

Znaczniki środowiskowe w wodach termalnych niecki podhalańskiej

Józef Chowaniec¹, Marek Duliński², Paweł Mochalski³,
Joanna Najman³, Ireneusz Śliwka³, Andrzej Zuber¹



J. Chowaniec



M. Duliński



P. Mochalski



J. Najman



I. Śliwka



A. Zuber

Environmental tracers in thermal waters of Podhale Basin. *Prz. Geol.*, 57: 685–693.

Abstract. Tritium and stable isotope data ($\delta^{18}O$ and δ^2H) for wells near the recharge area of the thermal system of the Podhale Basin indicate the presence of modern waters recharged at the lowest altitudes of the outcrops of water bearing formations. In turn, $\delta^{18}O$ and δ^2H values obtained for deep part of the basin may be interpreted as either the result of a high altitude recharge or a cold climate. Helium contents are in general unusually high but can not be interpreted quantitatively at the present stage of the study. The noble gas temperatures (NGT) values obtained from Ne and Ar data disagree with temperatures deduced from the known dependence of air temperature on altitude and altitudes of recharge areas found from the stable isotope data. High concentrations of He (ca. 10^{-4} cm³STP/g), and low NGT deduced from Ne and Ar concentrations suggest the presence of pre-Holocene water in the northeastern part of the basin, which means slow movement of water. Stable isotope and ^{14}C data indicate the presence of much younger Holocene waters in the western part of the basin.

Keywords: Podhale Basin, thermal waters, water age, environmental tracers, noble gases

Basen Podhala stanowi największy zbiornik odnawialnych wód termalnych w Polsce o temperaturze od ok. 20°C blisko obszaru zasilania do ponad 80°C w głębi basenu. Na rycinie 1 jest pokazana uproszczona mapa hydrogeologiczna obszaru zasilania i basenu z zaznaczonymi istniejącymi otworami z wodami termalnymi, wybranymi otworami z wodami zwykłymi i badanymi izotopowo źródłami. Na rycinie 2 został przedstawiony uproszczony przekrój geologiczny. Zasilanie wód niecki odbywa się na znacznych wysokościach w Tatrach, przepływ zachodzi w kierunku północnym do nieprzepuszczalnego pienińskiego pasa skałkowego, gdzie dochodzi do powolnego przesiąkania do góry i odpływu na zachód i wschód, a następnie odpowiednio na południowy zachód i południowy wschód do zlewni Dunaju. Formacją wodonośną są węglany mezozoiku i eocenu, które od granicy Tatr zagłębiają się do kilku kilometrów pod słabo przepuszczalne osady fliszu podhalańskiego. Ze względu na krasowy charakter formacji wodonośnej wydajność poszczególnych otworów jest bardzo zróżnicowana i dochodzi do ok. 500 m³/h.

Znaczniki środowiskowe (tzn. naturalne i wynikające z globalnej działalności człowieka) są przede wszystkim przydatne do określania genezy, wieku i procesów mieszania

się wód podziemnych oraz mogą być przydatne do konstrukcji modeli koncepcyjnych, a w sprzyjających warunkach także do kalibracji modeli numerycznych przepływu i transportu (migracji) substancji rozpuszczonych w wodzie. Wcześniej analizy izotopowe wód termalnych niecki zostały podsumowane przez Małecką i Nowickiego (2002), którzy potwierdzili meteoryczne pochodzenie tych wód i przypisali im wiek holoceni. Taki wiek oznacza, że obserwowane zróżnicowanie składu izotopowego tych wód jest rezultatem efektu wysokościowego, który nie został jednak bliżej rozpatrzony przez tych autorów. Zuber i in. (2008) bardziej szczegółowo zinterpretowali skład izotopowy i stężenie trytu w wodach źródeł tatrzańskich i w kilku otworach położonych blisko obszaru zasilania, podając obliczone wartości wieku wód zawierających tryt oraz szacując efekt wysokościowy. Niniejsza praca zawiera rezultaty prowadzonych obecnie badań gazów szlachetnych interpretowanych wspólnie ze wszystkimi dostępnymi analizami izotopowymi wód tatrzańskich i termalnych niecki.

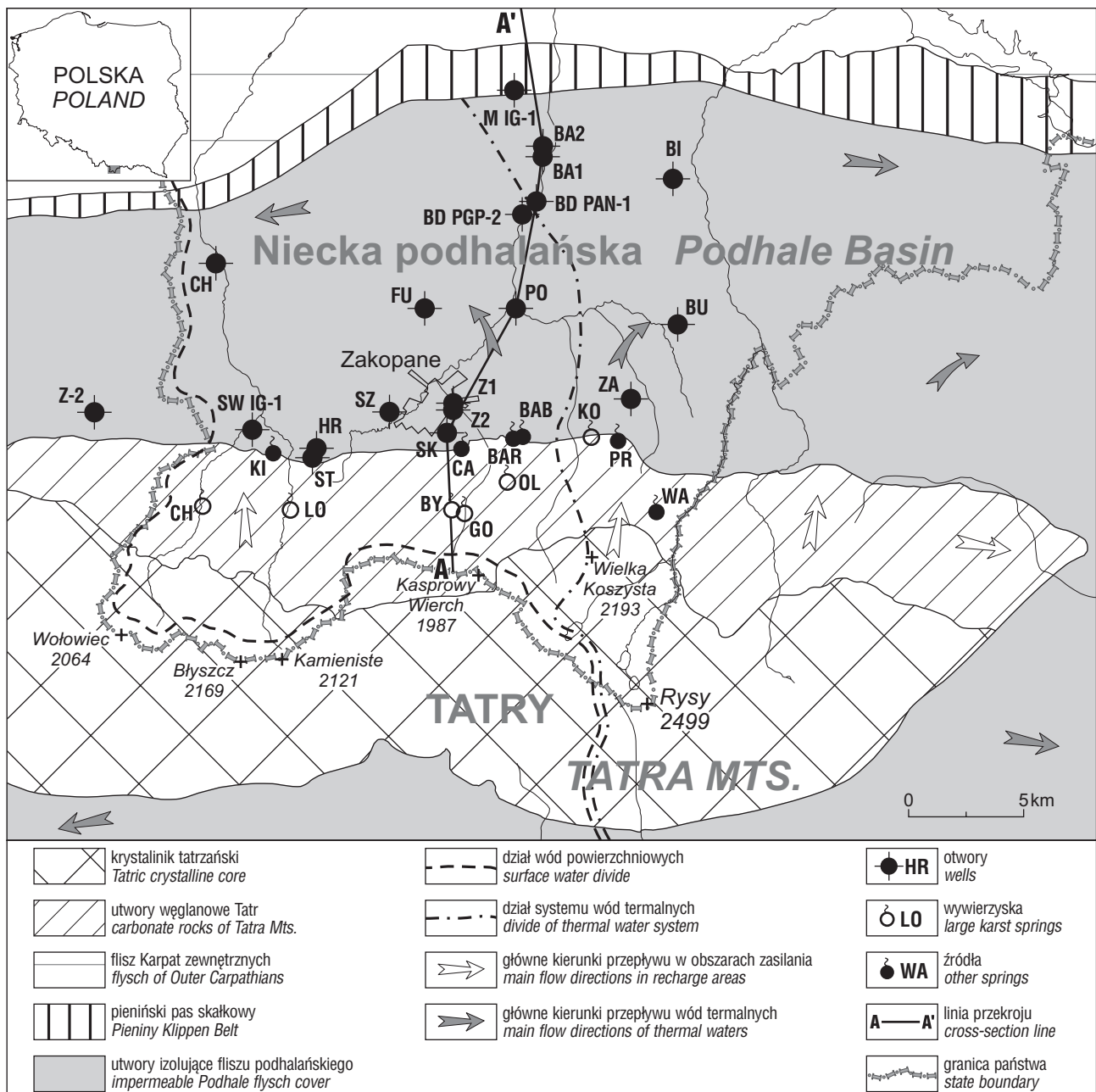
Metody

Metody znacznikowe stosowane w badaniach wód podziemnych zostały szczegółowo omówione przez Zuber i in. (2007). Przypomnijmy jednak najważniejsze pojęcia i metody mające zastosowanie do wód niecki podhalańskiej i ich obszaru zasilania. Przez średni wiek wody podziemnej w aktywnym systemie przepływu rozumie się odstęp czasu od momentu infiltracji wody (ostatniego jej kontaktu z atmosferą) do uśrednionego momentu pojawienia się w miejscu obserwacji. Znaczniki środowi-

