11: 1329–1333.
- MAŁOSZEWSKI P., ZUBER A., 1991 – Influence of matrix diffusion and exchange reactions on radiocarbon ages in fissured carbonate rocks. *Water Resour. Res.*, **27**, 8: 1937–1945.
- NAJMAN J., ŚLIWKA I., 2016 – The cryogenic enrichment system in chromatographic analysis of noble gases in groundwater. *Acta Phys. Pol. A*, **130**: 737–742.
- d’OBYRN K., GRABCZAK J., ZUBER A., 1997 – Mapy składow izotopowych infiltracji holocenijskiej na obszarze Polski. W: VIII Sympozjum „Współczesne problemy hydrogeologii” (red. J. Górski, E. Liszkowska). Kiekrz, 4–6.09. 1997 r.: 331–333. WIND, Wrocław.
- OSTER H., SONNTAG C., MÜNICH K.O., 1996 – Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. *Water Resour. Res.*, **37**: 2989–3001.
- OXBURGH E.R., O’NIONS R.K., HILL R.I., 1986 – Helium isotopes in sedimentary basins. *Nature*, **324**, 18: 632–635.
- PLEWA M., PLEWA S., 1992 – Petrofizyka. Wydaw. Geol., Warszawa.
- RODZOCH A., KARWACKA K., 2015 – Inwersja hydrochemiczna i wiekowa wód podziemnych na obszarze GZWP nr 401 (Zbiornik Niecka Łódzka). *Prz. Geol.*, **63**, 10: 1033–1036.
- RODZOCH A., PAZIO-URBANOWICZ K., 2015 – Zasilanie i drenaż wód podziemnych GZWP nr 401 (Zbiornik Niecka Łódzka) w świetle badań modelowych. *Prz. Geol.*, **63**, 10: 1037–1041.
- SEBOL L.A., ROBERTSON W.D., BUSENBERG E., PLUMMER L.N., RYAN M.C., SCHIFF S.L., 2007 – Evidence of CFC degradation in groundwater under pyrite-oxidizing conditions. *J. Hydrol.*, **347**: 1–12.
- SKŁODOWSKI Z., 1971 – Zależność zmian depresji i składu chemicznego wód z utworów kredowych w rejonie m. Łodzi od ich eksploatacji. Inst. Geol., Zakł. Hydrogeol., Warszawa [mat. niepubl.].
- SOLECKI A.T., 1997 – Radioaktywność środowiska geologicznego. *Acta. Univ. Wratisl. Pr. Geol.-Miner.*, 1937: 1–69.
- TORGERSEN T., IVEY G.N., 1985 – Helium accumulation in groundwaters II: A model for the crustal 4He degassing flux. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **49**, 2425–2452.
- WLAZIANIEC Z., IWAN I., 1962 – Koncepcja zaopatrzenia w wodę miast Łódzkiego Okręgu Przemysłowego, cz. I/II, Studium hydrogeologiczne. Biuro Projektów Budownictwa Komunalnego, Łódź [mat. niepubl.].
- ZIUŁKIEWICZ M., 2003 – Pionowa strefowość hydrochemiczna wód podziemnych na obszarze aglomeracji łódzkiej. *Acta Geogr. Lodz.*, **85**, Łódź. Tow. Nauk., Łódź.
- 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.

SUMMARY

The Łódź Basin is a complex hydrogeological unit and a rich reservoir of fresh waters, which is, among others the primary source of water supply for the Łódź agglomeration. The work focused on a selected NE part of the Łódź Basin named by Kasjański *et al.* (1972) the Łódź Small Basin, within which the Łódź agglomeration is located. In the aquifer system of the Łódź Basin there is an age inversion, *i.e.* the Lower Cretaceous groundwater (K_1) is younger than the Upper Cretaceous groundwater (K_2) (Ziulkiewicz, 2003; Rodzoch, Karwacka, 2015). Due to discrepancies in the identification of recharge conditions for the Cretaceous aquifers (Ziulkiewicz, 2003; Rodzoch, Karwacka, 2015), a series of marker tests was carried out in 2017–2018 to verify the current data on groundwater recharge and age of groundwater in Cretaceous formations. Determined were the concentrations of geogenic (He, Ne and Ar) and anthropogenic (CFC-11, CFC-12 and SF_6) gases dissolved in groundwater. The most representative objects for the tracer tests are four wells operated on a continuous basis located within the groundwater intakes of the Municipal Water and Wastewater Company of Łódź: Stoki, Bronisin and Teofilów (Table 1). These wells are located in different parts of the geological structure and extract groundwater from different kinds of aquifers at different depths. The selected wells are in good technical conditions, *i.e.* there is no sign of damage of pipes and leaks, which may allow mixing of water from different aquifers directly in the well hole. Sampling was carried out using a system excluding groundwater contact with atmospheric air. Samples were taken to 2.9 dm³ vessels, constructed in a way that allows extraction of gases dissolved in water using the head-space method. The chromatographic method of simultaneous measurement of CFC-11, CFC-12, SF_6 , He, Ne and Ar concentrations in groundwater was used for the determination. The measurements were carried out at the Institute of Nuclear Physics of the Polish Academy of Sciences in Kraków, using a measuring system consisting of

two chromatographs and three measuring paths with ECD and TCD detectors. The isotope composition of the investigated groundwater is in most cases typical of modern and Holocene infiltration waters in central Poland (d'Obyrn *et al.*, 1997). The results of the *Noble Gas Temperature* indicate that the K_1 and K_2 aquifers were recharged at temperatures characteristic of the modern climate. In the light of the conducted research, it seems likely that the current isotope composition and very low concentrations of gases of anthropogenic origin in the K_2 aquifer groundwater may be significantly related to forced intensive exploitation of groundwater inflow from zones with impaired flow forming the so-called "storage zone". The presence of tracers of anthropogenic origin at high depths (CFC and SF_6) and very low He concentrations indicate a short residence time of groundwater in the K_1 aquifer and a rapid flow of groundwater within this aquifer. This confirms the suggestions contained in the paper of Ziulkiewicz (2003). The calculated ages of groundwater, using both He and ¹⁴C, are largely dependent on the used calculation parameters, which is why they should be treated as an approximate, probable time range for groundwater stay at the aquifers studied. However, regardless of the calculated groundwater ages, between the K_1 and K_2 aquifers there are marked differences in the concentrations of the tested tracers (He, CFCs, SF_6 and ³H). From new research emerges that water infiltration from the K_2 aquifer to the K_1 aquifer is very unlikely. Taking into account hydrodynamic conditions, it can be stated that there is no possibility of significant mixing of waters between the K_1 and K_2 aquifers in the study area. Obviously, it is difficult to consider the results obtained for four wells as representative of the conditions prevailing throughout the Łódź Basin, but the results quite clearly indicate that the recharge of the K_1 aquifer takes place mainly within the under the Cenozoic outcropping bedrock of the Lower Cretaceous rocks.

