



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Praca doktorska

Mgr inż. Jakub Bartyzel

Wykorzystanie środowiskowych znaczników gazowych (SF_6 , SF_5CF_3 , CCl_2F_2 , CBrF_3) do datowania wód podziemnych – zagadnienia metodyczne i zastosowania

Promotor: **Prof. dr hab. inż. Kazimierz Różański**

Kraków, 2014

Oświadczenie autora rozprawy:

Oświadczam, świadomy odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałem osobiście i samodzielnie i że nie korzystałem ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

data, podpis autora

Oświadczenie promotora rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

data, podpis promotora rozprawy

*Składam serdeczne podziękowania
opiekunowi i promotorowi pracy
**Prof. dr hab. inż. Kazimierzowi
Różańskiemu***

*za okazane nieocenione wsparcie oraz
rozumienie i cierpliwość.*

*Za wprowadzenie w tematykę hydrologii oraz
stworzenie twórczej atmosfery sprzyjającej
realizacji pracy.*

*Dziękuję wszystkim pracownikom
i doktorantom Zespołu Fizyki
Środowiska,*

*a w szczególności: **Dr inż. Januszowi
Rośkowi, Dr inż. Jarosławowi Nęckiemu,
Dr inż. Mirosławowi Zimnochowi,
Dr inż. Łukaszowi Chmurze, Mgr. inż.
Michałowi Galkowskiemu, Mgr. inż.
Damianowi Ziębie,***

*za pomoc i współpracę w prowadzeniu moich
badań.*

*Dziękuję **Dr inż. Annie Żurek** z Wydziału
Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
AGH*

Za wsparcie oraz poświęcony czas.

*Kieruje również spóźnione ale szczere
podziękowania do: **Śp. dr inż. Adama Korusa***

*za wprowadzenie mnie w tematykę
chromatografii gazowej i zarażenie pracą
laboratoryjną*

Spis treści

1.	Wstęp.....	9
1.1.	Wprowadzenie do problemu.....	9
1.2.	Cele pracy.....	9
2.	Datowanie wód podziemnych	11
2.1.	Przegląd znacznikowych metod datowania wód.....	11
2.2.	Metoda trytowa określania wieku wód.....	15
2.3.	Metody wykorzystujące antropogeniczne znaczniki gazowe.....	18
2.3.1.	Freony, SF ₆	19
2.3.2.	Nowe antropogeniczne znaczniki gazowe (SF ₅ CF ₃ , H-1301).....	20
3.	Pomiary stężeń gazów rozpuszczonych w wodzie - podstawy teoretyczne	23
3.1.	Metoda fazy nadpowierzchniowej.....	23
3.1.1.	Metoda statyczna	25
3.1.2.	Metoda dynamiczna.....	27
3.2.	Korekty mierzonych stężeń gazów rozpuszczonych w wodzie.....	29
4.	System pomiarowy do analiz stężeń antropogenicznych gazów śladowych w atmosferze i w wodzie	31
4.1.	Założenia systemu pomiarowego	31
4.2.	Układ do ekstrakcji <i>in situ</i> gazów rozpuszczonych w wodzie	32
4.3.	Pułapka kriogeniczna	35
4.4.	Chromatograf gazowy	39
4.4.1.	Kolumny	39
4.4.2.	Detekcja.....	40
4.4.3.	Oprogramowanie	42
4.5.	Obliczenia stężeń mierzonych gazów śladowych	45
4.5.1.	Próbki atmosferyczne	45
4.5.2.	Próbki wodne.....	46
4.6.	Parametry operacyjne systemu	49
4.6.1.	Powtarzalność oraz próg wykrywalności	50
4.6.2.	Poziom kontaminacji (blank)	51
4.7.	Kalibracja pomiarów stężeń antropogenicznych znaczników gazowych.....	51
5.	Pomiary stężeń badanych gazów śladowych w atmosferze	54
5.1.	Sześciofluorek siarki (SF ₆)	54
5.2.	Trifluorometylo-pentafluorek siarki (SF ₅ CF ₃).....	56

5.3.	Freon CFC-12 (CCl_2F_2)	57
5.4.	Halon H-1301 (CBrF_3)	58
6.	Pomiary stężeń badanych gazów śladowych w wodach powierzchniowych, w strefie aeracji oraz w wybranych systemach wód podziemnych	61
6.1.	Wody powierzchniowe.....	61
6.2.	Strefa aeracji.....	62
6.3.	Wody podziemne.....	63
6.3.1.	Fontainebleau, Francja	64
6.3.2.	Żarnowiec, Pomorze Gdańskie.....	67
6.3.3.	Zbiornik Piaski Bogucice	70
7.	Podsumowanie.....	75
8.	Spis literatury	78
8.1.	Spis stron internetowych	82

1. Wstęp

1.1. Wprowadzenie do problemu

Wody podziemne w Polsce stanowią jeden z istotniejszych rezerwuarów wody pitnej. Na niektórych obszarach (rejonny nizinne oraz nadmorskie) zaspokajają one większość zapotrzebowania gospodarstw domowych. 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 znaczenie gospodarcze tych wód jako źródła wody pitnej jak i z uwagi na ich podatność na zanieczyszczenia antropogeniczne różnego typu. Właściwe gospodarowanie zasobami młodych wód podziemnych jak i ich ochrona wymaga ilościowych informacji o dynamice przepływu. Informacje takie mogą być uzyskane bezpośrednio z badań znacznikowych bądź z trójwymiarowych modeli przepływu. Oprócz dostarczenia informacji o skali przepływu, antropogeniczne znaczniki środowiskowe mogą być również wykorzystane jako całkowicie niezależne narzędzie do kalibracji i walidacji numerycznych modeli przepływu i transportu.

Metody znacznikowe stosowane są w hydrologii od lat 50-tych ubiegłego wieku. Pierwszym znacznikiem środowiskowym wykorzystanym do datowania młodych wód był tryt (Eriksson, 1958; Davis i in. 1967). W latach 70-tych ub. wieku zaczęto wykorzystywać freony, antropogeniczne gazy śladowe emitowane do atmosfery, jako indykatory wieku wód (IAEA, 2006; Darling i in., 2012). W kolejnych latach rozszerzono paletę stosowanych gazowych znaczników antropogenicznych o szściefluorek siarki (Zuber i in., 2005; Darling i in., 2012). Jednakże, wykorzystanie w hydrologii zarówno trytu jak i freonów czy SF₆ napotyka na narastające trudności. W przypadku trytu, jego stężenia w atmosferze po wystąpieniu silnego maksimum w latach 60-tych ub. wieku związanego z próbnymi eksplozjami jądrowymi, coraz bardziej zbliżają się do poziomu naturalnego. To znacznie utrudnia prawidłową interpretację mierzonych stężeń trytu w wodach podziemnych w kategoriach wieku wody. Freony, z uwagi na mnogość źródeł punktowych na powierzchni, często występują w wodach podziemnych w anomalnie wysokich stężeniach, co uniemożliwia ilościową interpretację hydrologiczną. Ponadto, Freon-11 łatwo podlega degradacji w środowisku wodnym, co również utrudnia jego wykorzystanie w hydrologii. Wreszcie, pojawia się coraz więcej danych wskazujących na naturalną produkcję sześciefluorku siarki w formacjach geologicznych. Ocena tej produkcji jest praktycznie niemożliwa. Stąd, choć SF₆ z uwagi na jego niemal liniowy narost stężenia w atmosferze, jest potencjalnie bardzo atrakcyjnym indykatozem wieku młodych wód podziemnych w hydrologii, w niektórych sytuacjach jego wykorzystanie napotyka na znaczne trudności. W związku z tym trwają poszukiwania i próby związane z wykorzystaniem innych śladowych substancji antropogenicznych obecnych bądź pojawiających się w atmosferze, jako indykatory wieku wód podziemnych.

Opracowanie i wdrożenie do praktyki hydrologicznej w kraju nowych metod datowania młodych wód podziemnych jest szczególnie pożądane w kontekście wdrażania Ramowej Dyrektywy Wodnej, która nakłada na kraje członkowskie Unii Europejskiej obowiązek wszechstronnej oceny jakości zasobów wód podziemnych w danym kraju i doprowadzenia do dobrego stanu tych systemów wód podziemnych, które uległy degradacji na wskutek działalności człowieka, w perspektywie czasowej najbliższych kilkunastu lat.

