

MOŻLIWOŚCI I OGRANICZENIA ZASTOSOWANIA SF₆ DO OCENY CZASU PRZEBYWANIA WÓD W OŚRODKACH WĘGLANOWYCH NA PRZYKŁADZIE GZWP GLIWICE

ADVANTAGES AND CONSTRAINTS OF GROUNDWATER DATING USING SF₆ IN CARBONATE AQUIFERS ON THE EXAMPLE OF MGWB GLIWICE

SABINA JAKÓBCZYK-KARPIERZ¹, ANDRZEJ KOWALCZYK¹

Abstrakt. W modelowaniu przepływu wód podziemnych jednym z istotnych zadań jest weryfikacja modelu na podstawie kompletnego rozpoznania systemu krążenia wód. Elementem tego rozpoznania może być datowanie wód podziemnych za pomocą, np. znaczników środowiskowych występujących w atmosferze. Jednym z nich jest sześćiofluorek siarki SF₆. W pracy przedstawiono wstępne wyniki zastosowania tego znacznika do rozpoznania systemu krążenia wód podziemnych na przykładzie węglanowego kompleksu wodonośnego serii węglanowej triasu GZWP Gliwice. Jest to złożony system hydrogeologiczny o potrójnej porowatości i skomplikowanych drogach przepływu wód. Badania wykonano na podstawie jednorazowego opróbowania wód podziemnych i powierzchniowych w 2010 r. Badania wykazały zróżnicowane, ale na ogół wysokie zawartości znacznika w wodach podziemnych, jak również w próbkach wody powierzchniowej, w zakresie od 0,29 do 6,17 fmoL⁻¹. Do określenia pozornego wieku wód wykorzystano wybrane modele matematyczne *lumped parameter*, z których, jako najbardziej adekwatny do zastosowania w badanym środowisku wybrano model dyspersyjny. Obliczone pozorne czasy przebywania znacznika w wodach podziemnych są niskie i w zdecydowanej większości mieszczą się w przedziale 5–30 lat, co świadczy o krótkim czasie przebywania wód w systemie wodonośnym.

Słowa kluczowe: znaczniki środowiskowe, SF₆, modele *lumped parameter*, GZWP Gliwice.

Abstract. One of the most important issues in groundwater modelling is a validation process based on a comprehensive study of groundwater flow system. Groundwater dating, using environmental tracers like SF₆, is a valuable tool for model verification. The paper describes preliminary results of SF₆ application in the recognition of the MGWB Gliwice groundwater system. The aquifer represents a highly complex, triple-porosity hydrogeological system. The research, based on groundwater and surface water sampling carried out in 2010, revealed a generally high concentration of sulphur hexafluoride in water, ranging from 0.29 to 6.17 fmoL⁻¹. In order to assess apparent groundwater age, selected lumped parameter models were applied, with a dispersion model chosen to fit best to the aquifer under investigation. The calculated residence time of tracer in the groundwater system is notably low and ranges generally from 5 to about 35 years, which suggests relatively short groundwater residence time in the aquifer.

Key words: environmental tracers, SF₆, lumped parameter models, MGB Gliwice.

WSTĘP

Sześćiofluorek siarki (SF₆) to coraz częściej stosowany w hydrogeologii znacznik środowiskowy umożliwiający ocenę czasu przebywania wód w systemie wodonośnym. Jest to bezbarwny, bezwonny i nietoksyczny gaz o silnych właściwościach elektroizolacyjnych, stosowany jako gaz izolu-

jący w transformatorach i wyłącznikach wysokiego napięcia oraz w przemyśle hutniczym (Maiss, Brenninkmeijer, 1998). Produkcja SF₆ na skalę przemysłową rozpoczęła się w 1953 r. i od tego momentu jego zawartość w atmosferze systematycznie rośnie (fig. 1), co stwarza potencjalne możliwości

¹ Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, ul. Będzińska 60, Sosnowiec; e-mail: sabina.jakobczyk@us.edu.pl, andrzej.kowalczyk@us.edu.pl

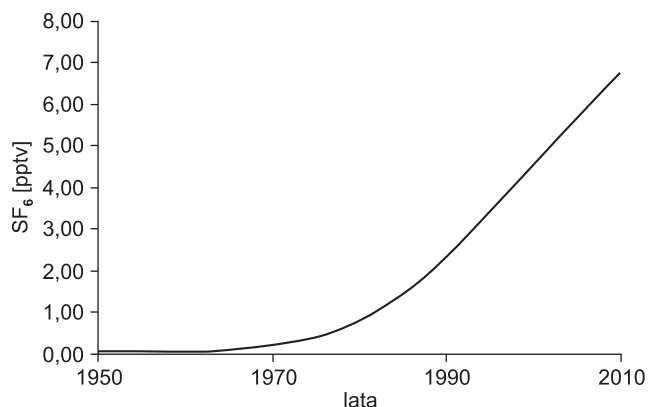


Fig. 1. Historyczny zapis zawartości SF₆ w powietrzu atmosferycznym półkuli północnej (water.usgs.gov/lab)

Historical atmospheric mixing ratio of SF₆ for the northern hemisphere (water.usgs.gov/lab)

datowania najmłodszych wód podziemnych, młodszych niż 50 lat. Zaletami tej metody datowania jest stosunkowo nieskomplikowana procedura opróbowania wód oraz laboratoryjnego oznaczenia SF₆, jego relatywnie wysoka odporność na biodegradację, a także znikoma podatność na procesy sorpcyjne (Busenberg, Plummer, 2000).