¹Państwowy Instytut Geologiczny, Oddział Karpacki, ul. Skrzatów 1, 31-560 Kraków; jozef.chowaniec@pgi.gov.pl

²Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;

³Instytut Fizyki Jądrowej PAN, ul. Radzikowskiego 152, 31-256 Kraków



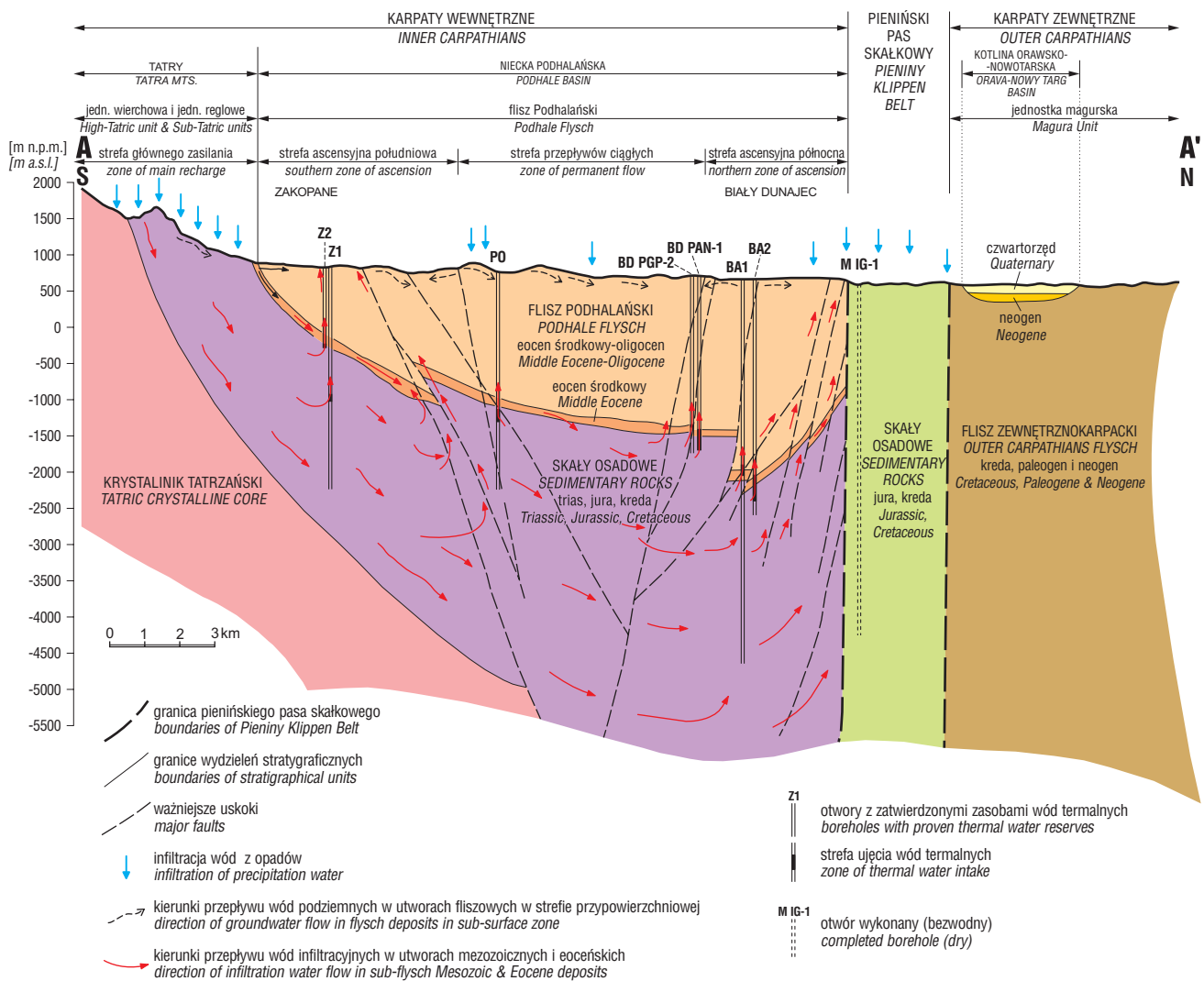
Ryc. 1. Uproszczona mapa geologiczna obszaru badań (objaśnienia skrótów — patrz tab. 1–3)
Fig. 1. Simplified geologic map of the studied area (abbreviations — see Table 1–3)

skowe, pozwalające określać średni wiek wód, a w sprzyjających warunkach także rozkład wieku, są przydatne zarówno do lepszego formułowania modeli koncepcyjnych systemów wód podziemnych, jak i do weryfikacji lub kalibracji numerycznych modeli przepływu. Pośród wielu dostępnych znaczników rutynowo są stosowane analizy składu izotopowego wody (stosunki $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ i $^2\text{H}/^1\text{H}$), analizy stężenia trytu (^3H) do datowania wód współczesnych i radiowęglu (^{14}C) z pomocniczym pomiarem trwałych izotopów tego pierwiastka ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) do datowania wód w zakresie ok. 2 tys. lat do ok. 30 tys. lat.

Skład izotopowy wody wyraża się poprzez względne odchyłki ($\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$) podanych stosunków względem wzorca (Vienna-SMOW). Jego skład jest zbliżony do średniego składu wody oceanicznej, która na pewno nie ulegała większym zmianom przez ostatnie 250 mln lat, a przypusz-

czalnie nawet od prekambriu (Kharaka & Carothers, 1986). Skład izotopowy wody pozwala określić pochodzenie wody, a dla wody infiltracyjnej także temperaturę zasilania, związaną albo z wysokością położenia obszaru zasilania w przypadku wody współczesnej, albo warunkami klimatycznymi panującymi w okresie zasilania w przypadku wody starszej. Wody współcześnie zasilane na obszarze nizin Polski mają wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ odpowiednio ok. -10‰ i -70‰ , a wody zasilane w obszarach górskich lub w chłodniejszym klimacie przedholoceniowym mają te wartości jeszcze bardziej ujemne. W zależności od przyczyny bardziej ujemnych wartości zachodzi odpowiednio albo efekt wysokościowy, albo efekt klimatyczny.

Metoda ^{14}C została uznana za zawodną w przypadku wód termalnych niecki podhalańskiej wskutek wymiany izotopowej węgla zawartego w rozpuszczonych węglanach



Ryc. 2. Uproszczony przekrój geologiczny obszaru badań
Fig. 2. Simplified geological cross-section through the studied area

z minerałami węglanowymi, co opóźnia przepływ ^{14}C w sposób raczej uniemożliwiający określenie wieku. Niezależnie od tego ograniczenia podane zakresy datowania oznaczają, że istnieje przerwa między zakresami wieków określanych metodą trytową i radiowęglową. Z tego względu w ostatnich latach próbuje się coraz częściej, i na ogół z powodzeniem, stosować metodę helową, która była jedną z najwcześniejszych metod, chociaż jej szerszy rozwój rozpoczął się dopiero w latach 70. ubiegłego wieku (Andrews & Lee, 1979; Torgersen & Clarke, 1985). W metodzie tej jest wykorzystywane nagromadzenie się ^4He , będącego wynikiem emitowania cząstek α przez jądra pierwiastków szeregów promieniotwórczych uranu i toru. Stężenia Ne, Ar, Kr i Xe (lub tylko Ne i Ar) służą do określania tzw. temperatury gazów szlachetnych (NGT — ang. *Noble Gas Temperature*) i nadmiaru rozpuszczonego powietrza. Obie te wielkości odzwierciedlają warunki istniejące na zwierciadle wody podczas zasilania (Mazor, 1972). Szczegóły metod gazów szlachetnych zostały opisane w wielu pracach (np. Cook & Herczeg, 2000; Porcelli i in., 2002; Zuber i in., 2007).