1.2. Cele pracy

Naczelnym celem prac badawczych realizowanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie układu pomiarowego umożliwiającego datowanie młodych wód

podziemnych z wykorzystaniem zestawu antropogenicznych znaczników gazowych obecnych w środowisku (SF_6 , SF_5CF_3 , CFC-12, H-1301) oraz przetestowanie tego układu w warunkach terenowych. Dla zrealizowania powyższego celu sformułowano szereg celów szczegółowych:

- (i) Zaprojektowanie systemu analitycznego do analiz gazów śladowych w powietrzu i w wodzie metodami chromatograficznymi z wykorzystaniem detektora ECD oraz kriogenicznego wzbogacania próbek. System powinien się charakteryzować parametrami analitycznymi (próg wykrywalności, powtarzalność) umożliwiającymi jego praktyczne wykorzystanie w zastosowaniach hydrologicznych. Ponadto, system ma się charakteryzować dużym stopniem automatyzacji.
- (ii) Budowa systemu detekcji badanych gazów. Przeprowadzenie odpowiednich testów optymalizujących pomiar chromatograficzny (temperatury; przepływy; typ, wypełnienie i długość kolumn).
- (iii) Budowa układu do ekstrakcji gazów śladowych z wód powierzchniowych oraz podziemnych. Dobór parametrów układu (objętość fazy gazowej, przepływy). Testy terenowe.
- (iv) Systematyczne pomiary atmosferycznych stężeń badanych gazów śladowych w Krakowie oraz na Kasprowym Wierchu w Tatrach. Porównanie otrzymanych wartości i trendów z danymi literaturowymi.
- (v) Pomiary badanych gazów śladowych w wybranych systemach wód podziemnych. Przeprowadzenie wstępnej interpretacji mierzonych stężeń w kategorii wieku badanych wód.

Prace objęte niniejszą rozprawą doktorską realizowane były głównie w ramach grantu badawczego KBN nr N N525 362637 pt. „Opracowanie metody datowania wód podziemnych z wykorzystaniem środowiskowych znaczników gazowych (SF_5CF_3 , SF_6 , CFC-12, CFC-13)”. Ponadto, pomiary zestawu antropogenicznych wskaźników gazowych (SF_6 , SF_5CF_3 , CFC-12, H-1301) w wybranych ujęciach zbiornika wód podziemnych Piaski Bogucickie koło Krakowa, wykonane zostały jako część projektu GENESIS (Groundwater and Dependent Ecosystems: New Scientific and Technological Basis for Assessing Climate Change and Land-use Impacts on Groundwater) realizowanego w ramach 7 Programu Ramowego Unii Europejskiej.

2. Datowanie wód podziemnych

2.1. Przegląd znacznikowych metod datowania wód

Metody znacznikowe wykorzystywane w hydrologii oparte są na podstawowym założeniu, że wykorzystywany znacznik wiernie oddaje zachowanie się wody w badanym systemie hydrogeologicznym. Początkowo, w eksperymentach hydrologicznych prowadzono wyłącznie obserwacje jakościowe stosowanych znaczników. Przy pomocy znaczników próbowano m.in. identyfikować występowanie przepływu wód (połączeń hydraulicznych) pomiędzy zbiornikami wód podziemnych. Do tego celu wykorzystywane były m.in. barwniki (np. fluoresceina, rodamina), które po dodaniu do wody w niewielkim stężeniu wyraźnie zmieniają jej barwę (np. Leibungut i in., 2009). Jako że substancje dodawano w niewielkich stężeniach, własności fizyko-chemiczne wody nie były zmieniane. Wadą metod barwnikowych jest przede wszystkim ograniczona trwałość barwników w środowisku wód podziemnych oraz trudna do ilościowego opisu adsorpcja na materiale matrycy. Stąd, jakościowy charakter eksperymentów znacznikowych z wykorzystaniem tych znaczników. Mimo licznych wad barwniki są jednak nadal często stosowane w hydrogeologii, w szczególności do badania połączeń hydraulicznych w systemach krasowych.

Podstawową klasą znaczników stosowanych w hydrologii są tzw. znaczniki środowiskowe (Tabela 2.1). Są to izotopy pierwiastków (trwałe bądź promieniotwórcze) bądź też substancje śladowe występujące w środowisku wodnym w wyniku procesów naturalnych, bądź też w wyniku działalności człowieka (znaczniki o pochodzeniu antropogenicznym). Znaczniki środowiskowe wprowadzane są do systemów wód podziemnych najczęściej z wodami infiltracyjnymi.

Znacznik idealny to taki, który zachowuje się w systemie dokładnie tak jak woda (substancja badana) w odniesieniu do parametrów które są badane (Zuber i in., 2007). Ponadto, znacznik musi się w jakiś sposób odróżniać od badanej substancji w celu umożliwienia jego identyfikacji. Znacznik idealny nie powinien ulegać znaczącej adsorpcji na materiale przez jaki przepływa woda, nie powinien też podlegać rozkładowi bądź brać udział w reakcjach chemicznych. Znacznik taki nazywamy znacznikiem zachowawczym. Znaczniki, które nie są zachowawcze mogą być również wykorzystywane pod warunkiem, że ich oddziaływanie z otoczeniem i rozpad może być uwzględniony w opisie ich zachowania się w badanym systemie (np. ^3H , ^{14}C). Gęstość znacznika idealnego powinna być zbliżona do gęstości wody. Warunek ten nie musi być spełniony dla substancji dobrze rozpuszczalnych w wodzie.

Przez wiek wody podziemnej rozumie się czas jaki upłynął od momentu jej infiltracji w obszarze zasilania do momentu jej pojawienia się na wypływie (źródło bądź studnia eksploatacyjna (Zuber i in., 2007)). Wiek wody jest ważnym parametrem pozwalającym m.in. na określenie stopnia podatności danego systemu hydrogeologicznego na zanieczyszczenia. Coraz częściej do określenia wieku wody oraz pełnego opisu dynamiki przepływu wód podziemnych stosuje się metody numeryczne pozwalające na zastosowanie bardziej złożonych modeli przepływu wody w warstwie wodonośnej (np. Kinzelbach, 1986). Warunkiem wykorzystania znaczników środowiskowych do datowania wód lub/i kalibracji numerycznych modeli przepływu i transportu w zbiornikach wód podziemnych są precyzyjne pomiary ilościowe tych znaczników w środowisku wodnym oraz znajomość historii zmian stężeń tych znaczników w atmosferze (Zuber i in., 2005; Witczak i in., 2008).

Tabela 2.1. Ważniejsze znaczniki środowiska stosowane w hydrologii (wg. Zuber i in., 2007; z modyfikacjami).

Znacznik	Charakterystyka	Zastosowania
Izotopy promieniotwórcze		
^3H	$T_{1/2} = 12.34$ lat $0,5 \div 1.3 \text{ Bq/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ ^{a)} $\sim 140 \text{ Bq/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ ^{b)}	- identyfikacja i datowanie wód zasilanych po 1950 roku.
^{14}C	$T_{1/2} = 5570$ lat $\sim 0,21 \text{ Bq/g C}$ ^{c)} $\sim 0.36 \text{ Bq/g C}$ ^{d)}	- datowanie wód do ok. 30-35 tys. lat
^{85}Kr	$T_{1/2} = 10,76$ lat $\sim 1,5 \text{ Bq/m}^3$ powietrza ^{e)}	- identyfikacja i datowanie wód zasilanych po 1950
^{39}Ar	$T_{1/2} = 269$ lat $1,87 \times 10^{-3} \text{ Bq/dm}^3 \text{ Ar}$ ^{f)}	- datowanie wód w zakresie $10^2 \div 10^3$ lat
^{81}Kr	$T_{1/2} = 2,1 \times 10^5$ lat $1,17 \times 10^{-3} \text{ Bq/dm}^3 \text{ Kr}$ ^{g)}	- datowanie starych wód (do ok. 10^6 lat)
Izotopy trwałe		
$^2\text{H}, ^{18}\text{O}$ (w H_2O)	$-500 < \delta^2\text{H} < +50 \text{ ‰}$ ^{h)} $-50 < \delta^{18}\text{O} < +10 \text{ ‰}$ ^{h)}	- identyfikacja wód paleoinfiltracyjnych - mieszanie różnych typów wód
^3He	produkt rozpadu ^3H , składnik płaszcza Ziemi	- datowanie wód metodą $^3\text{H}/^3\text{He}$
^4He	produkt rozpadu naturalnych szeregów promieniotwórczych	- datowanie wód
$^{34}\text{S}, ^{18}\text{O}$	skład izotopowy siarki i tlenu w siarczanach	- pochodzenie siarczanów w wodach
$^{15}\text{N}, ^{18}\text{O}$	skład izotopowy azotu i tlenu w azotanach	- identyfikacja źródeł azotanów w wodach
Gazy śladowe (naturalne i antropogeniczne)		
Ne, Ar, Kr, Xe	gazy szlachetne	- określanie temperatury zasilania, - identyfikacja wód paleoinfiltracyjnych
F-11, F-12, F-113	związki chlorowcowe pochodzenia antropogenicznego	- datowanie młodych wód
SF ₆	gaz śladowy pochodzenia antropogenicznego	- datowanie młodych wód

a) zakres naturalnych stężeń trytu w opadach

b) średnie stężenie trytu na półkuli północnej w 1963 roku

c) naturalne stężenie ^{14}C w atmosferycznym CO_2

d) średnie stężenie ^{14}C w atmosferycznym CO_2 na półkuli północnej w 1963 roku