W 2010 roku podjęto próbę określenia czasu przebywania wód w szczelinowo-krasowo-porowym zbiorniku GZWP 330

Gliwice przy użyciu znaczników środowiskowych, m.in. sześćciofluorku siarki SF₆. Poprzednie badania znacznikowe wód podziemnych w tym rejonie ograniczały się do interpretacji zawartości trytu, a określony tą metodą średni czas przebywania wód nie przekraczał 56 lat (Włostowski i in., 2005). Z tego względu zdecydowano się na zastosowanie znacznika środowiskowego SF₆, uważanego za bardziej dokładny przy ocenie czasu przebywania młodych wód. Dotychczas w Polsce SF₆ stosowany był do datowania wód podziemnych bardzo rzadko (Kania i in., 2005). Specyficzny charakter ośrodka hydrogeologicznego GZWP Gliwice, charakteryzującego się potrójną porowatością oraz skomplikowaną budową geologiczno-strukturalną warunkującą drogi krążenia wód, jak również lokalizacja zbiornika na obszarze intensywnej antropopresji wymagają poszukiwania i stosowania komplementarnych metod badań do pełniejszego poznania tego systemu wodonośnego.

Celem niniejszej pracy jest prezentacja wyników oznaczeń SF₆ w wodach podziemnych w triasowym GZWP Gliwice, a także próba ukazania możliwości interpretacji wyników oznaczeń SF₆ na potrzeby określenia czasu przebywania wód w zbiorniku o skomplikowanych drogach krążenia wód. Ponadto praca ma ukazać na ile wyniki te mogą być przydatne do pełniejszego poznania modelu koncepcyjnego systemu wodonośnego GZWP Gliwice. Wskazano również na uwarunkowania i ograniczenia metodyczne, jakie wiążą się z właściwym zinterpretowaniem uzyskanych wyników.

CHARAKTERYSTYKA HYDROGEOLOGICZNA OBSZARU BADAŃ

Główny zbiornik wód podziemnych nr 330 Gliwice został wyodrębniony w węglanowych utworach triasu dolnego (ret) i środkowego (wapień muszlowy), spoczywających na klastycznych utworach dolnych ogniwi triasu (pstry piaskowiec dolny i środkowy). Skałami wodonośnymi są zróżnicowane fałdalnie wapienie, dolomity i margle, silnie spękane i pocięte licznymi uskokami. Obejmuje on zatem dwa poziomy wodonośne retu i wapienia muszlowego, które ze względu na podobieństwo litologiczne oraz lokalną łączność hydrauliczną traktowane są łącznie, jako kompleks wodonośny serii węglanowej triasu o miąższości od kilku do około 200 m (Rózkowski i in., 1997). Kompleks ten pod względem hydraulicznym jest odkryty na przeważającej części obszaru.

Jedynie w zachodniej i południowej części obszaru utwory triasu występują pod przykryciem izolujących osadów miocenu, które osiągają maksymalną miąższość 270 m. Osady czwartorzędowe występują na przeważającej części zbiornika. Ich miąższość waha się od 0 do 60 m. Są one wykształcone jako gliny, piaski, żwiry, mułki i ropy. Z warstwami piaszczysto-żwirowymi są związane poziomy wodonośne, które nie mają ciągłego rozprzestrzenienia. Szczegółowy opis warunków hydrogeologicznych zbiornika GZWP Gliwice można znaleźć we wcześniejszych publikacjach (Rózkowski i in., 1997; Kowalczyk, 2003; Sitek, Kowalczyk, 2011; Jakóbczyk, Kowalczyk, 2011).

METODYKA BADAŃ

Badania zawartości sześćciofluorku siarki w wodach podziemnych GZWP Gliwice przeprowadzono jednorazowo, jesienią 2010 roku. Opróbowaniu poddano wody z 9 studni eksploatacyjnych oraz jednego otworu obserwacyjnego,

a także wody Potoku Pniowieckiego w Tarnowskich Górach (fig. 2). Pobór próbek przeprowadzono zgodnie z metodyką opracowaną przez Zakład Fizyki Ekosystemów w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie (Mochalski, Śliwka,

