

## Określanie wieku wód podziemnych z wykorzystaniem izotopów środowiska – uwagi metodyczne

Marek Duliński<sup>1</sup>, Kazimierz Różański<sup>1</sup>, Zbigniew Gorczyca<sup>1</sup>, Michał Marzec<sup>1</sup>

**Determination of groundwater age using environmental isotopes – methodological remarks.** Prz. Geol., 65: 1049–1054.

*Abstract.* Groundwater age plays an important role in both development and management of groundwater resources. This is particularly true for groundwater systems being exploited for drinking water purposes and subject to anthropogenic stress. Environmental isotopes play a vital role in quantifying time scales of groundwater flow, ranging from fraction of a year to millions of years. Over the past several decades a large number of groundwater age indicators have been proposed. Apart of radioactive isotopes, also stable isotopes of water, isotopes of noble gases and anthropogenic trace substances present in the atmosphere have been used for this purpose. This work is focusing on methodological aspects of groundwater age determinations using tritium, radiocarbon and stable isotope composition of water. The discussion is based on a rich material available after several decades of application of environmental isotope techniques in groundwater studies in Poland.

**Keywords:** groundwater dating, stable isotopes, tritium, radiocarbon

Określanie wieku wód podziemnych stanowi istotny element rozpoznania i zarządzania ich zasobami. Z perspektywy rozpoznania zasobów wód podziemnych, określenie ich wieku pozwala na sklasyfikowanie przynależności do aktualnego lub do poprzednich okresów hydroklimatycznych w historii Ziemi. W kontekście gospodarowania tymi zasobami, ich wiek jest kluczowym parametrem z punktu widzenia ich odnawialności i odporności na zanieczyszczenia antropogeniczne. Ilościowe rozpoznanie skal przepływu dla wód młodych, o czasach przepływu zmieniających się w przedziale od kilku do kilkudziesięciu lat, jest szczególnie ważne z uwagi na ich znaczenie gospodarcze jako źródła wody pitnej.

Metody izotopowe są stosowane w hydrologii od lat 50. ub.w. Pierwszym znacznikiem środowiskowym wykorzystanym do datowania wód był tryt (Eriksson, 1958). W takcie rozwoju hydrologii izotopowej zaproponowano szereg kolejnych znaczników izotopowych, mających na celu określenie wieku wód podziemnych (Newmann i in., 2010; IAEA, 2013). Obok wskaźników wykorzystujących rozpad promieniotwórczy (<sup>3</sup>H, <sup>35</sup>S, <sup>85</sup>Kr, <sup>39</sup>Ar, <sup>32</sup>Si, <sup>14</sup>C, <sup>36</sup>Cl, <sup>81</sup>Kr) zaproponowano również wykorzystanie izotopów trwałych tlenu i wodoru, izotopów helu oraz antropogenicznych gazów śladowych obecnych w atmosferze jako potencjalnych indyktorów wieku wód podziemnych.

W niniejszym opracowaniu ograniczono się do omówienia aspektów metodycznych wykorzystania najszerzej stosowanych znaczników wieku wód, tzn. promieniotwórczego izotopu wodoru, trytu – pochodzącego z próbných testów jądrowych w atmosferze, promieniotwórczego izotopu węgla, <sup>14</sup>C – produkowanego w atmosferze w wyniku oddziaływania promieniowania kosmicznego z jądrami azotu, oraz izotopów trwałych wody (tlenu <sup>18</sup>O oraz deuteru <sup>2</sup>H). Dyskusję przeprowadzono na podstawie bogatego zbioru danych pomiarowych dla Polski uzyskanych w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat.

Ileokroć w tekście jest mowa o wieku wody podziemnej należy go rozumieć w sensie wieku znacznikowego

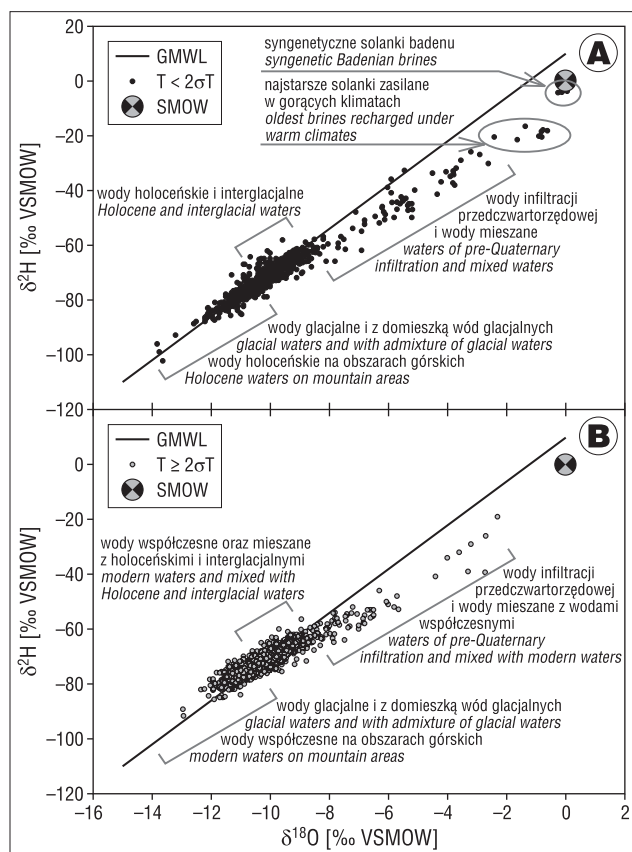
(znacznika). Wiek ten może się różnić od wieku hydrodynamicznego (hydraulicznego), wynikającego z zastosowania fizycznych praw przepływu płynów w systemach wód podziemnych. Szczegóły dotyczące skomplikowanej natury definicji wieku wód podziemnych można znaleźć m.in. w pracy Zuber i in. (2011).