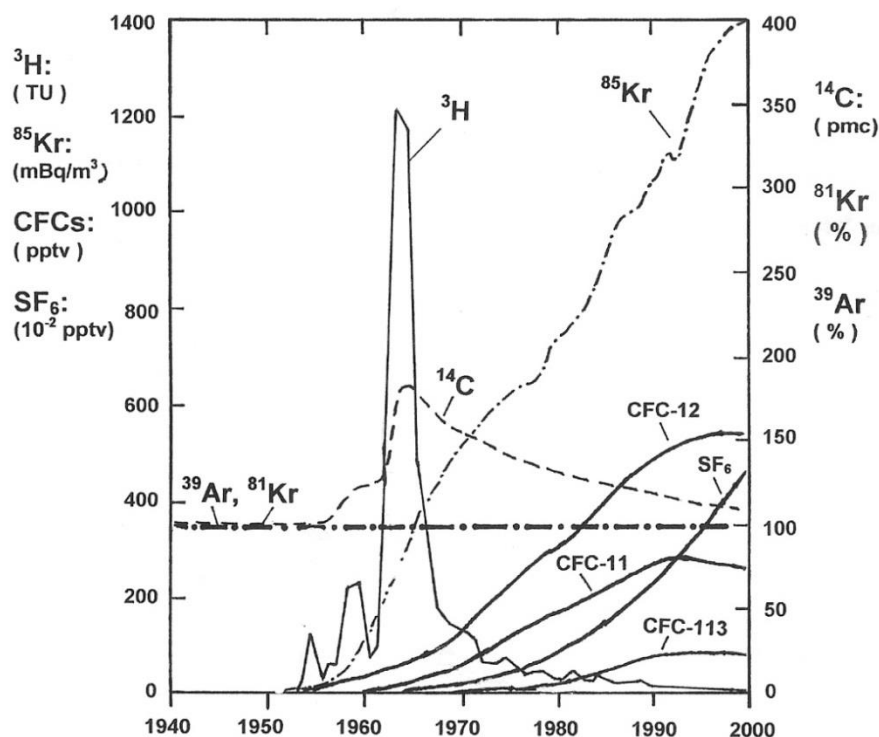
e) średnie stężenie ^{85}Kr w atmosferze na półkuli północnej w 2004 roku

f) stężenie ^{39}Ar w atmosferze

g) stężenie ^{81}Kr w atmosferze

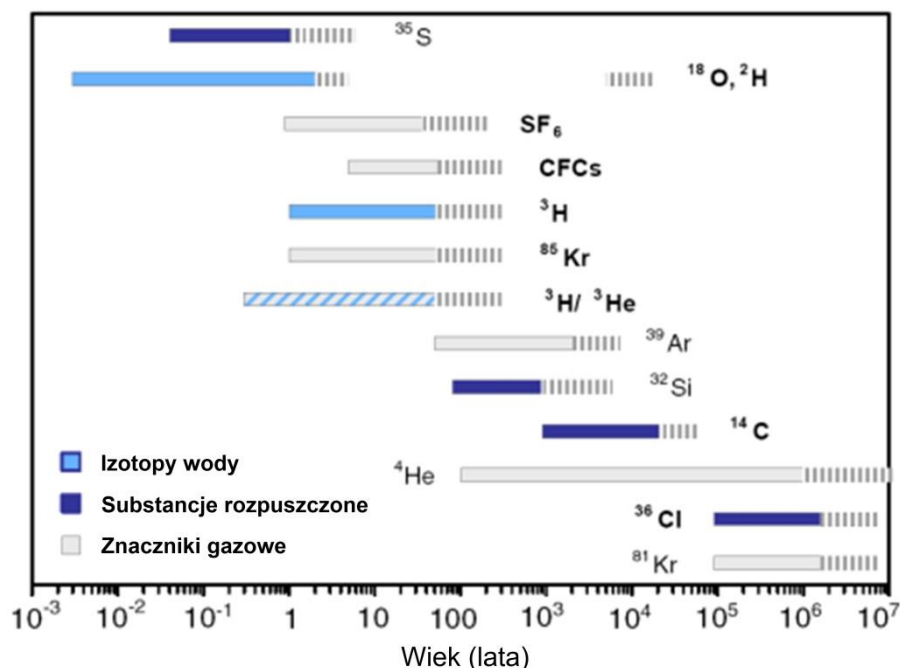
h) zakres zmienności w opadach (globalnie)

Rysunek 2.1 przedstawia zmienność stężeń głównych znaczników środowiska w atmosferze w okresie ostatnich kilkudziesięciu lat (za Alley i in., 2002; zmodyfikowano). Stężenia większości znaczników zmieniały się znacznie w tym okresie. Największym zmianom podlegał tryt. Tylko dwa z nich (^{39}Ar oraz ^{81}Kr) charakteryzują się stałymi koncentracjami w atmosferze w skali czasu porównywalnej z ich okresami połowicznego zaniku.



Rys.2.1. Zmienność atmosferycznych stężeń wybranych naturalnych i antropogenicznych znaczników środowiska w okresie ostatnich kilkudziesięciu lat (Alley i in., 2002; zmodyfikowano).

Ważnym parametrem znacznikowych metod określania wieku wód podziemnych jest zakres stosowalności każdej z tych metod (rys. 2.2). Jak widać z rys. 2.2, pokrywają one bardzo szeroki przedział czasu, od tygodni i miesięcy do milionów lat. Większość antropogenicznych znaczników gazowych pozwala na określenie wieku wód nie starszych, niż kilkadziesiąt lat, podobnie jak stosunek izotopowy trytu w wodzie. Dla określenia wieku wód starszych wykorzystuje się głównie izotopy kosmogeniczne: promieniotwórczy izotop węgla ^{14}C ($T_{1/2} = 5760$ lat), ^{39}Ar ($T_{1/2} = 269$ lat), ^{36}Cl ($T_{1/2} = 3 \times 10^5$ lat, oraz ^{81}Kr ($T_{1/2} = 2.1 \times 10^5$ lat). Stosuje się również izotop helu (^4He), który pochodzi z rozpadów izotopów należących do szeregów promieniotwórczych obecnych w litosferze i akumuluje się w środowisku wód podziemnych. W przypadku izotopów promieniotwórczych o stałej koncentracji w atmosferze wyznaczanie wieku wody opiera się o wykorzystanie prawa rozpadu promieniotwórczego. Dla znaczników antropogenicznych o zmiennej w czasie funkcji ich stężenia w atmosferze, interpretację mierzonych stężeń w wodach podziemnych w kategorii wieku prowadzi się najczęściej w oparciu o tzw. modele komorowe (patrz rozdz. 2.2.). Mierzone stężenie ^4He w wodach podziemnych może być wykorzystane przy pewnych założeniach do wyznaczenia czasu w jakim następowała akumulacja tego izotopu w środowisku wód podziemnych, a tym samym do wyznaczenia wieku wody.



Rys.2.2. Porównanie zakresów stosowalności metod datowania wód podziemnych wykorzystujących znaczniki środowiskowe (Newman i in., 2010).

Pierwsze zastosowania znaczników środowiska w hydrologii datują się na przełom lat 50-tych i 60-tych XX wieku i dotyczyły wykorzystania trytu pochodzącego z eksplozji jądrowych w atmosferze (Eriksson, 1958; Davis i in. 1967). Z biegiem czasu wykorzystywano nowe znaczniki. W latach 70-tych i 80-tych XX wieku zainteresowano się gazami antropogenicznymi, które pojawiły się w atmosferze (^{85}Kr , Freony, SF_6). Zostały one wykorzystane jako substytuty trytu. Z drugiej strony, ciągle doskonalono metody interpretacji pomiarów znacznikowych w różnych typach systemów wód podziemnych. Należy tutaj wymienić prace A. Zuber i współpracowników (np. Małoszewski i Zuber, 1982; Zuber, 1986; Zuber i Motyka, 1994; Zuber i in. 2011).

W latach 90-tych ubiegłego wieku oraz pierwszej dekadzie XXI wieku znaczniki środowiskowe były coraz szerzej stosowane jako narzędzia do kalibracji i walidacji trójwymiarowych modeli przepływu i transportu w systemach wód podziemnych. Okazało się, że kalibracja modeli przepływu z wykorzystaniem mierzonych gradientów hydraulicznych jest niewystarczająca; nawet najlepiej wykalibrowany model przepływu może dawać błędne wyniki w odniesieniu do transportu substancji rozpuszczonych w tym systemie. Dopiero kalibracja modelu transportu z wykorzystaniem znaczników środowiskowych i związana z nią powtórna kalibracja modelu przepływu daje pewność, że model prawidłowo opisuje własności badanego systemu wód podziemnych.