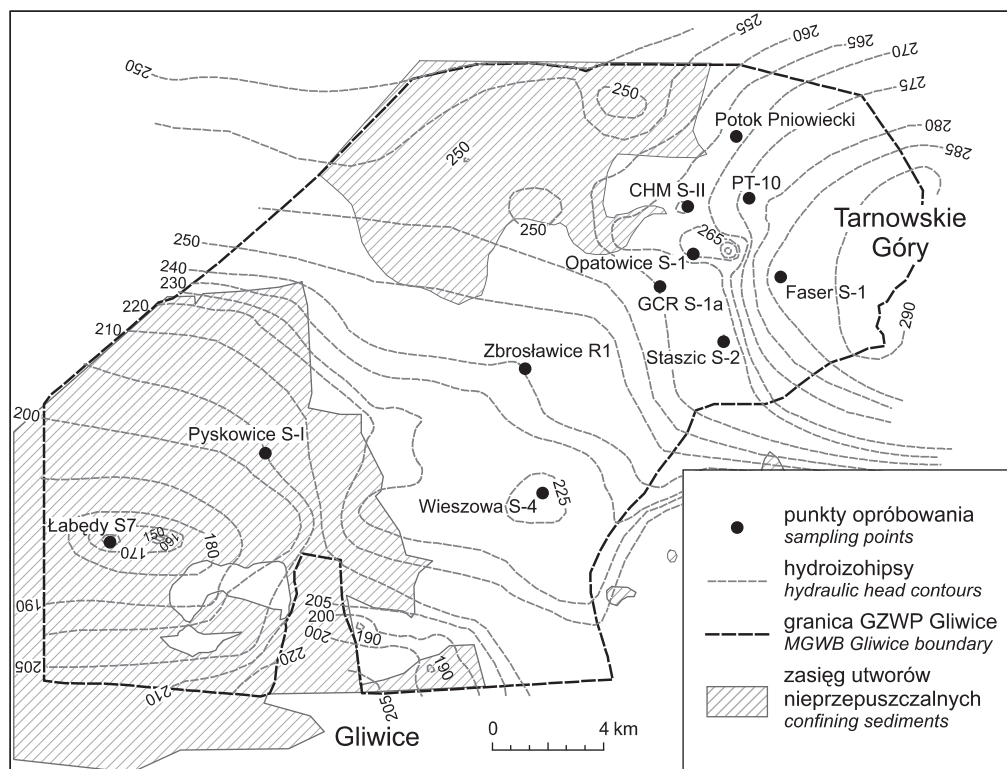


Fig. 2. Lokalizacja punktów poboru próbek wody do badań znacznikowych na tle GZWP Gliwice

Location of groundwater and surface water sampling for tracer experiment in the MGWB Gliwice

2008), która umożliwia całkowite odizolowanie wód od atmosfery w trakcie opróbowania. Próbkę wód została pobrana do specjalnych stalowych pojemników-pułapek o pojemności 2900 cm³, po ustabilizowaniu parametrów fizykochemicznych wody, a w szczególności zawartości rozpuszczonego tlenu. Oznaczenia zawartości SF₆ zostały przeprowadzone w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem detektora wychwytu

elektronów. Jednocześnie w pobranych próbkach wody oznaczono zawartości gazów szlachetnych, Ar i Ne, w celu oszacowania temperatury zasilania wód podziemnych oraz określenia zawartości tzw. powietrza nadmiarowego (ang. *excess air*). Zawartości SF₆ w badanych wodach, po odpowiednich przeliczeniach, zostały wykorzystane do obliczeń czasu przebywania znacznika w systemie wodonośnym przy użyciu programu FlowPC (Małoszewski, Zuber, 2002).

CZAS PRZEBYWANIA WÓD NA PODSTAWIE SF₆

Datowanie wód na podstawie oznaczonych w laboratorium zawartości SF₆ w wodach wymaga przeliczenia tych wartości do stężeń występujących w powietrzu strefy aeracji w chwili zasilania poziomu wodonośnego, a więc w określonych warunkach położenia punktu nad poziomem morza oraz temperatury, nazywanej temperaturą zasilania. Następnie obliczone stężenia skorygowano, biorąc pod uwagę zawartość powietrza nadmiarowego w środowisku wód podziemnych (Busenberg, Plummer, 2000), którego skład gazowy z założenia jest taki sam, jak powietrza atmosferycznego (Wilson, McNeill, 1997). Zawartość powietrza nadmiarowe-

go jest szacowana w procedurze obliczania temperatury zasilania wód podziemnych. Temperaturę zasilania oszacowano na podstawie zawartości gazów szlachetnych Ar i Ne w badanych próbkach wody. Obliczenia wykonano, korzystając z zależności rozpuszczalności gazów szlachetnych w wodzie, biorąc do tego celu dane dostępne w literaturze (Benson, Krause, 1976). Wyniki oznaczenia zawartości SF₆, Ar, Ne, a także obliczeń temperatury zasilania i powietrza nadmiarowego przedstawiono w tabeli 1.

Wyniki obliczeń teoretycznych stężeń SF₆ w powietrzu porównano ze stężeniem faktycznym, jakie występowało

Tabela 1

Stężenia SF₆, Ar i Ne w badanych wodach, wyniki obliczeń temperatury zasilania wód oraz zawartości powietrza nadmiarowego

SF₆, Ar and Ne concentrations, calculated recharge temperature and excess air in the water

Nazwa punktu	SF ₆ [fmolL ⁻¹]	Ne · 10 ⁷ [cm ³ _{STP} cm ⁻³]	Ar · 10 ⁴ [cm ³ _{STP} cm ⁻³]	Temperatura zasilania [°C]	Zawartość powietrza nadmiarowego [cm ³ dm ⁻³]
Pyskowice S-1	1,08	2,61	4,58	4,9	3,7
GCR S-1a	2,00	3,05	4,49	8,5	6,5
Opatowice	1,98	2,43	4,21	7,9	3,1
Staszic studnia S-3	3,08	2,37	4,41	4,3	2,4
Faser S-1	6,17	2,49	4,23	8,0	3,4
Gliwice Łabędy S-7	0,29	3,03	5,10	1,7	5,6
Zakłady Chemiczne PT-10	1,06	2,42	4,2	8,0	3,1
ZGKiM Zbrostawice R-1	3,79	2,76	4,43	7,2	4,8
CHM S-II	2,45	2,55	4,34	7,3	3,7
Zabrze Wieszowa S-4	1,21	3,39	4,69	7,9	8,4
Potok Pniowiecki	2,52	1,90	3,12	20,6	1,1

w powietrzu atmosferycznym w przeszłości. Najbliższy punkt pomiarowy stężenia SF₆ w atmosferze jest zlokalizowany w Krakowie (Śliwka i in., 2010), dla którego opublikowane dane obejmują lata 2000–2008. Dłuższy ciąg pomiarów SF₆ w atmosferze półkuli północnej uzyskano ze strony USGS (<http://water.usgs.gov/lab>). Dane te zostały zmodyfikowane na podstawie pomiarów ze stacji Mace Head w Irlandii (<http://agage.eas.gatech.edu/data.htm>), gdzie stężenia są zbliżone do stężenia mierzonych w Krakowie.