Stężenie ^4He i innych gazów szlachetnych w wodach wyraża się w cm^3/g (lub cm^3) wody lub w mmol/m^3 , przeliczone na warunki normalne (temperatura 0°C i ciś-

nienie 101,325 kPa). Stężenie He w czystej wodzie w równowadze z atmosferą w temperaturze 10°C i na poziomie morza, przeliczone na warunki normalne, wynosi $4,64 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$. Hel naturalny składa się z ^3He i ^4He , mających w atmosferze stosunek 14×10^{-7} . Dlatego nadmiar He rozpuszczonego w wodzie ponad stężenie wynikające z kontaktu z atmosferą może być w większości przypadków mierzony metodą chromatografii gazowej, nierozróżniającej składu izotopowego. W przodujących laboratoriach światowych ^4He najczęściej jest mierzony metodą spektrometrii masowej, a jego nadmiar ($^4\text{He}_{\text{exc}}$) jest wyrażany wzorem:

$$^4\text{He}_{\text{exc}} = ^4\text{H}_{\text{em}} - ^4\text{He}_{\text{eq}} - ^4\text{He}_{\text{exa}} \quad (1)$$

gdzie:

$^4\text{H}_{\text{em}}$ — mierzone stężenie,

$^4\text{He}_{\text{eq}}$ — stężenie równowagowe z atmosferą dla danej temperatury i wysokości nad poziomem morza,

$^4\text{He}_{\text{exa}}$ — stężenie wynikające z nadmiaru rozpuszczonego powietrza.

W metodzie helowej wiek wody często jest określany za pomocą wzoru (2), w przypadku pochodzenia ^4He

zarówno z wytwarzania *in situ*, jak i z dopływu dyfuzyjnego z głębszych warstw oraz przy założeniu równomiernego rozkładu ^4He w profilu warstwy wodonośnej i braku dyfuzyjnej ucieczki (Torgersen & Ivey, 1985):

$$^4\text{He}_{\text{age}} = \frac{^4\text{He}_{\text{exc}} \times nh\rho_f}{J_{\text{He}} + nh\rho_f \times \Lambda P} \quad (2)$$

gdzie:

- n — współczynnik otwartej porowatości,
- h — współczynnik miąższość warstwy wodonośnej,
- J_{He} — zewnętrzny strumień netto ^4He do warstwy wodonośnej,
- ρ_f — gęstość wody,
- Λ — współczynnik uwalniania się ^4He ze skały,
- P — wytwarzanie (produkcja) *in situ*.

Strumień ^4He ze skorupy ziemskiej wynosi zwykle $(0,2 \div 8,2) \times 10^{-6}$, a średnia wartość $2,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \times \text{rok})$, chociaż są podawane także inne wartości. Zazwyczaj przyjmuje się $\Lambda = 1$, co oznacza uwalnianie ze skały do wody całości powstającego ^4He . Jednakże uwalnianie się ^4He z litej skały jest utrudnione, a nagromadzony ^4He jest bardziej efektywnie uwalniany dopiero po procesie wietrzenia. I tak Solomon i in. (1996) wykazali, że ^4He nagromadzony w litej skale może być uwalniany z ziaren piasku powstałych z wietrzenia tej skały nawet przez 50 mln lat, co stanowi utrudnienie interpretacyjne. Wytwarzanie *in situ* w $\text{cm}^3/(\text{g} \times \text{rok})$ jest obliczane ze wzoru (3) dla stężeń uranu (C_U) i toru (C_{Th}) wyrażonych w ppm (10^{-6} g/g).

$$P_{\text{He}} = \frac{\rho_r}{n} (1,19 \times 10^{-13} C_U + 0,288 \times 10^{-13} C_{\text{Th}}) \quad (3)$$

gdzie: ρ_r — gęstość materiału skalnego.

Metoda He obejmuje znacznie szerszy zakres wieków niż inne metody, chociaż jej wiarygodność silnie zależy od prawidłowej oceny wpływu wielu parametrów. Dolny próg wynosi najczęściej 100–300 lat, chociaż nawet wiek wynoszący 10 lat jest czasem możliwy do określenia (Solomon i in., 1996). Górny zakres jest teoretycznie nieograniczony, ale w praktyce wynosi kilka milionów lat z powodu możliwej ucieczki dyfuzyjnej helu z warstwy wodonośnej.

Można wyróżnić pięć głównych źródeł nadmiaru ^4He w wodzie: (1) produkcja *in situ* w materiale skalnym warstwy wodonośnej w wyniku obecności izotopów promieniotwórczych ^{238}U , ^{235}U i ^{232}Th i ich rodzin emitujących cząstki α , czyli jądra ^4He ; (2) dyfuzyjne uwalnianie ^4He zakumulowanego w ziarnach piasku warstwy wodonośnej w czasie, gdy te wchodziły jeszcze w skład litej skały; (3) dyfuzja z głębszych warstw skorupy lub płaszczki Ziemi; (4) domieszka znacznie starszej wody zawierającej duże stężenia ^4He ; i (5) dyfuzja ze słabo przepuszczalnych lub nieprzepuszczalnych przewarstwień i warstw skalnych sąsiadujących z warstwą wodonośną. To ostatnie źródło jest szczególnie trudne do odróżnienia od źródeł (3) i (4), a więc nie zawsze jest wymieniane oddzielnie, i często wpływ tych wszystkich źródeł jest nazywany strumieniem zewnętrznym (ang. *outside flux*).

Podobnie do ^4He również ^{40}Ar , który jest rezultatem rozpadu promieniotwórczego ^{40}K , może być stosowany do datowania wód o wieku znacznie przekraczającym 10 tys. lat. Zazwyczaj jednak stosunek $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ jest stosowany jakościowo w stosunku do wartości mierzonej w wodach młodych, wynikającej z równowagi z atmosferą, tzn. 295,5.

Analizy stężenia Ne, Ar, Kr i Xe (lub tylko Ne i Ar) zazwyczaj pozwalają określać temperaturę wody panującą w przeszłości na obszarze zasilania lub, w sprzyjających warunkach, wysokość położenia obszaru zasilania. Ta temperatura jest określana symbolem NGT. Rezultaty analiz tych gazów są często zakłócone przez tzw. nadmiar powietrza, wynikający z rozpuszczenia się w wodzie więcej powietrza niż ilość wynikająca bezpośrednio z równowagi termodynamicznej na kontakcie między atmosferą i zwierciadłem wody podziemnej na obszarze zasilania, co jest wynikiem wahań zwierciadła wody i przechwytywania banieczek powietrza zatrzymanych na powierzchni fazy stałej. Nadmiar powietrza (air_{exc}) jest określany ze stężenia Ne, który jest prawie niezależny od temperatury. W praktyce zarówno wartości NGT, jak i air_{exc} są określane skomplikowanymi metodami interpretacyjnymi, zależnie od przyjętego modelu rozpuszczenia się powietrza w wodzie (Aeschbach-Hertig i in., 1999).

W niniejszej pracy są omówione wstępne wyniki analiz stężeń He, Ne i Ar w wodzie, a ich interpretacja została powiązana z dostępnymi rezultatami izotopowymi, wykonanymi dla różnych instytucji rutynowymi metodami w laboratorium Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH. Analizy gazów szlachetnych zostały przeprowadzone w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN za pomocą nowo opracowanych metod chromatografii gazów szlachetnych (Lasa i in., 2002, 2004; Mochalski i in., 2006; Pusz i in., 2007).