Prezentowany tekst ma na celu przybliżenie czytelnikom problematyki związanej z określaniem wieku wód przy użyciu metod izotopowych. W związku z sposobem przedstawiono w nim zarówno możliwości, jak i ograniczenia najbardziej popularnych metod izotopowych, niejednokrotnie wciąż wzbudzających wiele kontrowersji oraz nieporozumień.

### IZOTOPY <sup>18</sup>O I <sup>2</sup>H JAKO WSKAŹNIKI WIEKU WÓD

Skład izotopowy tlenu i wodoru ( $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ ) w molekułach wody sam w sobie nie niesie informacji o wieku wody podziemnej w sensie ilościowym. Jest on jednak sterowany m.in. przez skład izotopowy opadów atmosferycznych na obszarze zasilania, który z reguły ściśle wiąże się z warunkami klimatycznymi panującymi w okresie infiltracji badanych wód. Określanie wieku wody przez pomiar składu izotopów trwałych jest sprowadzone do możliwości przypisania tego składu do określonego okresu klimatycznego w dziejach Ziemi. W szczególności zawartość tlenu <sup>18</sup>O i deuteru w wodzie pozwala na odróżnienie wód współczesnych, holocenijskich i interglacialnych od glacialnych. W tym opracowaniu pod pojęciem wód glacialnych są rozumiane wody podziemne zasilane opadami w warunkach klimatu znacznie chłodniejszego od panującego obecnie. Na średnich i wysokich szerokościach geograficznych, gdzie występuje silna sezonowość składu izotopowego opadów, jest również możliwe wykorzystanie <sup>18</sup>O i/lub <sup>2</sup>H jako wskaźników wieku wód bardzo młodych (wieki poniżej ok. 4 lat), w których te zmiany mogą być obserwowane (Małozzewski i in., 1983).

<sup>1</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; marek.dulinski@fis.agh.edu.pl.



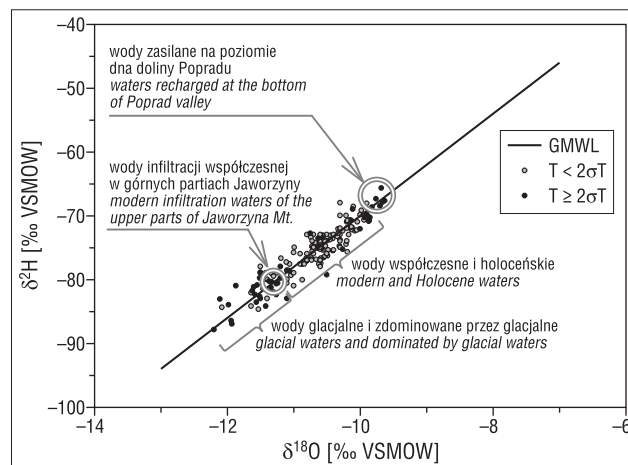
**Ryc. 1.** Skład izotopowy wód podziemnych na obszarze Polski: **A** – wody pozbawione trytu, **B** – wody zawierające tryt  
**Fig. 1.** Stable isotope composition of groundwater in Poland: **A** – tritium-free groundwater, **B** – groundwater containing tritium

Na rycinie 1 zestawiono składy izotopowe ( $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$ ) wód podziemnych Polski, sklasyfikowane w zależności od stężenia trytu. Rycina 1A przedstawia te wody, które w granicach niepewności pomiaru rozumianej jako dwa odchylenia standardowe pojedynczego pomiaru, są pozbawione trytu ( $T < 2\sigma T$ ). W części B ryciny 1 zestawiono wody, w których stwierdzono obecność trytu na poziomie co najmniej równym dwóm odchyleniom standardowym pojedynczego pomiaru ( $T \geq 2\sigma T$ ). Punkty na rycinie 1 reprezentują tylko te wody, dla których istnieją równoległe analizy składu izotopowego tlenu i wodoru oraz pomiary stężenia trytu. Nie zaznaczono na niej wód z kopalni soli cechsztyńskich oraz wód mieszanych z ich udziałem. Pominięto też wody diagenetyczne i z ich domieszką. Nie uwzględniono również szeroko rozumianych podziemnych wód technologicznych. Największą zawartością tlenu  $^{18}\text{O}$  i deuteru charakteryzują się syngenetyczne solanki badenu, obecne na obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) oraz okolic Bochni i Gdowa. Drugą, dobrze rozpoznawalną grupę tworzą najstarsze solanki GZW, zasilane w warunkach gorącego klimatu. Wody te wykazują wyraźne przesunięcie w prawo od Globalnej Linii Wód Opadowych (GMWL – *Global Meteoric Water Line*), sugerujące obecność procesów parowania poprzedzających infiltrację tych wód lub/i wymianę izotopową z minerałami zawierającymi tlen.