Obliczone wartości temperatury zasilania w większości przypadków oscylują wokół średniej rocznej temperatury powietrza w obszarze badań, wynoszącej w okresie ostatnich kilkudziesięciu lat 7–8°C. Wyraźnie poniżej temperatury średniej układają się temperatury obliczone dla wód pobranych ze studni S-7 (ujęcie Gliwice-Łabędy), studni Staszic w Tarnowskich Górach oraz S-1 w Pyskowicach. Jedną z prawdopodobnych przyczyn takiej różnicy może być skład powietrza nadmiarowego inny niż skład powietrza atmosferycznego (Wilson, McNeill, 1997).

Skorygowane zawartości SF₆ w atmosferze zostały wykorzystane do obliczenia pozornego wieku wód podziemnych metodą *lumped parameter models*. Wiek pozorny odnosi się do wieku wód obliczonego za pomocą znaczników przy wykorzystaniu wybranych modeli matematycznych (Zuber, 2007). Należy pamiętać, że wiek pozorny wód nie jest równy średniemu wiekowi wszystkich dróg przepływu wody składających się na pobraną próbkę, dla której oznaczono zawartość znacznika. Wynika to z faktu, że stężenia znacznika nie są funkcją liniową wieku wody (Cook, Böhlke, 2000). Modele *lumped parameter* są rozwijane i wyko-

rzystywane w hydrogeologii od lat 50 XX w. (Eriksson, 1958; Małozzewski, Zuber, 1982; Małozzewski i in., 1983; Zuber, 1986). Jednym z podstawowych założeń modeli tego typu jest traktowanie zbiornika wód podziemnych jako tzw. „czarnej skrzynki”, bez rozpatrywania szczegółów dotyczących właściwości hydrogeologicznych. Ich matematycznym rozwiązaniem jest całka spłotu:

$$C(t) = \int_0^{00} C_{in}(t-t')g(t')\exp(-\lambda t')dt'$$

gdzie:

- $C(t)$ – stężenie znacznika na wyjściu w dowolnym czasie t ,
- C_{in} – stężenie składnika na wejściu (funkcja wejścia),
- $t-t'$ – czas przejścia znacznika przez system,
- t' – czas wejścia znacznika do systemu,
- $g(t')$ – funkcja rozkładu czasu przejścia znacznika,
- λ – stała rozkładu znacznika radioaktywnego.

W przypadku znaczników nieradioaktywnych (takich jak np. SF₆) ostatni człon wyrażenia jest pomijany. Funkcja rozkładu czasu przejścia znacznika przez system różni się dla każdego modelu mieszania się wód w systemie (Zuber, 2007). W niniejszej pracy wykonano obliczenia czasu przebywania znacznika dla następujących modeli: model tłokowy (PFM), model eksponencjalny (EM), model dyspersyjny (DM) oraz model eksponencjalno-tłokowy (EPM). Podstawową zmienną dopasowującą wynik modelu do wartości obserwowanych jest czas przebywania znacznika w wodach ($t-t'$).

WYNIKI OBLICZEŃ

W tabeli 2 zestawiono obliczone wartości czasu przebywania znacznika w zbiorniku uzyskane dla przyjętych modeli obliczeniowych, a także wartości liczbowe dodatkowych zmiennych wykorzystanych w obliczeniach.

Obliczone wartości czasu przebywania znacznika w systemie wodonośnym są najmniejsze dla modelu tłokowego (PFM), a największe w przypadku modelu eksponencjalnego (EM). Wynika to z charakteru funkcji rozkładu czasu przejścia dla tych modeli w przypadku znaczników o rosnącym stężeniu w atmosferze. Pomiędzy wynikami tych modeli sytuują się wyniki obliczeń modelem dyspersyjnym (DM). Obliczenia tym modelem wykonano dla trzech wartości parametru dyspersji P_D , z uwagi na brak wartości rzeczywistych. W przypadku kilku punktów pomiarowych (m.in. studnia Staszic, Zbrosławice R-1, także CHM S-II) dobór modelu nie miał znaczącego wpływu na uzyskany „wiek” wód. W tych przypadkach wynik jest związany z odpowiednio wysokimi wartościami znacznika w badanych wodach podziemnych.

Mając do dyspozycji różne modele obliczeniowe i uzyskane wyniki, do dalszych rozważań przyjęto wyniki uzyskane z modelu dyspersyjnego (DM). Wybór ten ma uzasadnienie w warunkach przepływu wody w szczelinowo-krasowo-porowym ośrodku wodonośnym i dopływu wody do studni. Woda dopływająca do studni lub źródła jest mieszana

iną wodą płynącą różnymi drogami. Skutkiem tego różny jest „wiek” tych wód: woda płynąca z matrycy skalnej, porowej, do szczelin lub do studni przemieszcza się z mniejszą prędkością i jej czas przebywania może być znacznie większy niż wody, która płynie w szczelinach lub pustkach krasowych, której „wiek” może być znacznie krótszy w stosunku do wody z matrycy skalnej. Dowodem na to jest opisywany w literaturze dotyczącej datowania wód w wodonościach szczelinowo-krasowych efekt opóźnienia wywołany przez *matrix diffusion* (Zuber, Motyka, 1994; Zuber i in., 2001). W rezultacie woda dopływająca do studni może być scharakteryzowana poprzez rozkład częstości tych czasów, który będzie różny, w zależności od charakterystyki hydraulicznej ośrodka wodonośnego; inny dla ośrodka porowego, jednorodnego, a zupełnie inny dla ośrodka o potrójnej porowatości, jakim jest ośrodek szczelinowo-krasowo-porowy. W tym drugim przypadku należy oczekiwać szerokiego spektrum czasów przebywania wody w systemie wodonośnym. Charakter rozkładu czasów przebywania wody w wodonościu, a także średni czas przebywania mieszaniny wody determinują wybór metody datowania wód, czyli modelu, który zostanie zastosowany do obliczeń. W analizowanym przykładzie systemu szczelinowo-krasowo-porowego uznano, odwołując się do prac innych badaczy, którzy na podstawie