W trakcie kilku dekad rozwoju hydrologii izotopowej powstała bogata literatura przedmiotu w postaci licznych publikacji naukowych, monografii i podręczników. Na gruncie polskim najbardziej obszernym i rozbudowanym opracowaniem jest monografia pod redakcją A. Zuber, K. Różańskiego i W. Ciężkowskiego zatytułowana "Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych. Poradnik metodyczny" wydana przez Ministerstwo Środowiska w 2007 roku (Zuber i in., 2007).

2.2. Metoda trytowa określania wieku wód

Pierwszym zastosowanym na szeroką skalę znacznikiem środowiskowym w hydrologii był izotop wodoru, tryt (^3H , T). Jest on wciąż szeroko wykorzystywany do określania wieku wód podziemnych zasilanych w ostatnich kilkudziesięciu latach (Zuber i in., 2007). Tryt jest izotopem promieniotwórczym o okresie połowicznego rozpadu 12,33 lat (Lucas i Unterweger, 2000). Rozpada się on przez emisję cząstki β^- :

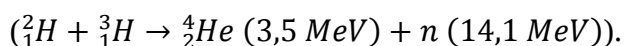


Naturalnym źródłem trytu w atmosferze jest oddziaływanie atomów azotu z neutronami pochodzącymi z oddziaływania promieniowania kosmicznego z atmosferą Ziemi. Jest to reakcja typu *pick-up* przy czym energia neutronu musi być wyższa niż 4.304 MeV (Young i Foster, 1972):



Przy energiach wyższych niż 5 MeV może zajść reakcja z powstaniem deuteru i ^{13}C . Dla energii poniżej 1 MeV typowa jest reakcja typu *knock-out* (n,n) lub reakcja (n,p) prowadząca do powstania promieniotwórczego izotopu węgla ^{14}C . Atom trytu powstały w wyniku reakcji (2.2.) tworzy z tlenem cząsteczkę wody i dostaje się do globalnego obiegu hydrologicznego. Szacuje się, że typowe stężenia kosmogenicznego trytu w opadach atmosferycznych wynoszą 5-10 TU na półkuli północnej oraz ok. 1 TU na półkuli południowej (Clark i Fritz, 1997). Jedna Jednostka Trytowa (1 Tritium Unit = 1 TU) odpowiada stosunkowi izotopowego równemu 1 atom ^3H na 10^{18} atomów ^1H oraz aktywności właściwej trytu równej 0.118 Bq na kg wody.

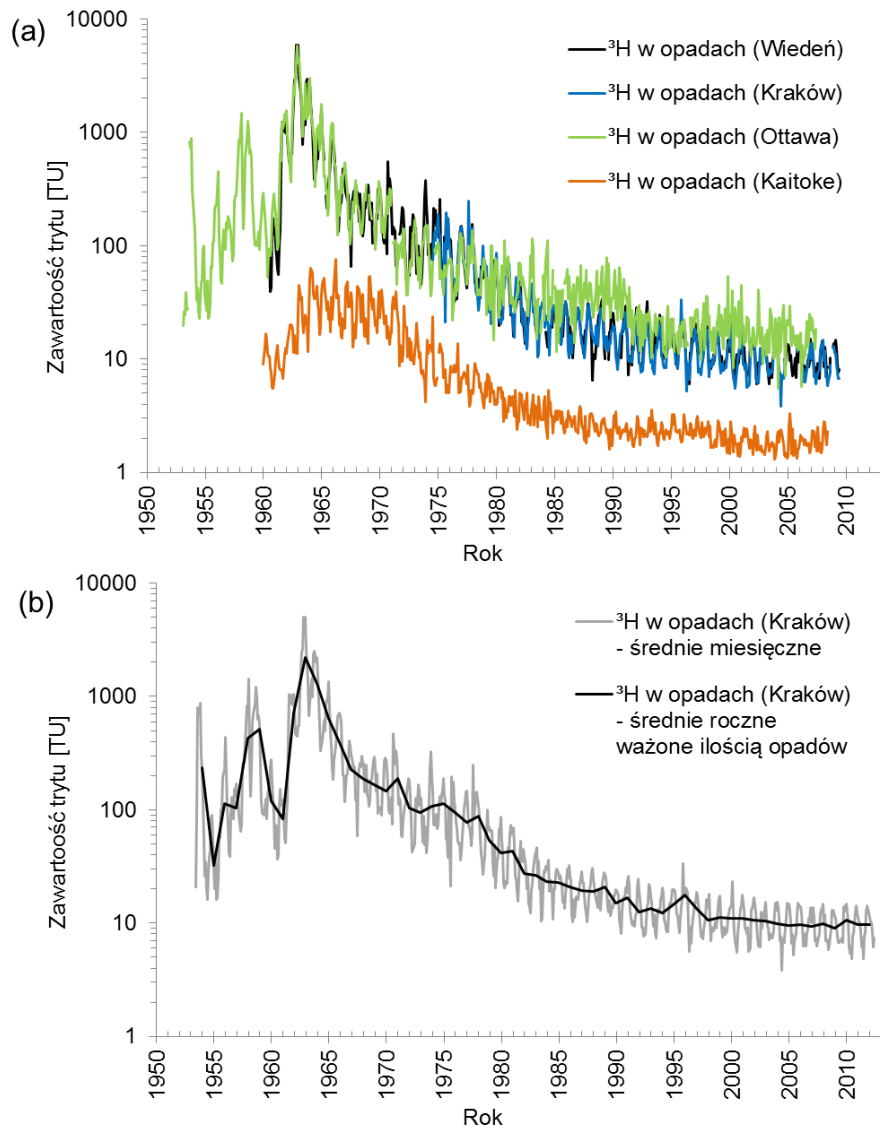
Próbne eksplozje jądrowe w atmosferze prowadzone głównie przez Stany Zjednoczone oraz Związek Radziecki wprowadziły w latach 1952-1965 do obiegu hydrologicznego znaczne ilości trytu wytworzonego sztucznie. W przypadku eksplozji bomb opartych o rozszczepienie ^{235}U lub ^{239}Pu tryt powstaje w wyniku reakcji neutronów rozszczepieniowych z jądrami azotu atmosferycznego (reakcja 2.2). Głównym źródłem antropogenicznego trytu okazały się jednak próbne eksplozje termojądrowe. W bombie termojądrowej tryt stanowi substrat reakcji fuzji jądrowej



Reakcja fuzji zachodząca w trakcie wybuchu jest mało wydajna i znaczna część ładunku (tryt) zostaje podczas wybuchu rozproszona. Szacuje się, że w wyniku próbnych eksplozji jądrowych wprowadzono w krótkim czasie do środowiska ok. 530 kg trytu (UNSCEAR, 2000) co należy porównać z ok. 3,6 kg trytu kosmogenicznego obecnego w środowisku. Spowodowało to gwałtowny wzrost stężeń trytu w opadach atmosferycznych osiągających w latach 1963-64 w niektórych rejonach wartości nawet 10^3 razy wyższe niż stężenia naturalne.

Na rys. 2.3a pokazano zmiany stężenia trytu w opadach miesięcznych dla stacji Wiedeń, Ottawa, Kraków oraz Kaitoke dla okresu 1953-2010. Pierwsze trzy stacje reprezentują średnie szerokości geograficzne półkuli północnej, natomiast stacja Kaitoke (Nowa Zelandia) reprezentuje półkulę południową (http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.html; <http://www.univie.ac.at/cartography/project2/wiser/index.php>). Średnie miesięczne stężenia trytu przedstawione na rys. 2.3a wykazują wyraźną sezonowość, szczególnie widoczną na półkuli północnej. Maksymalne stężenia trytu rejestrowane są na półkuli północnej w okresie letnim, a minima w okresie zimowym. Wiąże się to z sezonowym dostarczaniem trytu ze stratosfery do troposfery. Krzywa zmian stężenia trytu w opadach

osiąga wyraźne maksimum w latach 1963/1964, kiedy to zdetonowano największe ładunki termojądrowe w atmosferze (UNSCEAR, 2000). Na rys. 2.3a widoczna jest również znaczna różnica poziomów stężeń trytu między półkulą północną i południową. Wynika ona z faktu, iż największe ładunki termojądrowe zdetonowano na półkuli północnej, jak również ze znacznej przewagi powierzchni oceanu na powierzchnią lądową dla półkuli południowej.