Grupa wód reprezentowanych przez wartości  $\delta^{18}\text{O}$  zawierające się zakresie od ok.  $-3$  do ok.  $-8\text{‰}$  nie posiada już tak jednoznacznej interpretacji w sensie izotopowym.

W dolnej części tego przedziału należy się spodziewać wód zasilanych w klimacie cieplejszym od holocenu, neogenie lub paleogenie, natomiast w górnej jego części – wód pochodzących z różnych epizodów bardzo ciepłych okresów klimatycznych. Jednak w całym omawianym zakresie mogą występować wody mieszane. Jeśli domieszką jest woda współczesna, zaznacza się to obecnością trytu (ryc. 1B). Jednak w przypadku domieszki wody holocenijskiej, jednoznaczne zaliczenie wody do jakiegoś epizodu klimatycznego jest w zasadzie niemożliwe. Bardzo podobna sytuacja ma miejsce w przypadku zakresu wód zasilanych w okresach glacialnych. Przy wartościach  $\delta^{18}\text{O}$  poniżej ok.  $-10,5\text{‰}$  mogą występować zarówno wody glacialne w „czystej” postaci, jak i wody mieszane. Domieszkę wód współczesnych rozpoznamy po obecności trytu lub innego znacznika antropogenicznego. Obecności wody holocenijskiej nie można zidentyfikować tylko na podstawie analizy składu izotopów trwałych. Zakres wód glacialnych zachodzi na obszar zdominowany przez wody współczesne i holocenijskie, odpowiadający wartościom  $\delta^{18}\text{O}$  od ok.  $-8,6$  do ok.  $-10,5\text{‰}$ . Zakres ten wynika ze zróżnicowania klimatycznego centralnej i północnej Polski oraz z tzw. efektu kontynentalnego, charakteryzującego się w Europie stopniowym zmniejszaniem się zawartości  $^{18}\text{O}$  i  $^2\text{H}$  w opadach w miarę zwiększania odległości miejsca opadu od Oceanu Atlantyckiego (np. Rozanski i in., 1993). Interferencja zakresów wód glacialnych, z udziałem wód glacialnych oraz współczesnych jest szczególnie widoczna na obszarach górskich, gdzie występuje tzw. efekt wysokościowy, który objawia się spadkiem zawartości  $^{18}\text{O}$  i  $^2\text{H}$  w opadach ze wzrostem wysokości obszaru zasilania (np. Rozanski i in., 1993; Ciężkowski, Zuber, 1995).

Szczególnie dobry przykład tego zagadnienia stanowią wody doliny Popradu, których składy izotopowe przedstawiono na rycinie 2. Zachowano na niej podział na wody pozbawione trytu i z mierzalną zawartością tego izotopu. Na rycinie zaznaczono skład izotopowy wód infiltracyjnych na poziomie partii wierzchołkowej Jaworzyny Krynickiej, wynikający z oszacowania efektu wysokościowego dla tego rejonu Karpat (Ciężkowski i in., 1996). Skład ten znajduje pełne potwierdzenie w danych pomiarowych wody z ujęcia w tej części masywu. Wody podziemne, których składy izotopowe leżą poniżej składu izotopowego wód



**Ryc. 2.** Skład izotopowy wód podziemnych doliny Popradu  
**Fig. 2.** Stable isotope composition of groundwater of the Poprad valley

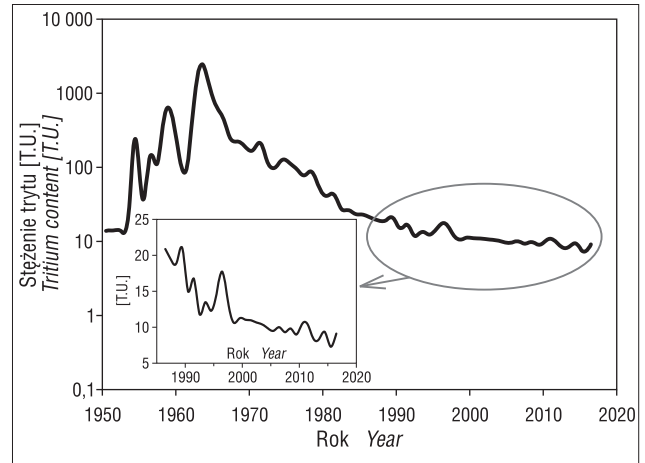
infiltrujących w górnych partiach Jaworzyny Krynickiej (duży czarny punkt na ryc. 2), muszą zawierać składową zasilaną w klimacie chłodniejszym. Powyżej tej granicy leżą głównie wody współczesne i holocenijskie. Jednak w dolnej części tego zakresu mogą się znajdować punkty reprezentujące wody z domieszką wód glacialnych, które w wielu przypadkach są nierozróżnialne od składów wód kontrolowanych efektem wysokościowym. Najwyższe wartości składu izotopowego notuje się w wodach zasilanych na poziomie dna doliny Popradu. Część z nich reprezentuje wody holocenijskie, pozbawione trytu. Ich ujęcia są również położone na poziomie dna doliny, co świadczy o skomplikowanym krążeniu wód, wynikającym ze złożonej budowy geologicznej terenu. W przypadku tego fragmentu Beskidu Sądeckiego rozpoznanie izotopowe umożliwia określenie przynależności wód do danego epizodu klimatycznego, a znajomość stężenia trytu znacznie to zadanie ułatwia.