Rezultaty analiz i ich interpretacja

Na rycinie 3 są pokazane składy izotopowe badanych wód, tabele 1–3 zaś zawierają bardziej szczegółowe dane. Składy izotopowe wód podziemnych Tatr, drenowanych przez wywierzyska i inne większe źródła, układają się na lewo od światowej linii opadów (WMWL — *World Meteoric Water Line*), wzdłuż lokalnej linii opadów nazwanej linią Tatr. Ta lokalna linia wód infiltracyjnych jest opisana wzorem (Zuber i in., 2008):

$$\delta^2\text{H} = (8,1 \pm 0,2) \times \delta^{18}\text{O} + (14,5 \pm 2,1) \quad (4)$$

Wody zwykle udostępnione odwiertami mają podobne składy izotopowe jak źródła, a większość nawierconych wód termalnych charakteryzuje się typowymi przesunięciami wartości $\delta^{18}\text{O}$ (*isotope shifts*), spowodowanymi wymianą izotopową tlenu między cząsteczkami wody a minerałami węglanowymi. Zakładając, że przesunięcie nastąpiło od linii Tatr, otrzymuje się prawdopodobne początkowe wartości $\delta^{18}\text{O}$ w poszczególnych badanych ujęciach.

Pokazane na rycinie 3 zróżnicowania składu izotopowego współczesnych wód tatrzańskich drenowanych przez źródła są niewątpliwie rezultatem tzw. efektu wysokościowego, tzn. im wyżej położony jest obszar zasilania, tym bardziej ujemne są wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$. Według Zuber i in. (2008) efekt wysokościowy w Tatrach można wyrazić wzorami (w cytowanej pracy zostały omyłkowo opuszczone znaki wartości bezwzględnych $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$):

$$h_{18} \text{ (m n.p.m.)} = -445,3 \times |\delta^{18}\text{O}| + 3704 \quad (5)$$

$$h_2 \text{ (m n.p.m.)} = -69,1 \times |\delta^2\text{H}| + 4054 \quad (6)$$

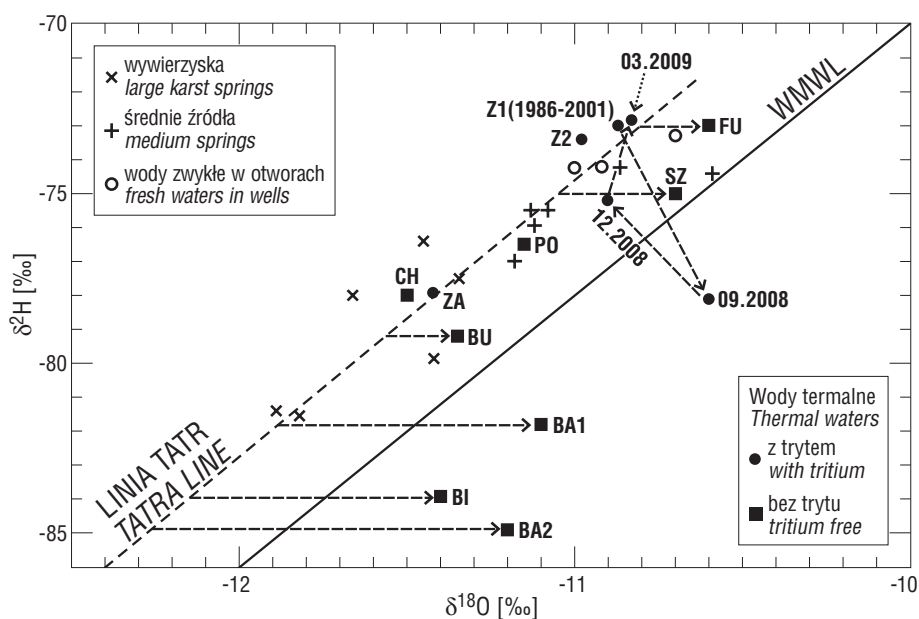
Tabele 1–3 zawierają m.in. średnie wysokości obszarów zasilania (w m n.p.m.) oszacowane na podstawie

wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ za pomocą wzorów 5 i 6. Większość wód termalnych charakteryzuje się jednak przesunięciem $\delta^{18}\text{O}$ w kierunku cięższych wartości wskutek wymiany izotopowej tlenu między wodą i minerałami węglanowymi, jak to jest pokazane na rycinie 3. W takich przypadkach efekt wysokościowy jest wiarygodny jedynie dla wartości $\delta^2\text{H}$. Woda w otworze Zakopane IG-1 charakteryzowała się stałym składem izotopowym w okresie 1986–2001, czyli przed podjęciem intensywnej eksploatacji (w latach 1969–1973 był mierzony jedynie tryt). W okresie 2008–2009 zaobserwowano znaczne zmiany, przypuszczalnie wywołane różną domieszką dużo starszej wody, przy czym w marcu 2009 r. stwierdzono powrót do pierwotnie mierzonych wartości (ryc. 3).

Łatwo zauważyć, że wody wywierzynek mają na ogół bardziej ujemne wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ niż wody innych badanych źródeł i odwiertów z wodą zwykłą, przy czym najbardziej ujemne wartości, czyli najwyższe położone obszary zasilania mają wywierzyiska Goryczkowe i Bystre. Średnie położenie wysokości obszarów zasilania, obliczone wzorami 5 i 6, wynosi ok. 1300–1600 m n.p.m. dla wywierzynek (od wywierzyiska Bystrej do wywierzyiska Koziarczyska w tab. 1) i ok. 1000–1250 m n.p.m. dla innych źródeł. Otwory położone w pobliżu obszaru zasilania i mające wyraźne stężenia trytu (tab. 2) udostępniają

wody zasilane na wysokości ok. 1000–1350 m n.p.m., przy czym jedynie otwór Zasadnia IG-1 ma najwyższe położony obszar zasilania.

Zebrane w tabeli 3 dane dotyczą otworów z wodą praktycznie pozbawioną stężeń trytu. Zestawione analizy izotopowe zostały wykonane w laboratorium AGH na zlecenie różnych instytucji. Z tabeli tej i z ryciny 3 wynika, że otwory znajdujące się w pobliżu Tatr (Szmoszkowa GT-1 i Poronin PAN-1) również udostępniają wody zasilane na niskiej wysokości. Na tej podstawie można przypuszczać,



Ryc. 3. Skład izotopowy badanych wód z pokazanymi przesunięciami wartości $\delta^{18}\text{O}$ spowodowanymi wymianą izotopową (linie poziome — patrz tekst dotyczący zmian w otworze Zakopane IG-1)

Fig. 3. Isotope composition of the investigated waters with indicated shifts of $\delta^{18}\text{O}$ caused by isotope exchange (horizontal lines; see text in relation to changes in the Zakopane IG-1 well)

Tab. 1. Dane izotopowe, wiek trytowy i średnie wysokości obszarów zasilania oszacowane na podstawie $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ dla wywierzynek (w) i źródeł tatrzańskich (źr) (wg Zuber a in., 2008)

Table 1. Isotope data of large karst (w) and medium (źr) springs, tritium ages and mean altitudes of recharge areas (after Zuber et al., 2008)