Rys. 2.3. (a) - Zmiany stężenia trytu w opadach miesięcznych na stacjach Wiedeń, Ottawa, Kraków oraz Kaitoke w okresie 1953-2010 (http://www-naweb.iaea.org/naweb/ih/IHS_resources_gnip.html). (b) - Zmiany stężenia trytu w opadach w Krakowie w okresie 1953 - 2012 (baza danych Zespołu Fizyki Środowiska WFiIS AGH - <http://www.ftj.agh.edu.pl/zfs/>).

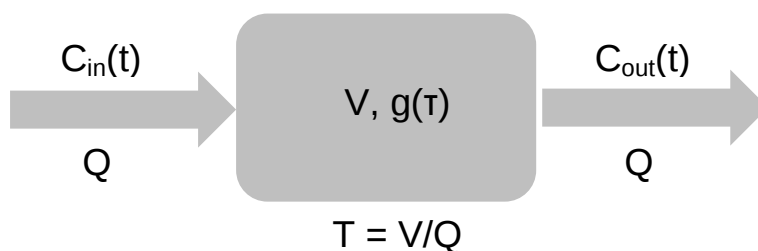
Na rys. 2.3b pokazano zmiany stężenia trytu w opadach miesięcznych dla stacji Kraków w okresie 1953-2012 (baza danych Zespołu Fizyki Środowiska WFiIS AGH - <http://www.ftj.agh.edu.pl/zfs/>). Pokazano również średnie roczne tych stężeń, ważone ilością opadu. Dla okresu 1975-2012 są to dane pomiarowe. Dla okresu 1953-1974 są to dane zrekonstruowane, w oparciu o korelacje stężeń trytu mierzonych w Krakowie ze stężeniami trytu rejestrowanymi na stacjach Wiedeń (Austria) oraz Ottawa (Kanada).

Obecność antropogenicznego trytu w środowisku zilustrowana krzywymi zmian stężenia trytu w opadach przedstawionymi na rys. 2.3 została wykorzystana w hydrologii w trojaki sposób: (i) jako jakościowy wskaźnik wieku młodych wód podziemnych, zasilanych po 1950 roku, oraz (ii) jako narzędzie do ilościowego określania wieku wód podziemnych z wykorzystaniem modeli rezerwuarowych, oraz (iii) jako narzędzie do kalibracji trójwymiarowych modeli przepływu i transportu w wodach podziemnych. Poniżej przedstawiono w zarysie metodologię określania średniego czasu przebywania (wieku) wód podziemnych z wykorzystaniem modelowania rezerwuarowego. Szczegóły tego podejścia można znaleźć np. w publikacjach Zuber i in. (2007) oraz Małoszewski i Zuber (1996).

Schemat modelowania wieku wód podziemnych w oparciu o podejście rezerwuarowe przedstawiony jest schematycznie na rys. 2.4. Badany system hydrologiczny (zbiornik wód podziemnych) przedstawiony jest w postaci rezerwuaru (lub zespołu rezerwuarów) o ustalonych parametrach. Zdefiniowane jest wejście i wyjście znacznika (trytu) do i z rezerwuaru. Dynamika rezerwuaru jest definiowana przez tzw. funkcję rozkładu czasu przebywania substancji (znacznika) wewnątrz rezerwuaru. Zmiany w czasie stężenia znacznika na wejściu i wyjściu z rezerwuaru powiązane są z założoną funkcją rozkładu czasu przebywania $g(\tau)$ poprzez tzw. całkę splotu (Małoszewski i Zuber, 1996):

$$C_{out}(t) = \int_0^{\infty} C_{in}(t - \tau) \cdot g(\tau) \cdot e^{-\lambda\tau} d\tau \quad (2.3)$$

Funkcja $C_{in}(t - \tau)$ określa zmiany stężenia w czasie znacznika (trytu) w wodzie infiltrującej do systemu wód podziemnych. Wyznacza się ją w oparciu o znaną (mierzoną) funkcję zmian stężenia trytu w opadach na danym obszarze, stosując określone założenia co do procesu infiltracji (Zuber i in., 2007). Funkcja $C_{out}(t)$ opisuje stężenie znacznika (trytu) rejestrowane na wyjściu z systemu (źródło, studnia eksploatacyjna). Czynniki eksponencjalny w równaniu (2.3) uwzględnia rozpad ze stałą λ znacznika (trytu) w czasie jego transportu w badanym systemie wód podziemnych.



Rys. 2.4. Schemat wykorzystania metody rezerwuarowej do ilościowego określania wieku wód podziemnych. V - objętość rezerwuaru; $C_{in}(t)$, $C_{out}(t)$ - funkcje zmian stężenia znacznika na wejściu i wyjściu z rezerwuaru; Q - szybkość przepływu wody przez rezerwuar; T - średni czas przebywania wody w rezerwuarze.

W zastosowaniach hydrologicznych wykorzystuje się trzy podstawowe modele przepływu znacznika przez badane systemy hydrologiczne opisane przez odpowiednie postaci funkcji $g(\tau)$: (i) model przepływu tłokowego (ang. *Piston Flow*), (ii) model eksponencjalny, oraz (iii) model dyspersyjny (Tabela 2.2). W niektórych sytuacjach stosuje się również liniowe kombinacje tych modeli.

Interpretacja mierzonych stężeń trytu w wodzie podziemnej w kategorii średniego czasu przebywania (wieku) wody polega zwykle na dopasowaniu mierzonych stężeń trytu

na wyjściu z badanego systemu (źródła, otwory eksploatacyjne) do stężeń modelowanych w oparciu o równanie (2.3), poprzez zmianę parametrów funkcji $g(\tau)$ (por. Tabela 2.2.). Należy zaznaczyć że zarówno kształt funkcji $g(\tau)$ jak i jej parametry niosą ważną informację z hydrologicznego punktu widzenia.

Fakt, iż w ostatnich kilkunastu latach poziomy stężenia trytu w opadach w wielu rejonach kuli ziemskiej zbliżyły się do poziomów naturalnych, komplikuje jednoznaczną interpretację obecności tego znacznika w wodach podziemnych w kategorii wieku wody (np. Zuber i in., 2007). Stąd poszukiwania nowych, alternatywnych metod datowania młodych wód podziemnych z wykorzystaniem innych znaczników obecnych w środowisku. W szczególności chodzi tutaj o wody zasilane w ostatnich 20-30 latach.

Tabela 2.2. Typy modeli przepływu wód podziemnych i odpowiadające im postaci funkcji $g(\tau)$.

Typ modelu	Postać funkcji $g(\tau)$	Parametry dopasowania ^{a)}
Przepływ tłokowy (Piston Flow Model)	$g(\tau) = \delta(\tau - \tau_{RT})$	τ_{RT}
Przepływ eksponencjalny (Exponential Model)	$g(\tau) = \frac{1}{\tau_{RT}} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{RT}}\right)$	τ_{RT}
Przepływ dyspersyjny (Dispersion Model)	$g(\tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi \frac{D}{Vx} \frac{\tau}{\tau_{RT}}}} \frac{1}{\tau} \exp\left[-\frac{\left(1 - \frac{\tau}{\tau_{RT}}\right)^2}{4 \frac{D}{Vx} \frac{\tau}{\tau_{RT}}}\right]$	$\tau_{RT}, \frac{D}{Vx}$

a) τ_{RT} – średni czas przebywania

$\frac{D}{Vx}$ – parametr dyspersyjny

Dodatkowym impulsem do poszukiwania nowych, alternatywnych metod określania wieku wód młodych jest fakt, iż pomiar trytu w wodzie na odpowiednim poziomie precyzji i dokładności jest czasochłonny i wymaga specjalistycznej aparatury.

2.3. Metody wykorzystujące antropogeniczne znaczniki gazowe

Datowanie młodych wód podziemnych z wykorzystaniem antropogenicznych znaczników gazowych wymaga określenia ich stężenia w badanej wodzie. Stosuje się różne techniki ekstrakcji gazów z wody w zależności od ich stężenia w atmosferze oraz rozpuszczalności w wodzie. Stężenie równowagowe gazów w wodzie infiltrującej do zbiornika wód podziemnych zależy od dwóch podstawowych czynników: (i) ciśnienia parcjalego danego gazu w atmosferze w strefie zasilania, oraz (ii) temperatury w obszarze zasilania. Stąd, do ilościowego określenia wieku wody podziemnej, obok znajomości funkcji wejścia (zmian w czasie atmosferycznych stężeń stosowanego znacznika gazowego), konieczna jest również znajomość temperatury obszaru zasilania, wyznaczona niezależną metodą (np. poprzez pomiar zawartości ciężkich gazów szlachetnych). Istotnym parametrem jest również tzw. nadmiar powietrza w badanej wodzie (por. rozdz. 3.2.).