Z przedstawionej powyżej dyskusji wynika, że skład izotopów trwałych w wodach podziemnych ma bezpośrednie odniesienie do warunków klimatycznych, w jakich następuje zasilanie danego zbiornika. Skład ten może być wykorzystany jako wskaźnik wieku wód w takim stopniu, w jakim są znane granice wiekowe poszczególnych okresów klimatycznych. Należy przy tym podkreślić, że przypisanie wody do konkretnych warunków klimatycznych wyznacza jej wiek zwykle w bardzo szerokich granicach. Dopiero zastosowanie innych znaczników czyni ten wiek bardziej precyzyjnym.

### OKREŚLANIE WIEKU WODY NA PODSTAWIE POMIARU STĘŻENIA TRYTU

Tryt – promieniotwórczy izotop wodoru o liczbie masowej 3 oraz okresie połowicznego zaniku 4500 dni, jest najbardziej użytecznym wskaźnikiem wieku młodych wód podziemnych.

W warunkach naturalnych izotop ten jest produkowany w niewielkich ilościach w górnych warstwach atmosfery w oddziaływaniach promieniowania kosmicznego z jądrami azotu. Wbudowany w molekule pary wodnej jest on następnie transportowany na powierzchnię Ziemi wraz z opadami atmosferycznymi i przenika do wód podziemnych w procesie infiltracji. Od początku lat 50. XX w. zanotowano gwałtowny wzrost aktywności trytu w opadach, spowodowany testami broni jądrowej w atmosferze. Wartość ta osiągnęła maksimum w latach 1963–1964. Od tego okresu obserwuje się stopniowy spadek aktywności trytu w opadach atmosferycznych, będący wynikiem moratorium na próby jądrowe w atmosferze (Rozanski i in., 1991). Przy systematycznej tendencji spadkowej stężenie trytu w opadach wykazuje wahania sezonowe, charakteryzujące się większymi poziomami trytu w opadach w okresie wiosenno-letnim i mniejszymi w zimowym. Rozkład opadów oraz wielkości infiltracji w skali roku również wykazuje zmienność sezonową. Dlatego ilość trytu wchodząca do wód podziemnych w procesie infiltracji będzie zależała od ilości opadów oraz sezonowości infiltracji. Sezonowość tę uwzględnia tzw. współczynnik infiltracji  $\alpha$ , będący stosunkiem infiltracji letniej do zimowej (Grabczak i in., 1984; Zuber, 2007). Jest on wyznaczany na podstawie składu izotopów trwałych w opadach atmosferycznych oraz we



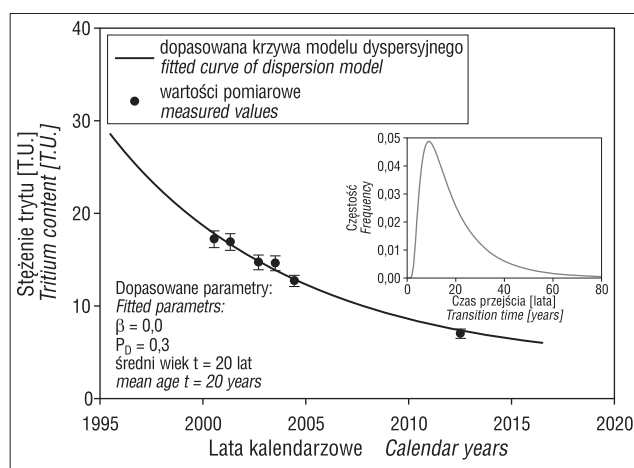
Ryc. 3. Funkcja wejścia trytu do systemów hydrologicznych wyznaczona dla rejonu Krakowa

Fig. 3. Tritium input function determined for Kraków area

współczesnych wodach infiltracyjnych. Te dane pozwalają na konstrukcję tzw. funkcji wejścia trytu do systemu hydrologicznego, opisującej zmiany stężenia trytu w wodzie zasilającej dany zbiornik wód podziemnych. Funkcję wejścia trytu dla rejonu Krakowa przedstawiono na rycinie 3.