Źródło/Kod Spring/Code	Wysokość [m n.p.m.] Altitude [m a.s.l.]	Daty Dates	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\delta^2\text{H}$ ‰	Wiek [lata]* Age [years]*	h_{18}/h_2^{**} [m n.p.m.] [m a.s.l.]
w. Bystrej/BY	1160	07.1977–06.2001	-11,89±0,11	-81,4±0,6	2–4	1574±207***
w. Goryczkowe/GO	1176	12.1986–06.2001	-11,82±0,13	-81,55±0,7	2–4	1581±200***
w. Olczyskie/OL	1042	07.1977–06.2001	-11,42±0,10	-79,85±1,3	2–4	1381/1464
w. Chochołowskie/CH	974	07.1977–06.2001	-11,66±0,11	-78,0±1,2	2–4	1491/1335
w. Lodowe/LO	974	10.1984–06.2001	-11,45±0,11	-76,4±1,3	2–4	1394/1225
w. Koziarczyska/KO	942	12.1986–08.2001	-11,35±0,03	-77,5±0,9	2–4	1350/1225
źr. Waksmundzkie/WA	1075	08.1987–06.2001	-11,18±0,07	-77,0±0,4	2–4	1274/1267
źr. Kiry/KI	920	08.1987–06.2001	-10,59±0,07	-74,4±0,6	~10	1012±46***
źr. Pod Cąpkami/CA	915	12.1986–06.2001	-10,87±0,04	-74,25±0,6	~10	1146±115***
źr. Bąbystów/BAB	915	12.1986–08.1988	-11,12±0,06	-75,95±0,8	~10	1247/1194
źr. Barany/BAR	919	12.1986–06.2001	-11,13±0,16	-75,5±0,7	~10	1252/1163
źr. Przyporniak/PR	950	08.1988	-11,08	-75,5	?	1230/1163

*wiek obliczony programem FLOWPC (Małuszewski & Zuber, 1996)/ages calculated with the aid of the FLOWPC program

** h_{18} — średnia wysokość obszaru zasilania wg $\delta^{18}\text{O}$; h_2 — średnia wysokość obszaru zasilania wg $\delta^2\text{H}$

h_{18} — mean altitude of recharge area estimated from $\delta^{18}\text{O}$; h_2 — mean altitude of recharge area estimated from $\delta^2\text{H}$;

***wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ założone na podstawie mapy topograficznej/values assumed for both $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ from the topographic map

Tab. 2. Dane izotopowe i inne wybrane dane dotyczące otworów z wodą współczesną, tzn. zawierającą tryt (wg Zuber a in., 2008 i nowsze dane z 2008 r.)

Table 2. Isotope and other selected data of wells with modern water, i.e. with tritium (after Zuber et al., 2008 and new data from 2008)

Otwór/Kod Well/Code	Temperatur a Temperature [°C]	Mineralizacja Mineralization [g/dm ³]	Daty Dates	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\delta^2\text{H}$ ‰	Tryt T.U.	Wiek [lata]* Age [years]	h_{18}/h_2^* [m n.p.m.] [m a.s.l.]
Staników Żleb S-1/ST	8,0	0,23	06.1987–06.2001	-11,05±0,15	-74,8±1,2	38–13	~100	1217/1111
Hrudy Regiel IG-2/HR	10	0,31	06.1987–06.2001	-10,92±0,05	-74,2±1,0	44–15	~100	1350/1301
Skocznia IG-1/SK	16,8	0,33	12.1986–08.1987	-10,70±0,10	-73,3±0,5	32 (87)	–	1061/1011
Zakopane IG-1/ZI	35,5	0,36	08.1969–06.2001 09.2008 12.2008 03.2009	-10,87±0,05 -10,6 -10,9 -10,83	-73,0±0,5 -78,1 -75,2 -72,85	190–11 10,5±0,5 n.m.** n.m.	~85 – – –	1136/990 1016/1343 – –
Zakopane-2/ Z2	26,4	0,33	12.1986–06.2001 03.2009	-10,98±0,06 -10,92	-73,4±0,5 -75,7	60–20 n.m.	~100	1176/997
Zazadnia IG-1/ZA	22	0,19	12.1986–06.2001	-11,42±0,07	-77,9±0,5	55–16	~50	1381/1329

*jak w tab. 1/as in Table 1

Tab. 3. Dane izotopowe i inne wybrane dane dotyczące otworów z wodą przedwspółczesną, tzn. bez trytu (dane archiwalne zestawione wg Chowańca, 2009)

Table 3. Isotope and other selected data of wells with pre-modern water, i.e. without tritium (archival data after Chowaniec, 2009)

Otwór/Kod Well/Code	Temperatur a Temperature [°C]	Mineralizacja Mineralization [g/dm ³]	Data Date	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\delta^2\text{H}$ ‰	Tryt T.U.	¹⁴ C pmc	¹³ C ‰	h_{18}/h_2^* [m n.p.m.] [m a.s.l.]
Furmanowa PIG-1/FU	60,5	0,58	12.1996	-10,6	-73	1,7±0,5	37,4±1,0	-4,4	1016/990
Poronin PAN-1/PO	63,0	1,24	12.1996	-11,15	-76,5	0,0±0,5	23,2±1,0	-5,5	1261/1232
Szymoszkowa GT-1/SZ	27,8	0,38	01.2007 07.2008	-10,7 –	-75 –	0,6±0,4 n.m.	7,6 n.m.	-7,1 n.m.	1061/1128 –
Chochołów PIG-1/CH	82,0	1,24	12.1996	-11,5	-78	0,25±0,3	3,2±1,0	-3,0	1417/1336
Bukowina Tatr. PIG/ PNiG-1/BU	64,5	1,49	10.1998 07.2008	-11,2 -11,5	-79,2 -79,2	0,1±0,5 n.m.	0,8±1,0 n.m.	-1,4 n.m.	1283/1413 –
Białka Tatr. GT-1/BI	73,0	1,69	08.2008	-11,4	-83,9	n.m.	n.m.	n.m.	–
Bańska IG-1/BA1	82,0	2,69	07.1992 07.1992 01.1997 05.2008 09.2008	-10,9 -11,1 -11,5 -11,2 -10,6	-82,5 -81,5 -81 -81,8 -82,8	0,1±1,0 0,0±1,0 0,0±0,5 n.m. n.m.	3,4±1,0? 0,5±1,0 0,3±1,0 n.m. n.m.	-0,4 +0,3 -0,6 n.m. n.m.	1194/1612 – 1417/1543 1283/1612 1016/1671
Bańska PGP-1/BA2	86,0	3,12	05.2008	11,2	-84,9	n.m.	n.m.	n.m.	1283/1885

*jak w tab. 1/as in Table 1

że wody termalne są zasilane głównie w dolnych partiach wychodni mezozoicznych i eoceńskich utworów węglanowych. W takim przypadku najniższe wartości $\delta^2\text{H}$ obserwowane w otworach usytuowanych w głębi niecki (Białka GT-1, Bańska IG-1 i Bańska PGP-1) mogą wynikać z zasilania w chłodniejszym klimacie panującym przed holocelem. Pośrednie wartości obserwowane w otworze Zazadnia IG-1, usytuowanym blisko Tatr, wynikają prawie na pewno z efektu wysokościowego, a w otworach Chochołów PIG-1 i Bukowina Tatrzańska PIG/PNiG-1, usytu-

owanych w głębi systemu, przypuszczalnie ze współdziałania wody zasilanej w chłodniejszym klimacie. Wyjątek stanowi otwór Furmanowa PIG-1, który mimo odległego położenia od obszaru zasilania zawiera wodę o składzie izotopowym wskazującym nisko położony obszar zasilania i o bardzo młodym wieku, jak to wynika z wyjątkowo wysokiej zawartości ¹⁴C.