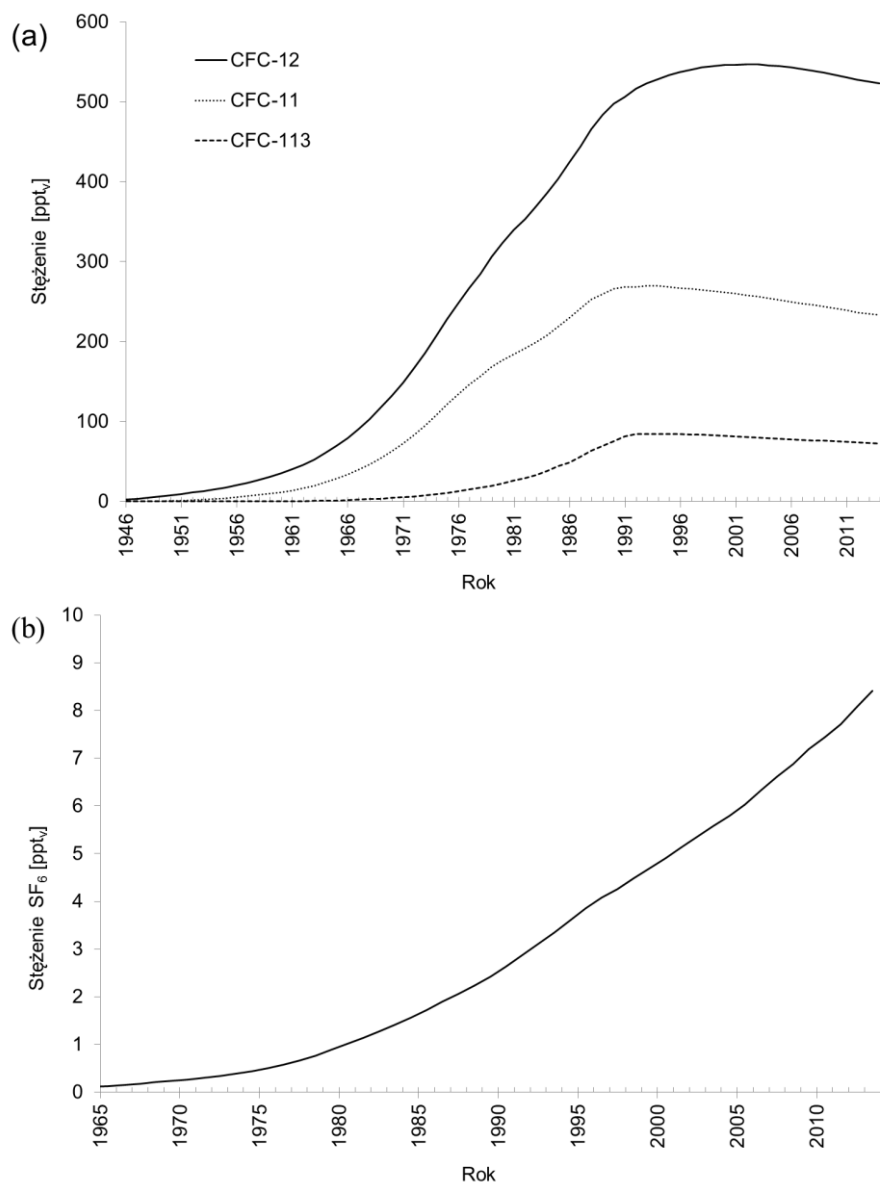
W przypadku antropogenicznych gazów śladowych wykorzystywanych w hydrologii jako znaczniki, kontakt z atmosferą jest przerywany dopiero w momencie wejścia infiltrującej wody do systemu wodonośnego. Stąd, metody wyznaczania wieku wód podziemnych oparte o znaczniki gazowe nie uwzględniają czasu przejścia wody przez strefę nienasyconą. Dla

trytu, dla którego wymiana z atmosferą w strefie nienasyconej jest pomijalnie mała, wyznaczany wiek wody liczony jest od momentu infiltracji. Pierwszym antropogenicznym znacznikiem gazowym wykorzystywanym w hydrologii był promieniotwórczy izotop kryptonu, ^{85}Kr . Jest to gaz emitowany do atmosfery w trakcie przeróbki paliwa jądrowego (Róžański i Florkowski, 1979).

2.3.1. Freony, SF_6

W latach 80-tych i 90-tych ubiegłego wieku zainteresowano się substancjami śladowymi z grupy chlorowców ogólnie nazywanych freonami, jako indykatorami wieku młodych wód podziemnych (np. IAEA, 2006; Darling i in., 2012; Hinsby i in., 2008; Plummer i in., 1993). Freony (trifluorometan – CCl_3F , dichlorodifluorometan – CCl_2F_2 , trichlorotrifluoroetan – $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$; nazwy handlowe odpowiednio CFC-11, CFC-12, CFC-113) są gazami stosowanymi w instalacjach chłodniczych i klimatyzacyjnych, a także jako gazy napędowe w pojemnikach, ze względu na brak znaczącej reaktywności chemicznej, jak również na wysoką pojemność cieplną. W wyniku oddziaływania z promieniowaniem UV w stratosferze od freonów może oderwać się atom chloru reagujący następnie z ozonem (Rowland, 2006; Rowland i Molina, 1975; Lovelock i in. 1973). Najwyższy potencjał niszczenia warstwy ozonowej (przyjęty jako 1,0) ma freon CFC-11. W wyniku wprowadzenia w życie Protokołu Montrealskiego z 1987 roku stężenia CFC-11, CFC-12 i CFC-113 w atmosferze zaczęły spadać w ostatniej dekadzie XX wieku (rys. 2.5a). Ponieważ ich czasy życia w atmosferze są długie (odpowiednio 44,7 lat; 106,6 lat; 85 lat; Minschwaner, 2013; Rigby 2013), pomimo zakazu produkcji i emisji, ich stężenia w atmosferze spadają bardzo wolno, poniżej 1% rocznie. Freonów nie stosuje się w nowych instalacjach, natomiast często występują one w urządzeniach już istniejących. Praktyka stosowania freonów jako znaczników wieku młodych wód podziemnych pokazała, iż stosunkowo często mierzone są w wodzie stężenia tych gazów znacznie przewyższające stężenia równowagowe ze współczesną atmosferą. Te wysokie stężenia, wynikające z lokalnej kontaminacji, uniemożliwiają określenie wieku wody.

Atrakcyjną alternatywą dla freonów jako indykatorów wieku młodych wód podziemnych okazał się sześćciofluorek siarki (SF_6). Gaz ten z uwagi na doskonałe właściwości elektroizolacyjne jest wykorzystywany w instalacjach wysokonapięciowych do gaszenia wyładowań elektrycznych. Pomimo, iż jest on gazem cieplarnianym o wysokim współczynniku cieplarnianym (GWP – Global Warming Potential) równym około 23 900, nie istnieje dla niego dobry zamiennik. Stąd, ciągle wzrastające jego wykorzystanie w elektroenergetyce. Długi czas życia SF_6 w atmosferze (powyżej 1000 lat) w połączeniu z liniowo rosnącym stężeniem w atmosferze (rys. 2.5.b) oraz niewielką reaktywnością chemiczną w warunkach typowych dla środowiska wodnego, czyni z niego atrakcyjny wskaźnik wieku młodych wód podziemnych (Zuber i in., 2005; Darling i in., 2012). W ostatnich latach zaobserwowano jednak w szeregu przypadkach anomalnie wysokie stężenia tego gazu w wodach podziemnych, które są najprawdopodobniej wynikiem nie do końca wyjaśnionych procesów produkcji podziemnej (Asai, 2011). W tych przypadkach, podobnie jak w przypadku anomalnych koncentracji freonów, ilościowe określenie wieku badanej wody podziemnej jest niemożliwe.