Tabela 2

Wyniki obliczeń czasu przebywania znacznika w systemie wód podziemnych na podstawie wybranych modeli transportu

Residence time of tracer in the groundwater system determined with selected lumped parameter models

Nazwa punktu	Czas przebywania znacznika w systemie wodonośnym [lata]					
	PFM	EM	DM			EPM
			$P_D^1 = 0,1$	$P_D = 0,2$	$P_D = 0,5$	
Pyskowice S-1	24	60	29	33	46	46 ($\eta^2 = 1,1$), 34 ($\eta = 1,5$)
GCR S-1a	17	28	19	20	25	24 ($\eta = 1,1$), 21 ($\eta = 1,5$)
Opatowice	15	20	16	17	20	19 ($\eta = 1,1$), 17 ($\eta = 1,5$)
Staszic studnia S-3	8	8	8	8	8	8 ($\eta = 1,1$), 8 ($\eta = 1,5$)
Faser S-1	zakontaminowana próbka					
Gliwice Łabędy S-7	36	310	53	68	110	66 ($\eta = 1,5$), 51 ($\eta = 2,0$)
Piezometr PT-10	23	47	27	30	40	41 ($\eta = 1,1$), 31 ($\eta = 1,5$)
ZGKiM Zbrosławice R-1	5	5	5	5	5	5 ($\eta = 1,1$), 5 ($\eta = 1,5$)
CHM S-II	13	15	13	13	15	14 ($\eta = 1,1$), 13 ($\eta = 1,5$)
Wieszowa S-4	25	65	30	35	49	51 ($\eta = 1,1$), 35 ($\eta = 1,5$)

¹ P_D – bezwymiarowy parametr dyspersyjny, charakterystyczny dla danej warstwy wodonośnej, $P_D = \alpha_L/x$, gdzie: α_L – stała dyspersji podłużnej, x – średnia droga przepływu od strefy zasilenia; ² η – stosunek całkowitej objętości wody w systemie do objętości z przepływem eksponencjalnym

¹ P_D – dimensionless dispersion parameter characteristic of an aquifer, $P_D = \alpha_L/x$, where: α_L – longitudinal dispersivity, x – average groundwater flow distance from recharge area; ² η – ratio of whole water volume in the system to the part characterized by exponential transit time distribution

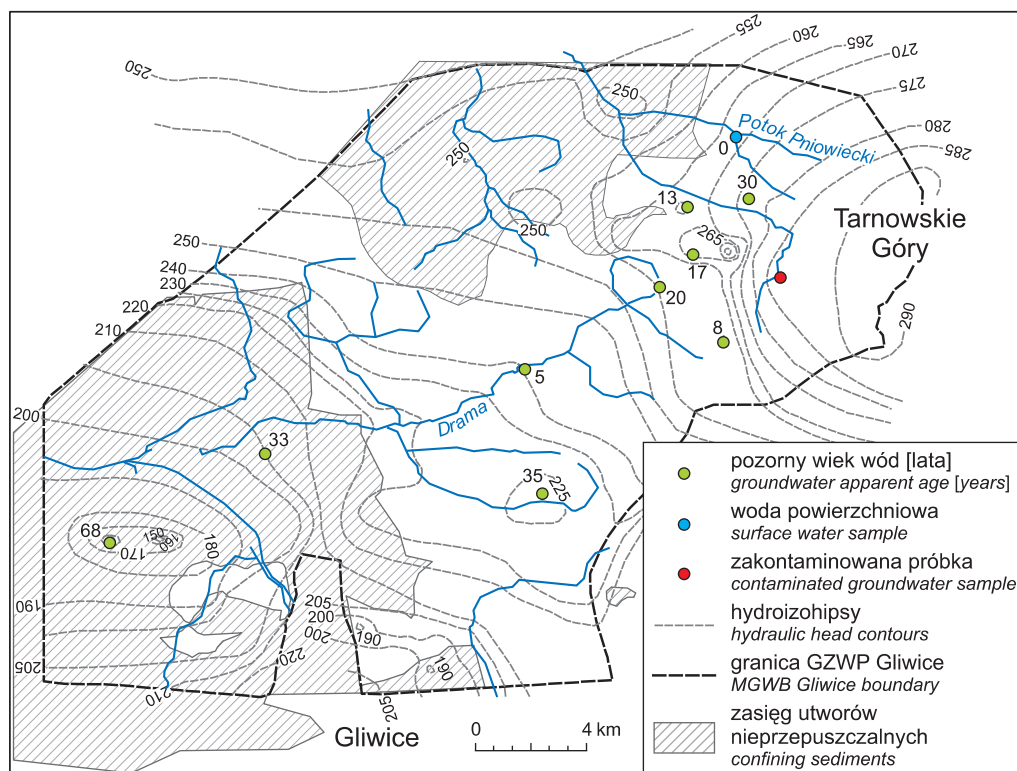


Fig. 3. Przestrzenny rozkład pozornego wieku wód podziemnych uzyskany dla modelu dyspersyjnego przy założeniu wielkości parametru dyspersyjnego $P_D = 0,2$

Spatial distribution of apparent groundwater age derived from a dispersion model, assuming dispersion parameter $P_D = 0.2$

wyników badań własnych dokonują oceny przydatności różnych modeli dla systemów szczelinowo-krasowo-porowych (Zuber, Małoszewski, 2000; Zuber i in., 2001), że w niniejszych badaniach najważniejszym dla tego typu ośrodka jest

model dyspersyjny (DM). Wyniki obliczeń „wieku” wód podziemnych uzyskane wg tego modelu dla $P_D = 0,2$ zostały przedstawione na [figurze 3](#).