Niskie zawartości ¹⁴C i wysokie wartości ¹³C w większości zbadanych wód uznano za wynik wymiany izotopowej węgla pomiędzy węglanami rozpuszczonymi i fazą

Tab. 4. Stężenia Ne, Ar i nadmiaru He (w cm^3/g w warunkach normalnych) oraz obliczone z Ne i Ar wartości temperatury zasilania (NGT) i nadmiaru powietrza (air_{exc}) dla wysokości obszarów zasilania oszacowanych z $\delta^2\text{H}$

Table 4. Concentrations of Ne, Ar and He_{exc} in $\text{cm}^3/\text{STP}/\text{g}$, as well as noble gas temperature (NGT) and air_{exc} calculated for altitudes estimated from $\delta^2\text{H}$

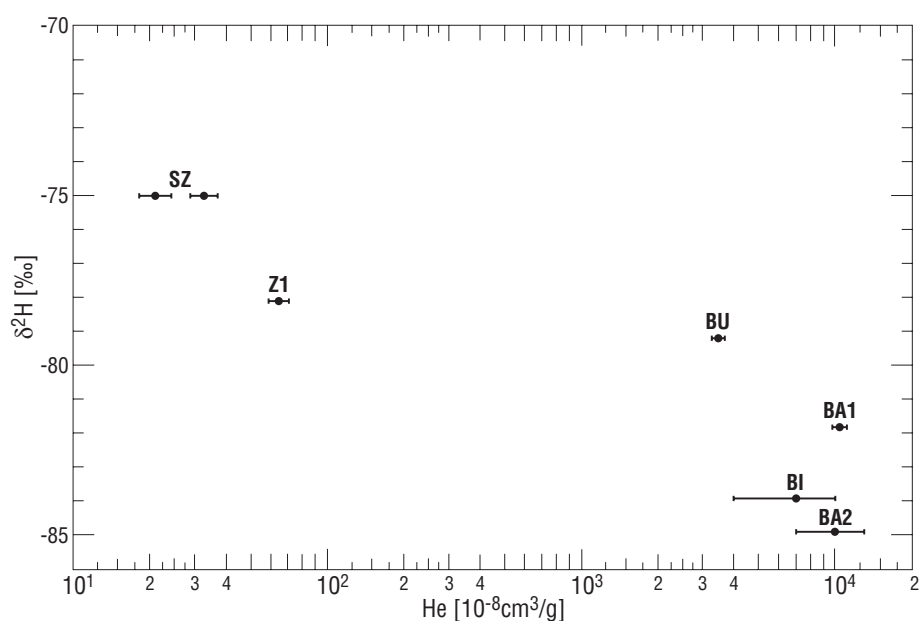
Otwór/Kod Well/Code	Data Date	He_{exc} 10^{-8}	Ne 10^{-7}	Ar 10^{-4}	NGT [°C]	air_{exc} [cm^3/dm^3]
Zakopane IG-1/Z1	09.2008	65±6	2,40±0,06	3,9±0,1	5,9±1,2	4,1
Szymoszkowa GT-1/SZ	01.2007	33±4	3,30±0,06	4,46±0,08	5,6±0,5	–
	07.2008	21,3±3	3,63±0,07	4,92±0,08	2,8±0,8	11,0
Bukowina Tatr. PIG/PNiG-1/BU	07.2008	3467±200	3,33±0,10	4,66±0,04	2,7±0,5	9,7
Białka Tatr. GT-1/BI	08.2008	2350 2595	1,48±0,06 1,60±0,06	0,27±0,06 0,16±0,06	Próbka odgazowana/Sample degassed	
	08.2008	11 770±710 9254±560	4,12±0,12 3,95±0,12	5,5±0,2 4,6±0,15	0,7*	11,8*
Bańska IG-1/BA1	05.2008	1028±72	0,18	0,95	Próbka odgazowana/Sample degassed	
	08.2008	11 770±710 9254±560	4,12±0,12 3,95±0,12	5,5±0,2 4,6±0,15	0,7*	11,8*
Bańska PGP-1/BA2	05.2008	1161±93	0,817	1,98	Próbka odgazowana/Sample degassed	

*dla nierealnie niskiej wysokości wynoszącej 600 m n.p.m./for unrealistically low recharge altitude of 600 m a.s.l.

stałą, co nie pozwala na wiarygodną ocenę wieku wód pozbawionych trytu, stanowi także trudność w interpretacji wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$, tzn. rozróżnienia efektu wysokościowego od ewentualnego efektu klimatycznego. Ze względu na ograniczenia metody ^{14}C podjęto próbę zastosowania metody helowej, będącej najstarszą metodą datowania wód, przechodzącą jednak w ostatnich latach renesans związany z udoskonaleniem metod analitycznych i interpretacyjnych. Wykonane dotychczas analizy wykazały bardzo wysokie stężenia He w wodzie i jego duże zróżnicowanie od $(2,0\pm 6,5) \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ wody w warunkach normalnych w otworach Zakopane IG-1 i Szymoszkowa GT-1SZ do ok. $3,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ w otworze Bukowina Tatrzańska PIG/PNiG-1. W otworze Bańska IG-1 pierwsze próbkowanie nie zakończyło się powodzeniem, ale podczas powtórnego pobierania próbek udało się uniknąć odgazowania i otrzymano $10,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ jako średnie stężenie He z dwóch oznaczeń (tab. 4). Dotychczas nie udało się pobrać reprezentatywnych próbek do analizy gazów szlachetnych z otworów Bańska PGP-1 i Białka GT-1 — zmierzone stężenia Ne i Ar są dla tych otworów ok. 3–5 razy zbyt niskie, gdyż są wynikiem odgazowania wody podczas jej przepływu w otworze do powierzchni. Po przemnożeniu zmierzonego stężenia He przez współczynnik wynikający z krotności odgazowania otrzymuje się podobny rząd stężenia tego gazu do wartości zmierzonej w otworze Bańska IG-1. Oczywiście, niepewność takiego oszacowania jest bardzo duża, co jest odpowiednio wyrażone na rycinie 4.

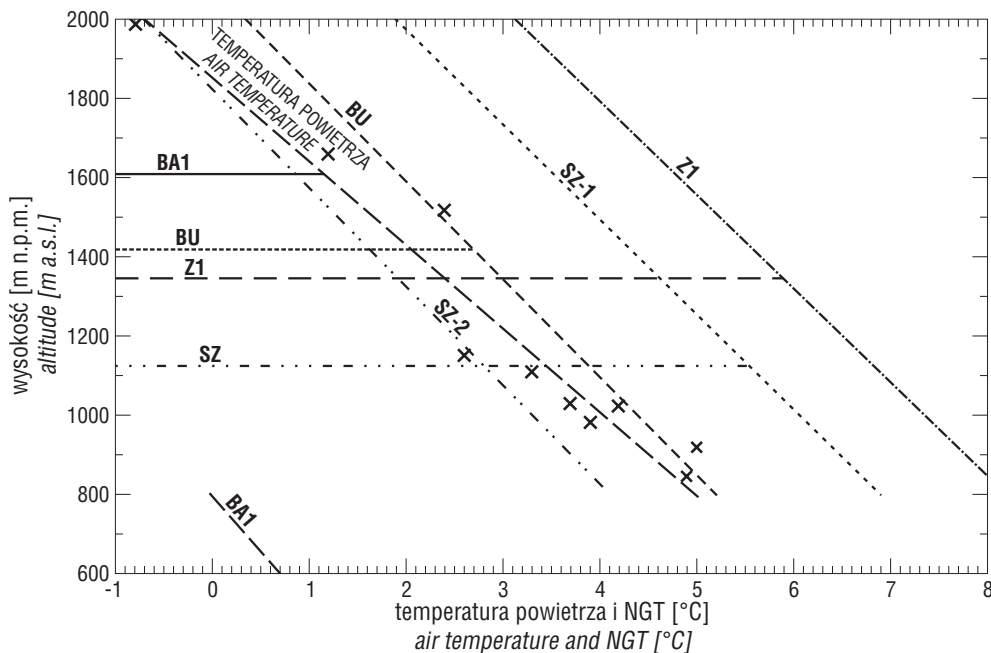
Dane trytowe uzyskane w latach 1969–2001 posłużyły do określenia średniego wieku wody w otworze Zakopane IG-1 (Z1), wynoszącego

jedynie ok. 85 lat, co jest raczej niezgodne ze stosunkowo wysokim stężeniem He zmierzonym w 2008 r., tj. $(65\pm 6) \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$. Woda w otworze Szymoszkowa GT-1, usytuowanym w podobnej odległości od granicy Tatr (patrz ryc. 1), jest znacznie starsza, gdyż nie zawiera trytu i ma niską zawartość ^{14}C , a mimo to stężenie nadmiaru He jest 2–3 razy niższe niż w Zakopanem. Na obecnym etapie badań nie wiadomo, czy w Zakopanem zmierzono anomalnie wysokie stężenie He związane ze zmianami składu izotopowego wody, czy ewentualnie na kierunku przepływu do otworu Szymoszkowa nagromadzenie He jest niższe niż we wschodniej części niecki. W każdym z tych przypadków, jeśli założymy się liniowe narastanie stężenia He z wiekiem, otrzymujemy się wiek wody w otworach Białka GT-1, Bańska IG-1 i Bańska PGP-1 znacznie przekraczający 10 tys. lat.