Rys.2.5. (a) - Zmiany stężenia CFC-11, CFC-12, oraz CFC-13 w atmosferze w okresie 1946-2014 (http://cdiac.ornl.gov/oceans/new_atmCFC.html). (b) - zmiany stężenia sześćciofluorku siarki w atmosferze w okresie 1965-2014 (http://cdiac.ornl.gov/oceans/new_atmCFC.html)

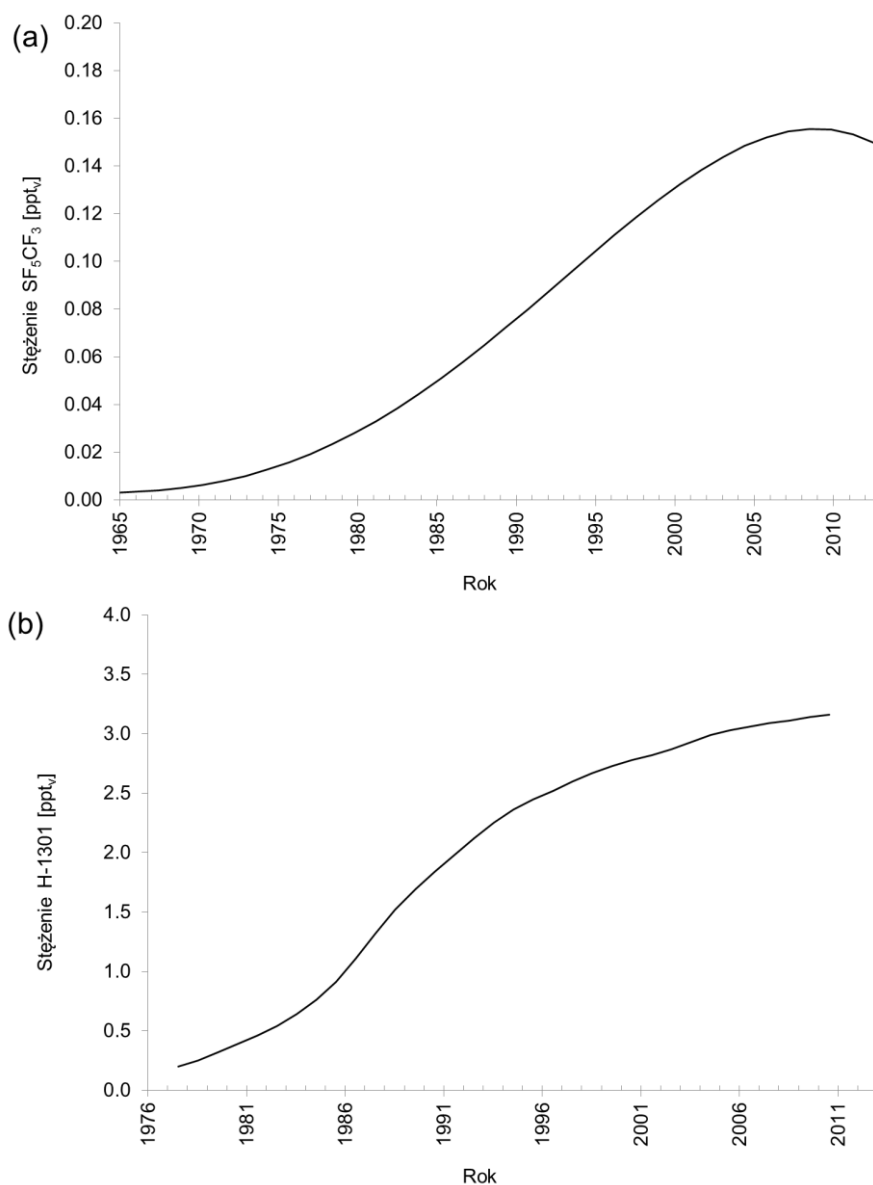
2.3.2. Nowe antropogeniczne znaczniki gazowe (SF_5CF_3 , H-1301)

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej testowano dwa nowe antropogeniczne wskaźniki gazowe: (i) trifluorometylopentafluorek siarki (SF_5CF_3), oraz (ii) bromotrifluorometan - CBrF_3 (handlowa nazwa H-1301), pod kątem ich przydatności dla zastosowań hydrologicznych.

SF_5CF_3 jest gazem o własnościach podobnych do SF_6 , o czasie życia w atmosferze rzędu 900 lat. Nie udokumentowano dotąd jego źródeł innych niż antropogeniczne. Z uwagi na podobieństwo chemiczne podejrzewano iż SF_5CF_3 produkowany jest przez wyładowania elektryczne z udziałem SF_6 w instalacjach wysokonapięciowych (Sturges i in., 2000). W ostatnich latach jednak widać iż trendy atmosferyczne SF_6 oraz SF_5CF_3 wyraźnie się różnią, hipoteza ta nie znajduje potwierdzenia. W roku 2000 firma chemiczna 3M przyznała iż głównym źródłem SF_5CF_3 w atmosferze mogą być procesy elektrochemicznego

fluorowania przy produkcji PHOS i innych fluorosulfaktantów (Santoro, 2000, Sturges i in., 2012). Firma 3M zaprzestała wykorzystania SF_5CF_3 w roku 2000, co jest zgodne z trendem stężenia tego gazu w atmosferze widocznym na rysunku 2.6.a.

Głównym problemem z zastosowaniem SF_5CF_3 jest jego ekstremalnie niskie stężenie w atmosferze (ok. 0,15 ppt), ponad 40-krotnie niższe niż aktualne stężenie SF_6 (rys.2.6a). Tak niskie stężenie wymusiło zastosowanie specjalnych technik pomiarowych zarówno na poziomie ekstrakcji próbki, jak również samego pomiaru chromatograficznego (patrz rozdz. 4).



Rys.2.6. (a) - Zmiany stężenia SF_5CF_3 w atmosferze w okresie 1965-2013 (krzywa trendu w oparciu o dane z publikacji Sturges i in., 2012; Rosiek i in., 2007; Rosiek, dane niepublikowane; niniejsza praca). (b) - H-1301 w atmosferze w okresie 1976-2012 (Newland i in., 2013).

H-1301 był szeroko stosowany w instalacjach przeciwpożarowych. Z uwagi na obecność atomu bromu ma on silne właściwości gaszące, nie będąc przy tym toksyczny dla ludzi. Podobnie jak freony H-1301 bierze również udział w niszczeniu warstwy ozonowej. Obecnie

jego stosowanie jest zabronione w ramach Protokołu Montrealskiego. Zmiany stężenia H-1301 w atmosferze w okresie 1976-2012 przedstawione są na rys. 2.6b.

3. Pomiary stężeń gazów rozpuszczonych w wodzie - podstawy teoretyczne

Do pomiaru stężeń antropogenicznych gazów śladowych wykorzystywanych w hydrologii, jako znaczniki najczęściej wykorzystuje się technikę chromatografii gazowej, łączonej w niektórych zastosowaniach ze spektrometrią mas. Podstawę analizy stanowi rozdział chromatograficzny. Rozdział chromatograficzny prowadzi się przede wszystkim dla próbek w fazie gazowej lub ciekłej. Głównym elementem chromatografu jest kolumna chromatograficzna, na której następuje rozdział mieszaniny na poszczególne związki. Kolumny chromatograficzne wypełniane są silnymi sorbentami na których następuje adsorpcja i desorpcja mieszaniny oraz rozdział substancji o różnym powinowactwie do materiału kolumny. W kolumnach kapilarnych, rzadziej stosowanych przy pomiarach śladowych, stosuje się ciekłe związki pokrywające ściany kolumny. Gazy rozpuszczają się w materiale pokrywającym kolumnę i w wyniku różnej rozpuszczalności są rozdzielane. Objętości próbek stosowane we współczesnych rozwiązaniach technicznych chromatografii gazowej wynoszą od kilku mikrolitrów do kilku mililitrów.

Bezpośrednia analiza metodą chromatograficzną stężeń gazów rozpuszczonych w wodzie nie jest możliwa. Przy odparowywaniu próbek wodnych głównym składnikiem próbki byłaby para wodna i przy zachowaniu objętości próbki rzędu kilku mililitrów pary wodnej zawartość rozpuszczonych gazów byłaby na poziomie niemożliwym do oznaczenia. Co więcej, woda jako substancja polarna działa w sposób niszczący na większość kolumn stosowanych w chromatografii. Kolumny składające się głównie z bardzo silnych sorbentów wiążą wodę w sposób permanentny co prowadzi do całkowitego pozbawienia kolumny możliwości rozdziału.

Koniecznym etapem wstępnym analizy jest zatem wyekstrahowanie gazów rozpuszczonych w wodzie. Procedurę ekstrakcji wykonać można zarówno *in situ* jak i w warunkach laboratoryjnych. Procedury polowe stosuje się zazwyczaj wtedy kiedy do ekstrakcji wymagana jest duża objętość wody. W warunkach polowych wykorzystuje się najczęściej metodę ekstrakcji dynamicznej z wymianą fazy wodnej. W ostatnich latach opracowano również układy wykorzystujące membrany półprzepuszczalne, które pozwalają wyłącznie na przepływ gazów rozpuszczonych w wodzie natomiast nie przepuszczają samej wody (Ohta, 2009).