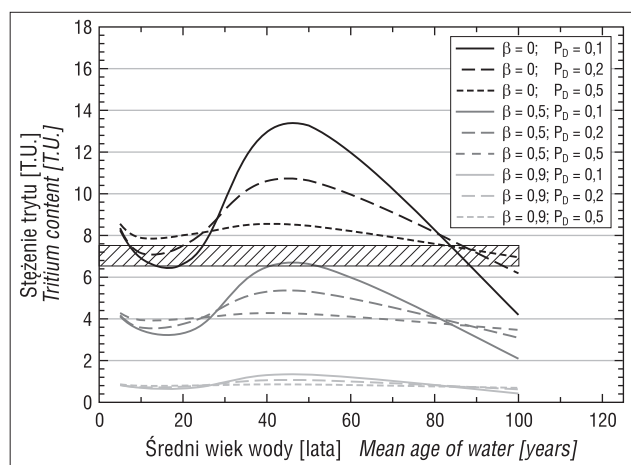
Funkcja wejściowa trytu została wyznaczona dla współczynnika infiltracji  $\alpha = 0,5$ . Należy tutaj zauważyć, że z punktu widzenia wyznaczanego wieku wody, większe znaczenie od lokalnej wartości współczynnika infiltracji ma rozkład sezonowy opadów atmosferycznych na danym terenie. Funkcję wejścia trytu wyznaczoną dla Krakowa można stosować również dla innych obszarów na terenie Polski, pod warunkiem, że rozkład sezonowy opadów jest zbliżony. W przeciwnym przypadku można wykorzystywać dane stężenia trytu w opadach dostępnych dla Krakowa, ale należy wyznaczyć funkcję wejściową trytu na podstawie lokalnych wielkości miesięcznych opadów atmosferycznych.

Historia zmian stężenia trytu w opadach atmosferycznych stwarza zasadniczo dwie możliwości zastosowania tego izotopu do określania wieku wód podziemnych. Jeżeli dysponujemy ciągami czasowymi oznaczeń trytu w badanych ujęciach wód podziemnych jest możliwe wykonanie ilościowej oceny wieku wody z wykorzystaniem tzw. modeli komorowych (np. Zuber, 2007). Często do tego celu jest stosowany program FLOWPC (Małoszewski, Zuber, 1996; Zuber, 1999), który przy założeniu odpowiedniej funkcji wejściowej stężenia trytu oraz opisującej rozkład czasów przebywania znacznika w badanym systemie, pozwala na wyznaczeniu ewolucji stężenia trytu na wyjściu z systemu. W procesie modelowania polegającym na dopasowaniu mierzonych i obliczonych stężeń trytu na wyjściu z systemu są wyznaczane parametry modelu. Najważniejszym z nich jest średni czas przebywania znacznika w systemie (wiek wody). W zależności od klasy przyjętego modelu dyspersji znacznika w systemie, procesowi dopasowania może podlegać jeden lub kilka parametrów modelu. Przykład zastosowania programu FLOWPC do określenia parametrów modelu dyspersyjnego dla studni nr 6 na obszarze GZWP-451 Piaski Bogucickie przedstawiono na rycinie 4. Najlepsze dopasowanie krzywej odpowiedzi modelu do danych pomiarowych uzyskuje się dla następujących wartości parametrów:



**Ryc. 4.** Przykład dopasowania parametrów modelu dyspersyjnego do danych pomiarowych dla studni nr 6 (GZWP-451 Piaski Bogucickie). Mniejszy wykres pokazuje funkcję rozkładu czasów dopływu wody do studni

**Fig. 4.** An example of determination of dispersion model parameters for well No. 6 (GZWP-451 Piaski Bogucickie area). Inserted plot shows transit time distribution function of water arriving in the well



**Ryc. 5.** Odpowiedź modelu dyspersyjnego na wymuszenie w postaci funkcji wejścia trytu wyznaczonej dla rejonu Krakowa, w zależności od średniego wieku wody na wyjściu z systemu. Zakresowany obszar oznacza stężenie trytu w badanej wodzie ( $7,0 \pm 0,5$  T.U.) uzyskane w wyniku pojedynczego pomiaru

**Fig. 5.** Response of the dispersion model to the tritium input function determined for the Krakow area, in relation to mean transit time of water. Hatched area represents single determination of tritium concentration in the analyzed system ( $7,0 \pm 0,5$  T.U.)

- $\beta = 0$  – parametr określający udział składowej nie zawierającej trytu w całkowitym dopływie wody do badanego ujęcia,
- $P_D = 0,3$  – tzw. parametr dyspersyjny, charakteryzujący proces dyspersji znacznika w systemie (por. Zuber, 2007),
- oraz średni wiek składowej trytowej  $t = 20$  lat.