DYSKUSJA

Uzyskany w wyniku obliczeń stosunkowo krótki czas przebywania wód w zbiorniku triasowym świadczy o dominującym udziale w dopływie do badanych studni młodych wód. Sprzyjają temu przede wszystkim korzystne warunki zasilania węglanowego kompleksu wodonośnego triasu, który na przeważającym obszarze jest zbiornikiem odkrytym. Niskie i zróżnicowane czasy przebywania wód mają uzasadnienie także w innych czynnikach. Wody te krążą uprzywilejowanymi drogami przepływu, takimi jak uskoki i spękania, ale także w przestrzeni porowej, co powoduje zróżnicowanie i opóźnienie dopływu wody do studni. Ponadto, ponieważ zbiornik jest od ponad stu lat intensywnie eksploatowany licznymi ujęciami studziennymi, z dużą wydajnością i depresjami rzędu kilkudziesięciu metrów, to przepływ wód jest tu zintensyfikowany i sprzyjający dopływowi wód młodych. Skutkiem tego woda pobrana ze studni czy piezometru zawiera duży udział wód o podwyższonym stężeniu SF_6 . Przykładem może być woda ze studni w Pyskowicach, zlokalizo-

wana w obszarze zakrytym, która jest intensywnie eksploatowana ze znaczną wydajnością i depresją, wykazuje relatywnie wysoką zawartość SF_6 , wskazującą na duży udział wód młodych. Potwierdzeniem obecności i znacznego udziału młodych wód w omawianym zbiorniku triasowym może być także obserwowane od połowy lat 90. ubiegłego wieku rozprzestrzenianie się tri- i tetrachloroetenów z rejonu Tarnowskich Gór w kierunku na zachód i południowy zachód (Sitek, Kowalczyk, 2011). W ciągu kilkunastu lat związki te przemieściły się na odległość co najmniej kilkunastu kilometrów w kierunku na zachód od miasta.

Innym przykładem udziału młodych wód jest woda ze studni w Zbrosławicach, gdzie wiek pozorny wody obliczony przy pomocy różnych modeli jest znacznie mniejszy niż wynikałoby to z sytuacji hydrogeologicznej (tzn. lokalizacja na drodze przepływu wód od strefy zasilania). Prawdopodobną przyczyną może być zwiększona infiltracja wód z rzeki Dramy, które jako wody współczesne zawierają wysokie

stężenia SF₆. W rezultacie średni czas przebywania znacznika w wodzie tej studni wyniósł około 5 lat.

Odmiernym przykładem jest woda z otworu obserwacyjnego PT-10, zlokalizowanego we wschodniej, odkrytej części zbiornika, której oznaczony „wiek” jest relatywnie wysoki, jak na lokalizację otworu i warunki hydrogeologiczne. Powodem może być fakt, że próbka została pobrana z otworu obserwacyjnego, nieeksploatowanego i prawdopodobnie ujmującego wody głównie z matrycy skalnej, więc jest to rejon, w którym woda przemieszcza się znacznie wolniej niż w rejonach intensywnie eksploatowanych ujęciami studziennymi.

Kolejnym uzasadnieniem występowania wysokich zawartości SF₆ i odpowiadających im niskich czasów przebywania wód w systemie hydrogeologicznym jest możliwość występowania lokalnie podwyższonych stężeń sześciofluorku siarki w powietrzu w rejonie Tarnowskich Gór. Zatem niekoniecznie oznaczone zawartości muszą wskazywać na tak młode wody, jakby to wynikało z oznaczonych zawartości znacznika. Aby ocenić stężenie SF₆ w powietrzu atmosferycznym obszaru badań pobrano próbkę wody powierzchniowej z Potoku Pniowieckiego. Przeliczone stężenie wyniosło $7,73 \pm 1,75$ pptv, przy zawartości zmierzonej w powietrzu w stacji pomiarowej Mace Head, wynoszącej 7,37 pptv. Prowadzi to do wniosku, że stężenie SF₆ w atmosferze w rejonie Tarnowskich Gór jest zauważalnie podwyższone w stosunku do Mace Head oraz Krakowa. Niewątpliwie jest to związane z dużym zagęszczeniem przemysłu na obszarze badań, a w szczególności bliskością huty cynku w Miasteczku Śląskim. W takiej sytuacji odnoszenie przeliczonych stę-

żeń SF₆ do zapisów ze stacji Mace Head może prowadzić do błędnych wniosków. W celu jego potwierdzenia potrzebne są pomiary tego gazu w powietrzu atmosferycznym lub w wodach powierzchniowych obszaru badań, które umożliwiłyby określenie wielkości współczynnika lokalnego wzbogacenia SF₆ w powietrzu. Przypuszczenie o możliwym lokalnym anomalnym podwyższeniu zawartości omawianego znacznika w rejonie tak silnie uprzemysłowionym, jak rejon Tarnowskich Gór mogą potwierdzać obserwowane średnie dobowe zawartości SF₆ w powietrzu Krakowa, gdzie dostrzega się wysokie zróżnicowanie stężeń tego gazu w powietrzu (Śliwka i in., 2010).