Ryc. 4. Związek między stężeniem He i wartością $\delta^2\text{H}$ (w otworach BI — Białka GT-1 i BA2 — Bańska PGP-1 stężenie He zostało oszacowane z pozostałości po częściowym odgazowaniu się wody przed jej pobraniem — patrz tekst)

Fig. 4. Relation between He concentrations and $\delta^2\text{H}$ value (for the BI — Białka GT-1 and BA2 — Bańska PGP-1 wells He concentrations were estimated from the remnants after a partial degassing of water prior to sampling)



Ryc. 5. Temperatura powietrza (x) w zależności od wysokości położenia stacji obserwacyjnej (wg Konćka i Orlicza, 1974) i odpowiadająca jej linia oraz zależności wartości NGT w funkcji wysokości położenia obszaru zasilania. Linie poziome odpowiadają wysokościami oszacowanym z wartości $\delta^2\text{H}$ (dwa pomiary gazów w otworze Szymoszkowa, oznaczone jako SZ-1 i SZ-2, dały różne wartości NGT)

Fig. 5. Air temperature (x) as a function of altitude of the observation station (after Konćek and Orlicz, 1974) and a corresponding line as well as NGT values as functions of the altitude of the supposed recharge area (for the well Szymoszkowa, two independent analyses (SZ-1 and SZ-2) yielded different NGT values). Horizontal lines represent mean altitudes of the recharge areas estimated from $\delta^2\text{H}$ values

Nie wiadomo też, czy wyraźnie zaznaczające się na rycinie 4 dwie oddzielne grupy punktów, mimo zastosowania skal logarytmicznej, są przypadkiem wynikającym z ograniczonej liczby oznaczeń czy raczej prawidłowością charakterystyczną dla całego lub części badanego systemu. Wysokie stężenie nadmiaru He w otworach Bukowina Tatrzańska PIG/PNiG-1, Białka GT-1, Bańska IG-1 i Bańska PGP-1 może być wynikiem nieoczekiwanie dużego strumienia dyfuzyjnego He z głębszych warstw lub wynikiem jego nagromadzenia się wskutek obecności w głębi niecki stref stagnacyjnych, przypuszczalnie związanych z istnieniem bloków tektonicznych odseparowanych uskokiemi od aktywnych stref przepływu. Mimo braku oznaczeń He w otworach Poronin PAN-1 i Furmanowa PIG-1 inne dane znacznikowe wskazują na obecność wód znacznie młodszych niż w otworze Bukowina.

Stężenie He w wodach wschodniej części niecki podhalańskiej jest nieoczekiwanie bardzo wysokie w porównaniu z wartościami obserwowanymi w kilku innych systemach wód podziemnych obszaru Polski (Zuber i in., 1995, 2000, 2004, 2005, 2007). I tak w wodach pochodzących z zasilania w zimniejszym klimacie przedholoceńskim stwierdzono następujące wartości (wyrażone w $10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$ wody w warunkach normalnych):

- w utworach węglanowych triasu północnego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego 110–200 (1860 w strefie stagnacyjnej),
- w wapieniach malmu rejonu Krakowa 100–550,
- w piaskach oligocenu niecki mazowieckiej 50–180,
- w granitach Cieplic Śląskich Zdroju 8300–14 500.

W wymienionych przykładach wody zasilane pod koniec ostatniego zlodowacenia mają zazwyczaj stężenia nad-

miaru ^4He (w bardzo dobrym przybliżeniu także nadmiaru He) znacznie poniżej wartości obserwowanych w niecce podhalańskiej. Wyjątek stanowią wody termalne Cieplic Śląskich Zdroju, które przypuszczalnie są zasilane w rejonie wyeksploatowanego już złoża uranu. W płytkich wodach mineralnych Buska Zdroju stwierdzono stężenia nadmiaru ^4He wynoszące $(12+15) \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$, ale wiek tych wód oszacowano na 90–270 tys. lat (Zuber i in., 1997). Wodę mineralną o podobnym stężeniu helu i wieku stwierdzono w Dobrowodzie k. Buska (Chowaniec i in., 2009).

W niektórych z omówionych przypadków wiek określono wg wzoru (1), a wartość strumienia zewnętrznego zaczerpnięto z literatury. W innych

wiek oszacowano przez porównanie nadmiaru ^4He z rezultatami jednego lub dwóch oznaczeń, dla których udało się określić wiek innymi metodami. Dotychczasowe rezultaty analiz wód niecki podhalańskiej nie upoważniają do zastosowania podobnych metod interpretacyjnych. Niemniej porównanie uzyskanych rezultatów z podanymi przykładami sugeruje, że w głębi niecki znajdują się wody mające przypuszczalnie wiek przedholoceński. Nie ma jednak pewności, czy bardzo wysokie stężenia He są wynikiem jedynie znacznego wieku wód, czy też istnieje wyjątkowo silny strumień dyfuzyjny He z głębszych formacji.

Stężenia Ne, Ar, Kr i Xe w kombinacji ze znaną zależnością temperatury powietrza okazały się bardzo przydatne do lepszej identyfikacji obszarów zasilania wód termalnych Cieplic Śląskich Zdroju i Łądką Zdroju (Zuber i in., 1995). Podobne zastosowanie gazów szlachetnych opisali Manning i Solomon (2003). Na tej podstawie podjęto podobną próbę w odniesieniu do wód termalnych niecki podhalańskiej, która jedna według rezultatów pokazanych na rycinie 5 okazała się niezbyt obiecująca. Na rysunku tym są pokazane dane doświadczalne i linia zależności temperatury atmosfery od wysokości stacji obserwacyjnej (wyrażonej w m n.p.m.) oraz obliczone ze zmierzonych stężeń Ne i Ar zależności NGT od wysokości obszaru zasilania (linie ukośne) dla poszczególnych próbek. Linie poziome oznaczają średnie wysokości położenia obszaru zasilania wyznaczone z wartości składów izotopowych. W idealnym przypadku linie NGT powinny się przecinać z linią atmosfery dla oczekiwanych wartości temperatury lub wysokości, a te punkty przecięcia powinny być zgodne z punktami przecięcia się linii wysokości wyznaczonych ze składu izotopowego wody z linią temperatury atmosfery.

Dla drugiego pomiaru w otworze Szymoszkowa (SZ-2 na ryc. 5) i w otworze Bukowina Tatrzańska PIG/PNiG-1, temperatura odczytana z przecięcia się linii powietrza z liniami wysokości obliczonymi z wartości ^2H są względnie zgodne. Dla pierwszego pomiaru w otworze Szymoszkowa (SZ-1 na ryc. 5) i w otworze Zakopane IG-1 wartości NGT są znacznie zawyżone, co może być rezultatem odgazowania wody podczas przepływu przez kanały krasowe mające kontakt z atmosferą.