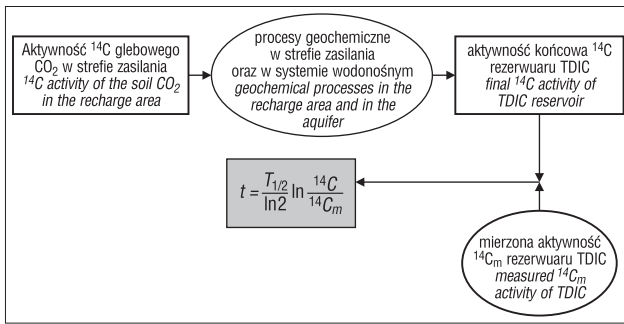
Jeżeli dysponujemy pojedynczymi oznaczeniami trytu w badanej wodzie zasadniczo jest możliwe tylko jakościowe oszacowanie poszukiwanego wieku wody. Obecność mierzalnych stężeń trytu w badanej wodzie podziemnej wskazuje jednoznacznie, że była ona zasilana w całości po 1950 r. lub zawiera domieszkę takiej wody. Brak mierzalnych stężeń trytu oznacza, że infiltracja miała miejsce

wcześniej. Kłopoty związane z interpretacją pojedynczych oznaczeń ilustruje rycina 5. Przedstawiono na niej trzy rodziny krzywych odpowiedzi modelu dyspersyjnego przepływu na funkcję wejścia trytu określoną dla Krakowa. Są to krzywe dla trzech wybranych wartości parametru  $\beta$ . Dla każdej wartości  $\beta$  zamieszczono krzywe reprezentujące trzy różne wielkości parametru dyspersyjnego  $P_D$ . Poziomy zakresowany obszar na rysunku oznacza zawartość trytu ( $7,0 \pm 0,5$  T.U.) wraz z jej niepewnością, zmierzoną w ujęciu nr 6 (GZWP-451) w 2012 r. Jak widać na rysunku, przy założeniu modelu dyspersyjnego pojedyncze oznaczenie trytu pozwala tylko na przybliżoną ocenę zakresu (lub zakresów) wyznaczanego wieku wody. Dla  $\beta = 0$  możliwy średni wiek wody może zawierać się w przedziale od ok. 8 do 25 lat lub wynosić ponad 85 lat. Przy wartości  $\beta = 0,5$  i małej dyspersji są również możliwe wieki 40–55 lat. Przykład ten stanowi ilustrację ograniczeń wynikających z pojedynczego oznaczenia stężenia trytu w wodzie.

## RADIOWĘGLOWA METODA DATOWANIA WÓD PODZIEMNYCH

Radiowęgiel ( $^{14}\text{C}$ ) jest produkowany w warunkach naturalnych w górnych warstwach atmosfery w wyniku oddziaływania promieniowania kosmicznego z jądrami azotu. Atomy  $^{14}\text{C}$  zostają szybko utlenione do  $^{14}\text{CO}_2$  i wchodzą do globalnego obiegu węgla. Gaz ten jest asymilowany przez rośliny i częściowo wydalany w strefie korzeniowej. W glebie biegają również procesy rozkładu materii organicznej, które są dodatkowym źródłem  $\text{CO}_2$ . Infiltrujące wody rozpuszczają glebowy dwutlenek węgla, który następnie bierze udział w rozpuszczaniu skał węglanowych. Pewne ilości  $^{14}\text{C}$  zostały uwolnione do atmosfery w wyniku testów broni termojądrowej. Ta antropogeniczna domieszka radiowęglu jest obecna w wodach zawierających tryt. Dla wód zasilanych przed erą atomową aktywność atmosferycznego  $^{14}\text{C}$  jest zwykle przyjmowana na stałym poziomie wynoszącym 100% węgla współczesnego (*per cent of Modern Carbon – pMC*).

Aktywność radiowęglu w rezerwarze rozpuszczonego węgla nieorganicznego (*Total Dissolved Inorganic Carbon – TDIC*) zawiera w sobie informację o wieku badanej wody. Z uwagi na półokres rozpadu  $^{14}\text{C}$  wynoszący 5730 lat, pomiar zawartości tego izotopu w rezerwarze TDIC pozwala sięgnąć do ok. 50 tys. lat wstecz. Jednak informacja o wieku wody jest dostępna dopiero po uwzględnieniu czynników modyfikujących skład izotopowy rezerwaru rozpuszczonego węgla nieorganicznego w badanym systemie wód podziemnych. Prawie zawsze stwarza to problemy związane ze stopniem rozpoznania obszaru zasilania, charakterystyki fizykochemicznej i izotopowej wód na wejściu do strefy nasyconej, rodzaju i struktury skał na drodze przepływu wody, ich składu mineralogicznego oraz zdolności do aktywnej wymiany kationowej. Dotyczy to także rodzaju i charakterystyki izotopowej skał węglanowych, składu izotopowego materii organicznej i parametrów glebowego  $\text{CO}_2$  (ciśnienie w strefie nienasyconej, skład izotopowy –  $\delta^{13}\text{C}$ ), ewentualnie dodatkowych informacji takich jak obecność geogenicznego  $\text{CO}_2$  czy wodorowęglanów będących produktami reakcji redox. Tak dokładna charakterystyka poziomów wodonośnych jest z reguły nieosiągalna.