Wśród innych przyczyn zróżnicowania wyników oceny czasu przebywania wód w zbiorniku triasowym wymienić należy czynniki techniczno-technologiczne, takie jak stopień ujęcia poziomu wodonośnego filtrem. Jest on zróżnicowany, od częściowego zafiltrowania, jak w otworze obserwacyjnym PT-10, aż do pełnego, jak w studni GCR czy Staszic. Fakt zróżnicowanego ujęcia poziomu wodonośnego ma niewątpliwie wpływ na wynik, jakim jest czas przebywania wody w systemie wodonośnym. Raz odnosi się on do wody mieszanej, a wynik jest wypadkową wartością mieszaniny, innym razem odnosi się on do wody z określonej, najczęściej górnej części poziomu wodonośnego.

Wśród innych czynników, które również mogą mieć wpływ na zróżnicowanie wyników, a które należałoby uwzględnić w przypadku dalszych, bardziej szczegółowych badań jest wpływ strefy aeracji, która w niektórych przypadkach, w rejonach znacznego zdepresjonowania zwierciadła wody osiąga znaczną miąższość.

WNIOSKI

Wykorzystanie znacznika środowiskowego, jakim jest sześciofluorek siarki, do oszacowania czasu przebywania wody w węglanowym zbiorniku GZWP 330 Gliwice prowadzi do kilku ważnych wniosków.

1. Zróżnicowanie warunków hydrogeologicznych oraz środowiskowych znajduje odzwierciedlenie w przestrzennym zróżnicowaniu zawartości SF₆ w wodach podziemnych badanego systemu wodonośnego. Wyższe stężenia występują we wschodniej części zbiornika, hydrogeologicznie odkrytej, gdzie zasilanie zbiornika odbywa się na drodze infiltracji opadów atmosferycznych bezpośrednio na wychodniach lub poprzez przepuszczalną pokrywą osadów czwartorzędu. Zawartości SF₆ maleją w kierunku zachodnim i południowo-zachodnim, zgodnie z regionalnym kierunkiem przepływu wód w zbiorniku.

2. Do oceny czasu przebywania znacznika w wodach podziemnych zastosowano metodę *lumped parameter models* z wykorzystaniem wybranych modeli matematycznych: tłokowy (PFM), eksponencjalny (EM), dyspersyjny (DM) oraz eksponencjalno-tłokowy (EPM). Analiza uzyskanych wyników w nawiązaniu do warunków hydrogeologicznych

zbiornika wskazuje, że najbardziej odpowiednim modelem, którego zastosowanie ma uzasadnienie do zbiornika węglanowego o charakterze szczelinowo-krasowo-porowym jest model dyspersyjny (DM). Uzyskane za jego pomocą wyniki są zróżnicowane, jednakże ogólnie wskazują na występowanie wód młodych i bardzo młodych.

3. Zastosowanie jednego znacznika środowiskowego do oceny średniego czasu przebywania wód w systemie wodonośnym daje dość ograniczone możliwości interpretacji wyników. Zachodzi zatem konieczność zastosowania kilku znaczników środowiskowych jednocześnie (np. SF₆, tryt, freony).

4. Otwory, z których pobrano próbki wody, nie spełniają w sposób idealny oczekiwań do określenia czasu przebywania wód w systemie wodonośnym, ponieważ poszczególne otwory są zafiltrowane tylko w części warstwy wodonośnej, zatem dają one informację jedynie o wieku wód na wybranej głębokości warstwy wodonośnej, nie zaś o średnim „wieku” wód w całej warstwie. Jednak pomimo tej niedogodności wyniki niniejszych badań mogą stanowić wartościowy materiał do kalibracji modelu numerycznego zbiornika Gliwice.

Podziękowania. Autorzy pragną skierować podziękowania dla Panów mgr Sławomira Sitka i mgr Jacka Wróbla za pomoc przy pracach terenowych.

Badania prowadzono w ramach projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N N525 410535

pt. „Wpływ terenów miejsko-przemysłowych na zasoby i eksploatację wód podziemnych na przykładzie miasta Tarnowskie Góry i Tarnów”.