Wysokość położenia obszaru zasilania wody w otworze Bańska IG-1 wynosi, wg wartości $\delta^2\text{H}$, ok. 1610 m n.p.m. (tab. 3), co odpowiada wg ryciny 5 temperaturze $1,1^\circ\text{C}$, natomiast wg metody gazów szlachetnych temperatura wynosi $0,7^\circ\text{C}$, ale dla nierealnie niskiej wysokości 600 m n.p.m. Widoczna tu jest całkowita niezgodność rezultatów, którą można wytłumaczyć jedynie pochodzeniem wody z opadów w zimnym klimacie przedholoceniście. Taka interpretacja jest zgodna z hipotezą zasilania w zimnym klimacie przedholoceniście opartą na danych izotopowych. Rozważając ogólnie rezultaty analiz Ne i Ar w wodach niecki podhalańskiej, należy stwierdzić, że w przeciwieństwie do wód termalnych Sudetów brak jest spójności danych temperaturowych atmosfery i wartości NGT (ryc. 5). Nie jest to jednak przypadek odosobniony, gdyż podobny brak spójności zaobserwowali Aeschbach-Hertig i in. (1999) dla niektórych ujęć wód podziemnych w Alpach.

Wnioski

Reasumując, można przypuszczać, że wody udostępnione otworami Białka GT-1, Bańska IG-1 i Bańska PGP-1 znajdują się strefie bardzo wolnych przepływów (np. wskutek istnienia uszczelniających uskoków — patrz ryc. 2) i są dużo starsze od wód wieku holoceniście znajdujących się bliżej wychodni. Te wyniki oznaczają, że we wschodniej części niecki podhalańskiej i w głębi jej centralnej części istnieją strefy o niskiej odnawialności zasobów, co oznacza konieczność starannego gospodarowania tymi zasobami, aby odpowiednio je chronić. Chociaż z otworów Poronin PAN-1 i Furmanowa PIG-1 nie można pobrać próbek do analizy gazów szlachetnych, to skład izotopowy wody i zawartość ^{14}C sugerują młody wiek wody, co oznacza znacznie szybszy przepływ wód w zachodniej części niecki i w początkowej strefie części centralnej niż w części wschodniej.

Niniejsza praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr N N525 402334, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

AESCHBACH-HERTIG W., PETER F., BEYERLE U. & KIPFER R. 1999 — Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resour. Res.*, 35(9): 2779–2792.
 ANDREWS J.N. & LEE D.J. 1979 — Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and paleoclimatic trends. *J. Hydrol.*, 41: 233–252.
 CHOWANIEC J. 2009 — Studium hydrogeologii zachodniej części polskich Karpat. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 434.
 CHOWANIEC J., NAJMAN J., OLSZEWSKA B. & ZUBER A. 2009 — Pochodzenie i wiek wody mineralnej w Dobrowodzie k. Buska Zdroju. *Prz. Geol.*, 57(4): 286–293.

COOK P.G. & HERCZEG A.I. (eds.) 2000 — Environmental tracers in subsurface hydrology. Kluwer Acad. Publ., Boston.
 KHARAKA Y.K. & CAROTHERS W.W. 1986 — Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of deep basin brines. [In:] Fritz P. & Fontes J.C. (eds.) *Handbook of environmental isotope geochemistry*, vol. 2: The terrestrial environment. Elsevier, Amsterdam: 305–360.
 KONČEK M. & ORLICZ M. 1974 — Teplotne pomery. [W:] Konček M. i in. *Klima Tatier*. Slovenska Akademia Vied. Bratislava.
 LASA J., MOCHALSKI P. & ŁOKAS E. 2002 — Determination of argon in air and water. *Analytical Chem.* (Warsaw), 47: 839–845.
 LASA J., MOCHALSKI P. & PUSZ J. 2004 — Evaluation of a pulse-discharge helium detector for the determination of neon concentrations by gas chromatography. *J. Chrom. A*, 1035: 261–264.
 MAŁECKA D. & NOWICKI Z. 2002 — Skład izotopowy wód podziemnych Tatr i Podhala. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 404, *Hydrogeologia IV*: 67–83.
 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.
 MANNING A.H. & SOLOMON D.K. 2003 — Using noble gases to investigate mountain-front recharge. *J. Hydrol.*, 275(3–4): 194–207.
 MAZOR E. 1972 — Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from noble gases dissolved in groundwaters, Jordan Rift Valley, Israel. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36: 1321–1336.
 MOCHALSKI P., LASA J. & ŚLIWKA I. 2006 — Simultaneous determination of Ne, Ar, and N_2 in groundwater by gas chromatography. *Chem. Anal.* (Warsaw), 51: 825.
 PORCELLI D., BALLENTINE C.J. & WIELER R. (eds.) 2002 — Noble gases in geochemistry and cosmochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47. Geochemical Society, Washington, DC.
 PUSZ J., LASA J. & ŚLIWKA I. 2007 — Metoda chromatografii gazowej w pomiarach stężenia helu w wodach podziemnych. [W:] Szczepański A., Kmiecik E. & Żurek A. (red.) *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. XIII, cz. 2. AGH, Kraków: 303–311.
 SOLOMON D.K., HUNT A. & POREDA J. 1996 — Source of radiogenic helium 4 in shallow aquifers: implications for dating young groundwater. *Water Resour. Res.*, 32: 1805–1813.
 TORGERSEN T. & CLARKE W.B. 1985 — Groundwater dating with helium isotopes, I. An evaluation of sources and the continental flux of crustal ^4He in the Great Artesian Basin, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 1211–1218.
 TORGERSEN T. & IVEY G.N. 1985 — Helium accumulation in groundwater II: A model for the crustal ^4He degassing flux. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 2425–2452.
 ZUBER A., MAŁECKI J.J. & DULIŃSKI M. 2008 — Groundwater ages and altitudes of recharge areas in the Polish Tatras Mts. as determined from ^3H , $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ data. *Geol. Quart.*, 52 (1): 71–80.
 ZUBER A., OSENBRÜCK K., WEISE S.M., KOWALCZYK A. & RUBIN K. 2005 — Rezultaty badań gazów szlachetnych w GZWP-327, Lubliniec-Myszków. [W:] Kowalczyk A. & Rózkowski A. (red.) *Hydrogeologia obszarów zurbanizowanych i uprzemysłowionych*, t. 2. Pr. Wydz. Nauk o Ziemi US, 37: 189–196.
 ZUBER A., WEISE S.M., MOTYKA J., OSENBRÜCK K. & RÓŻAŃSKI K. 2004 — Age and flow pattern of groundwater in a Jurassic limestone aquifer and related Tertiary sands derived from isotope, noble gas and chemical data. *J. Hydrol.*, 286 (1–4): 87–112.
 ZUBER A., WEISE S.M., OSENBRÜCK K., GRABCZAK J. & CIĘŻKOWSKI W. 1995 — Age and recharge area of thermal waters in Łądek Spa (Sudeten, Poland) deduced from environmental isotope and noble gas data. *J. Hydrol.*, 167: 327–349.
 ZUBER A., WEISE S.M., OSENBRÜCK K. & MATEŃKO T. 1997 — Origin and age of saline waters in Busko Spa (southern Poland) determined by isotope, noble gas, and hydrochemical methods: Evidence of interglacial and pre-Quaternary recharge. *Appl. Geochem.*, 12: 643–660.
 ZUBER A., WEISE S.M., OSENBRÜCK K., PAJNOWSKA H. & GRABCZAK J. 2000 — Age and recharge pattern of the Mazovian basin (Poland) as indicated by environmental tracers. *J. Hydrol.*, 233: 174–188.
 ZUBER A., RÓŻAŃSKI K. & CIĘŻKOWSKI W. (red.) 2007 — *Metody znacznikowe w hydrogeologii — poradnik metodyczny*. Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.

Praca wpłynęła do redakcji 15.05.2009 r.

Po recenzji akceptowano do druku 23.06.2009 r.