Ryc. 6. Schemat ideowy datowania wód metodą radiowęglową  
Fig. 6. Schematic diagram of groundwater dating using radiocarbon

Proces „datowania” radiowęglowego wód można schematycznie przedstawić w postaci diagramu (ryc. 6). Aktywność radiowęglu w rozpuszczonych węglanach ulega zmniejszeniu w wyniku procesów chemicznych i fizycznych, które przebiegają w strefie nienasyconej i warstwie wodonośnej. Redukcja aktywności  $^{14}\text{C}$  rezerwuaru TDIC w wyniku tych procesów nie ma żadnego związku z rozpadem promieniotwórczym. Od stopnia rozpoznania tych procesów i umiejętności oszacowania ich wpływu na aktywność radiowęglu w rezerwarze TDIC zależy poprawność określanego wieku wody. Porównanie skorygowanej aktywności  $^{14}\text{C}$  z wartością mierzoną  $^{14}\text{C}_m$  pozwala na określenie wieku za pomocą wzoru podanego na rycinie 6.

Na przestrzeni lat sformułowano szereg modeli parametrycznych mających na celu uwzględnienie procesów geochemicznych, redukujących aktywność początkową radiowęglu w strefie aeracji i w strefie saturacji. Ich szczegółowe opisy można znaleźć w pracach przeglądowych (np. Clark, Fritz, 1997; Plummer, Glynn, 2013; Han, Plummer, 2016). W literaturze polskiej jedyny, zwarty opis najważniejszych z nich jest przedstawiony w pracy doktorskiej Kapusty (2012). W modelach tych, w zależności od stopnia skomplikowania, w różnym zakresie wykorzystuje się znajomość składu chemicznego i izotopowego wód oraz ich parametrów fizykochemicznych do wyznaczania poprawek na aktywność początkową  $^{14}\text{C}$ . Ta różnorodność podejść skutkuje znaczącym rozrzutem określanego wieku przy zastosowaniu poszczególnych modeli.

Przy odpowiednim rozpoznaniu warunków hydrogeologicznych i geochemicznych przepływu wody, najbardziej wiarygodne wieki wód można uzyskać za pomocą programu NETPATH (Plummer i in., 1991). Czas przejścia wody określa się w nim na podstawie modelowania odwrotnego pomiędzy dwoma ujęciami, uwzględniającego zmienność parametrów fizycznych, chemicznych i izotopowych wody oraz skład matrycy skalnej i fazy gazowej. Zawiera on opcje wszystkich modeli parametrycznych z dodatkowymi funkcjami, które obejmują mieszanie wód, parowanie/rozcieńczanie, wymianę izotopową z minerałami fazy stałej, utlenianie materii organicznej, odgazowanie i rozpuszczanie  $\text{CO}_2$  na każdym etapie przepływu wody oraz możliwość włączenia do obliczeń izotopowych formalizmu destylacji Rayleigh’a w procesach wytrącania minerałów.

## PODSUMOWANIE

Skład izotopów trwałych tlenu i wodoru w wodzie może być wskaźnikiem jej wieku w sensie przynależności

do określonego epizodu klimatycznego (epoki geologicznej). Jednak, jak pokazują wyniki analiz składu izotopowego wód Polski, jest to możliwe tylko w przypadku niektórych ich typów: reliktowych wód morskich, najstarszych solanek zasilanych w warunkach bardzo ciepłego klimatu, wód zasilanych w klimacie glacialnym oraz wód współczesnych (zawierających tryt) i holocenijskich. W pozostałych przypadkach napotykamy na trudności wynikające z potencjalnego mieszania wód lub wpływu orografii obszaru zasilania (efekt wysokościowy). Możliwe jest również wykorzystanie  $^{18}\text{O}$  i/lub  $^2\text{H}$  jako indykatorów wieku wód bardzo młodych (wieki poniżej 4 lat).

Tryt pozostaje wciąż najbardziej przydatnym izotopem do datowania młodych wód podziemnych. W przypadku gdy są dostępne kilkuletnie zapisy stężenia trytu dla danego ujęcia, jest możliwe zastosowanie modeli komorowych w celu wyznaczenia zarówno rozkładu wieków poszczególnych strug wody dopływających do ujęcia, jak i średniego wieku składowej trytowej. Należy zwrócić uwagę na fakt, że program FLOWPC, który jest często wykorzystywany do wyznaczania wieku wód podziemnych, umożliwia modelowanie przepływów ustalonych, w szczególności zakłada stałość parametru  $\beta$ .