LITERATURA

- BENSON B.B., KRAUSE D Jr., 1976 — Empirical laws for dilute aqueous solutions of nonpolar gases. *J. Chem. Phys.*, **64**, 2: 689–709.
- BUSENBERG E., PLUMMER L.N., 2000 — Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride. *Water Resources Research*, **36**: 3011–3030.
- COOK P.G., BÖHLKE J.K., 2000 — Determining timescales for groundwater flow and solute transport. *W: Environmental tracers in subsurface hydrology* (red. P.G. Cook, A. Herczeg): 1–30. Kluwer Academic Publishers, Boston.
- COOK P.G., SOLOMON D.K., 1995 — Transport of atmospheric trace gases to the water table: Implications for groundwater dating with chlorofluorocarbons and krypton 85. *Water Resources Research*, **31**: 263–270.
- ERIKSSON E., 1958 — The possible use of tritium for estimating groundwater storage. *Tellus*, **10**: 472–478.
- JAKÓBCZYK S., KOWALCZYK A., 2011 — Zastosowanie modelowania geochemicznego do oceny warunków kształtowania się składu chemicznego wód podziemnych w rejonie ujęcia Gliwice Łabędy. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **445**: 217–225.
- KANIA J., WITCZAK S., DULIŃSKI M., KAPUSTA M., RÓŻAŃSKI K., JACKOWICZ-KORCZYŃSKI M., ŚLIWKA I., ZUBER A., 2005 — Kalibracja i walidacja modelu przepływu i migracji oraz korekty modelu koncepcyjnego GZWP-451 z wykorzystaniem znaczników. Współczesne problemy hydrogeologii, **12**. Toruń.
- KOWALCZYK A., 2003 — Formowanie się zasobów wód podziemnych w utworach węglanowych triasu śląsko-krakowskiego w warunkach antropopresji. *Pr. Nauk. UŚI*, **2152**.
- MAISS M., BRENNINKMEIJER C.A.M., 1998 — Atmospheric SF₆: Trends, sources and prospects. *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 3077–3086.
- MAŁOSZEWSKI P., RAUPERT W., STICHLER W., HERRMANN A., 1983 — Application of flow models to an Alpine catchment area using tritium and deuterium data. *J. Hydrol.*, **66**: 319–330.
- MAŁOSZEWSKI P., ZUBER A., 1982 — Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers, I. Models and their applicability. *J. Hydrol.*, **57**: 207–231.
- MAŁOSZEWSKI P., ZUBER A., 2002 — Manual on lumped parameter models used for the interpretation of environmental tracer data in groundwaters. *W: Use of isotopes for analyses of flow and transport dynamics in groundwater systems*. IAEA-UIAGS, IAEA, Vienna.
- MOCHALSKI P., ŚLIWKA I., 2008 — Simultaneous determination of Ne, Ar, CFC-11, CFC-12 and SF₆ in groundwater samples by gas chromatography. *Chem. Anal.*, **53**.
- RÓŻKOWSKI A., CHMURA A., SIEMIŃSKI A. (red.), 1997 — Użytkowe wody podziemne Górnośląskiego Zagłębia Węglowego i jego obrzeżenia. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **159**.
- SITEK S., KOWALCZYK A., 2011 — Występowanie trichloroetenu i tetrachloroetenu w wodach podziemnych w rejonie Tarnowskich Gór. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **445**: 633–642.
- ŚLIWKA I., LASA J., BIELEWSKI J., GROMBIK I., LIMANÓWKA D., ROSIEK J., 2010 — Long term measurements (1997–2008) of CFC's and SF₆ concentration in the air of Kraków, Poland. *Pol. J. Environ. Stud.*, **19**: 811–815.
- WILSON G.B., McNEILL G.W., 1997 — Noble gas recharge temperatures and the excess air component. *Applied Geochemistry*, **12**: 747–762.
- WŁOSTOWSKI J., OFICJALSKA H., KRAWCZYŃSKI J., PIETRZAK M., RODZIOCH A., MUTER K., 2005 — Dokumentacja hydrogeologiczna określająca warunki hydrogeologiczne dla ustanowienia obszaru ochronnego zbiornika wód podziemnych Gliwice GZWP nr 330.
- ZUBER A., 1986 — Mathematical models for the interpretation of environmental radioisotopes in groundwater systems. *W: Handbook of environmental isotope geochemistry* (red. P. Fritz, J.Ch. Fontes). *Terr. Envir.*, **2**: 1–59, B Elsevier, New York.
- ZUBER A., 2007 — Modele matematyczne do interpretacji znaczników środowiskowych. *W: Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych* (red. A. Zuber): 341–371. Oficyna Wyd. Polit. Wr., Wrocław.
- ZUBER A., MAŁOSZEWSKI P., 2000 — Lumped parameter models. *W: Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications. Volume VI – Modelling* (red. W.G. Mook): 5–35. IAEA, Vienna.
- ZUBER A., MOTYKA J., 1994 — Matrix porosity as the most important parameter of fissured rocks for solute transport at large scales. *J. Hydrol.*, **158**, 19–46.
- ZUBER A., MICHALCZYK Z., MAŁOSZEWSKI P., 2001 — Great tritium ages explain the occurrence of good-quality groundwater in a phreatic aquifer of an urban area, Lublin, Poland. *Hydrogeol. J.*, **9**: 451–460.
- <http://water.usgs.gov/lab>
- <http://agage.eas.gatech.edu/data.htm>

SUMMARY

The paper presents the results of groundwater dating using environmental tracer SF₆ in a carbonate aquifer system of MGWB Gliwice. The aquifer represents a complex, triple-porosity hydrogeological system, partially confined in the western, southern and locally northern parts. Ten groundwater samples and one surface water sample were collected in 2010 and analysed for SF₆ concentration. The analyses revealed a generally high concentration of sulphur hexafluoride in the groundwater and surface water, ranging from 0.29 to 6.17 fmolL⁻¹. The concentrations were recalculated into a theoretical atmospheric mixing ratio of SF₆ using the elevation of recharge area and the recharge temperature derived from Ar and Ne concentrations. In addition, correction of SF₆ concentration was made due to the presence of excess air in the groundwater. In order to obtain apparent groundwater age, a lumped parameter model approach was applied.

The possible residence time of tracer in the groundwater system was calculated using four theoretical mixing models: piston flow, exponential, dispersion and exponential-piston flow. It was concluded that the dispersion model is most

appropriate for the hydrogeological conditions of the Gliwice aquifer. The results show generally short residence time of tracer in the system, ranging from 5 to 35 years, with one groundwater sample being 68 years "old". The low apparent groundwater age suggests a relatively fast groundwater movement in the system and considerable fraction of young groundwater in the wells. Generally, the younger water is abstracted by working wells, whereas for the groundwater sample taken from the relatively shallow piezometer, the apparent age derived with SF₆ is notably older. It suggests that intensive groundwater exploitation from the MGWB Gliwice induces a more rapid flow through fractures and conduits towards discharge areas. Another possible reason for such young groundwater age calculated by the authors is the occurrence of locally elevated SF₆ concentration in the atmosphere relative to the Mace Head atmosphere mixing ratio, which is the reference point for the calculation. It should be investigated in the future, whether there is any notable local enrichment of SF₆ atmospheric mixing ratio within the study area, which is one of the most industrialized parts of Poland.