Do określania wieków radiowęglowych wód podziemnych można stosować różne modele parametryczne, wykorzystujące znajomość składu chemicznego wód i/lub składu izotopowego rozpuszczonego węgla (TDIC). Jednak nawet najbardziej rozbudowane modele parametryczne nie obejmują w pełni wszystkich procesów geochemicznych, które mogą modyfikować aktywność  $^{14}\text{C}$ . Najlepszym narzędziem do obliczania wieków radiowęglowych jest NETPATH, program pozwalający na określenie stopnia modyfikacji zawartości radiowęglu w rezerwarze TDIC w wyniku różnorodnych procesów geochemicznych, również w strefie nasyconej. Wiarygodność wieków otrzymywanych przy zastosowaniu tego programu jest związana ze stopniem rozpoznania budowy geologicznej i składem mineralogicznym badanego systemu wodonośnego, niezależnie od znajomości składu chemicznego wody i jej parametrów fizykochemicznych oraz od warunków panujących w strefie zasilania. Z tego powodu obliczenia wieku radiowęglowego powinny być prowadzone przez specjalistów, którzy znają lokalne uwarunkowania i właściwości badanego systemu hydrogeologicznego.

Praca została w części sfinansowana w ramach działalności statutowej Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej (umowa nr 11.11.220.01) Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Autorzy pragną wyrazić podziękowania Recenzentom za cenne uwagi, które przyczyniły się do poprawienia jakości i przejrzystości tekstu.

## LITERATURA

- CLARK I.D., FRITZ P. 1997 – Environmental Isotopes In Hydrogeology. Lewis Publishers, New York, s. 311.  
 CIĘŻKOWSKI W., ZUBER A. 1995 – Stabilne izotopy tlenu i wodoru w zwykłych wodach podziemnych centralnej części Karpat polskich. [W:] Współczesne Problemy Hydrogeologii, t. VII, Wyd. PROFIL, Kraków: 245–250.  
 CIĘŻKOWSKI W., DOKTÓR S., GRANICZNY M., KABAT T., LIBER-MADZIARZ E., PRZYLIBSKI T., TEISSEYRE B., WIŚNIEWSKA M., ZUBER A. 1996 – Określenie obszarów zasilania wód leczniczych pochodzenia infiltracyjnego w Polsce na podstawie badań izotopowych. Zakład Badawczo-Uslugowy „Zdroje”, Wrocław (opracowanie wieloczęściowe).

- ERIKSSON E. 1958 – The possible use of tritium for estimating groundwater storage. *Tellus*, 10: 472–478
- GRABCZAK J., MAŁOSZEWSKI P., ROZANSKI K., ZUBER A. 1984 – Estimation of the tritium input functions with the aid of stable isotopes. *Catena*, 11: 105–114.
- HAN L.F., PLUMMER L.N. 2016 – A review of single-sample-based models and other approaches for radiocarbon dating of dissolved inorganic carbon in groundwater. *Earth Sci. Rev.*, 152: 119–142.
- IAEA 2013 – Isotope Methods for Dating Old Groundwater. International Atomic Energy Agency, Vienna, s. 357.
- KAPUSTA M. 2012 – Datowanie wód podziemnych z wykorzystaniem radiowęglu – zagadnienia metodyczne i zastosowanie. Praca doktorska, Wydz. Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, AGH Kraków, s. 87.
- MAŁOSZEWSKI P., RAUERT W., STICHLER W., HERRMANN A. 1983 – Application of flow models in an Alpine catchment area using tritium and deuterium data. *J. Hydrol.*, 66: 319–330.
- MAŁOSZEWSKI P., ZUBER A. 1996 – Lumped parameter models for the interpretation of environmental tracer data. [W:] *Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrology*. IAEA-TECDOC-910, IAEA, Vienna: 9–58.
- NEWMANN B.D., OSENBRÜCK K., AESCHBACH-HERTIG W., SOLOMON D.K., COOK P., ROZANSKI K., KIPFER R. 2010 – Dating of 'young' groundwaters using environmental tracers: advantages, applications, and research needs. *Isot. Environ. Health Stud.*, 46: 259–278.
- PLUMMER N.L., PRESTEMON E.C., PARKHURST D.L. 1991 – An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path. USGS Water-Resources Investigations Report, 91–4078.
- PLUMMER L.N., GLYNN P.D. 2013 – Radiocarbon dating in groundwater systems. [W:] *Isotope Methods for Dating Old Groundwater*. International Atomic Energy Agency, Vienna: 33–89.
- ROZANSKI K., GONFIANTINI R., ARAGUAS L. 1991 – Tritium in the global atmosphere: Distribution patterns and recent trends. *J. Phys. Nucl. Part.*, 17: 523–536.
- ROZANSKI K., ARAGUAS-ARAGUAS L., GONFIANTINI R. 1993 – Isotopic patterns in modern global precipitation. [W:] *Climate Change in Continental Isotopic Records*, American Geophysical Union, Washington D.C.: 1–36.
- ZUBER A. 1999 – Interpretacja wieków trytowych wód podziemnych prostymi modelami matematycznymi. *Prz. Geol.*, 47 (6): 571–573.
- ZUBER A. (red.) 2007 – *Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych*. Poradnik Metodyczny. Oficyna Wyd. Pol. Wrocław, s. 402.
- ZUBER A., RÓŻAŃSKI K., KANIA J., PURTSCHERT R. 2011 – On some methodological problems in the use of environmental tracers to estimate hydrogeologic parameters and to calibrate flow and transport models. *J. Hydrogeol.*, 19: 53–69.