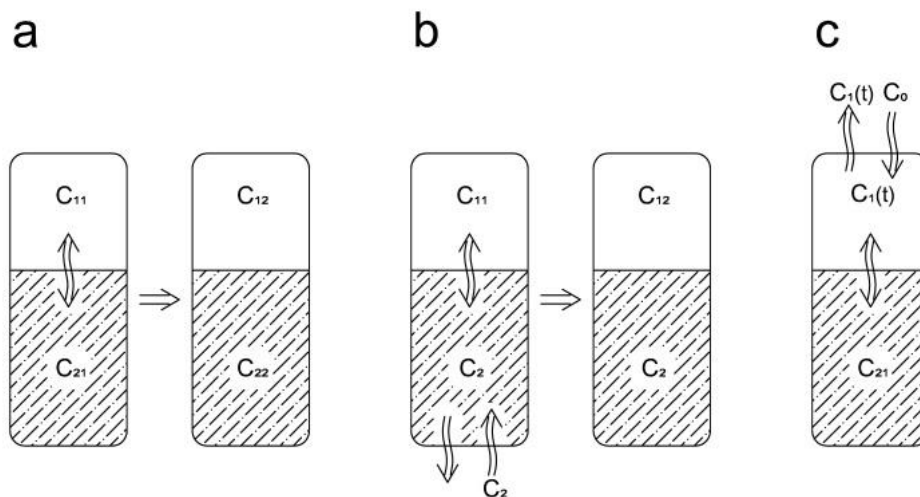
3.1. Metoda fazy nadpowierzchniowej

Metoda fazy nadpowierzchniowej przedstawiona została schematycznie na rys. 3.1. Wykorzystuje ona zjawisko przechodzenia substancji rozpuszczonych w jednej fazie do innych faz będących w bezpośrednim kontakcie. W zastosowaniach hydrologicznych, badana próba wody w której rozpuszczone są analizowane gazy jest w kontakcie z fazą gazową znajdującą się nad powierzchnią fazy ciekłej. Gazy rozpuszczone w wodzie będą przechodziły do fazy gazowej, aż do momentu ustalenia się warunków równowagi termodynamicznej.

Zależność między stężeniami analizowanych gazów rozpuszczonych w fazie wodnej i znajdujących się w fazie gazowej, opisywana jest przez współczynniki rozpuszczalności (stałe) Henry'ego. Stała Henry'ego zdefiniowana jest poprzez relację:

$$C = K_H \cdot P \quad (3.1)$$

Gdzie: P – ciśnienie parcjale gazu nad rozpuszczalnikiem, K_H – stała rozpuszczalności (współczynnik rozpuszczalności) Henry'ego, C – stężenie gazu w rozpuszczalniku. Wielkość i wymiar stałej Henry'ego zależy od przyjętych jednostek ciśnienia i stężenia.



Rys. 3.1. Metody fazy nadpowierzchniowej stosowane do ekstrakcji gazów rozpuszczonych w wodzie. (a) - Metoda statyczna, narost stężenia znacznika w fazie gazowej następuje kosztem spadku stężenia w wodzie, stężenie równowagowe jest niższe niż stężenie pierwotne. (b) - Metoda dynamiczna z ciągłym przepływem fazy wodnej. Stężenie znacznika w wodzie po osiągnięciu stanu równowagi pozostaje stałe, stężenie równowagowe jest równe stężeniu pierwotnemu. (c) - Metoda dynamiczna z ciągłą wymianą fazy gazowej. Do układu dostarczona jest w sposób ciągły faza gazowa o zerowej zawartości znacznika. Po wyjściu fazy gazowej z układu znacznik jest kondensowany w zewnętrznej pułapce.

W Tabeli 3.1 podano wartości stałych Henry'ego dla gazów śladowych będących przedmiotem zainteresowania niniejszej rozprawy doktorskiej, dla zakresu temperatur typowych dla zastosowań hydrologicznych.

Tabela 3.1. Stałe Henry'ego dla wybranych gazów śladowych w wodzie.

Gaz	Stała Henry'ego ($10^{-3} \text{ mol kg}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)				
	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
SF ₆ ^{a)}	0,492	0,397	0,327	0,274	0,233
SF ₅ CF ₃ ^{a)}	0,262	0,210	0,169	0,137	0,112
H-1301 ^{a)} (CF ₃ Br)	17,501	12,790	9,660	7,525	6,035
CFC-12 ^{b)} (CCl ₂ F ₂)	7,093	5,485	4,347	3,526	2,924

a) Busenberg i Plummer (2008)

b) IAEA (2006)

Zastosowanie metody fazy nadpowierzchniowej do ekstrakcji gazów rozpuszczonych w wodzie polega na doprowadzeniu do kontaktu fazy wodnej z odpowiednio spreparowaną

fazą gazową. Proces musi odbywać się bez kontaktu z atmosferą, w której stężenie badanych substancji jest z reguły znacznie wyższe niż w badanych próbkach. Fazę gazową tworzy gaz pozbawiony zawartości badanych substancji.

Jak pokazano na rys. 3.1, metoda fazy nadpowierzchniowej może być stosowana w kilku wariantach różniących się między sobą głównie sposobem doprowadzenia faz do warunków równowagi, zachowaniem się obu faz, jak również wydajnością ekstrakcji. Poniżej przedstawiono szczegółowo wariant statyczny i dynamiczny omawianej metody.

3.1.1. Metoda statyczna

Jest to najprostsza wersja metody fazy nadpowierzchniowej (rys 3.1a). Do pojemnika zawierającego wyłącznie próbkę w fazie wodnej wtłacza się fazę gazową, przy jednoczesnym usunięciu części fazy wodnej. Powstały układ faza wodna – faza gazowa jest układem zamkniętym o znanym pierwotnym stosunku objętości faz. W celu przyspieszenia ustalania się warunków równowagi stosuje się z reguły mechaniczne wytrząsanie lub mieszanie mające na celu zwiększenie powierzchni kontaktu między obu fazami. Czas ustalania się warunków równowagi dobiera się eksperymentalnie. Jest on zależny od wielu czynników (kształt i wielkość pojemnika, intensywność mieszania, itp.). Po ustaleniu się warunków równowagi należy dokonać pomiaru stężenia interesujących substancji w fazie gazowej. Na podstawie otrzymanych wyników oraz parametrów układu można wyliczyć pierwotne stężenia badanych substancji w próbce wodnej.

Oznaczmy stężenie badanej substancji w próbce wodnej jako C_{L0} , oraz objętości fazy ciekłej oraz gazowej jako odpowiednio V_L , V_G . Początkowe stężenie badanej substancji w gazie tworzącym fazę nadpowierzchniową wynosi $C_G^0 = 0$. Bilans masy analizowanej substancji rozpuszczonej w wodzie wynosi:

$$m_L^0 = m_L + m_G \quad (3.2)$$

gdzie: m_L^0 – masa badanej substancji w fazie wodnej (próbce) na początku procesu wymiany, m_L , m_G – masy substancji po ustaleniu się stanu równowagi termodynamicznej odpowiednio w fazie wodnej oraz gazowej.

Znając objętości faz równanie (3.2) można przekształcić do postaci:

$$C_L^0 \cdot V_L = C_L \cdot V_L + C_G \cdot V_G \quad (3.3)$$

Stąd:

$$C_L^0 = C_G \cdot \left(\frac{C_L}{C_G} + \frac{V_G}{V_L} \right) \quad (3.4)$$

Stosunek $\frac{C_L}{C_G} = K$ zdefiniować można jako współczynnik podziału określający stosunek stężeń substancji w obu fazach w stanie równowagi. Współczynnik K może być identyfikowany ze współczynnikiem rozpuszczalności (stałą) Henry'ego. Stosunek objętości fazy gazowej do fazy ciekłej $\frac{V_G}{V_L} = r$, podlega optymalizacji w zależności od współczynników rozpuszczalności mierzonych gazów.

Równanie (3.4) przyjmuje postać:

$$C_L^0 = C_G \cdot (K + r) \quad (3.5)$$

Z równania (3.5) można wyliczyć stężenie badanej substancji w próbce wodnej znając stężenie w mierzonym gazie pobranym z fazy nadpowierzchniowej, współczynnik podziału K oraz stosunek objętości fazy gazowej do fazy ciekłej w stosowanym układzie ekstrakcyjnym.

Oznaczając całkowitą objętość $V_G + V_L = V$, oraz $m_G = V_G \cdot C_G$ można przekształcić równanie (3.3) do postaci:

$$m_G = C_L^0 \cdot \frac{V_G \cdot V_L}{K \cdot V_L + V_G} = C_L^0 \cdot \frac{(V - V_G) \cdot V_G}{K \cdot (V - V_G) + V_G} \quad (3.6)$$

Optymalne warunki ekstrakcji (maksymalna wydajność procesu) będą odpowiadały maksimum stosunku m_G/m . Ponieważ $m = V \cdot C_L^0$, po podzieleniu równania (3.6) przez $V \cdot C_L^0$ otrzymujemy:

$$\frac{m_G}{m} = \frac{(V - V_G) \cdot V_G}{V \cdot (K \cdot (V - V_G) + V_G)} \quad (3.7)$$

Funkcja po prawej stronie równania (3.7) posiada maksimum dla $V_G = V \cdot \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$. Po podstawieniu optymalnej wartości V_G do równania (3.7) otrzymamy maksymalną możliwą wartość stosunku:

$$\left(\frac{m_G}{m}\right)_{\max} = \frac{1}{(1 + \sqrt{K})^2} \quad (3.8)$$

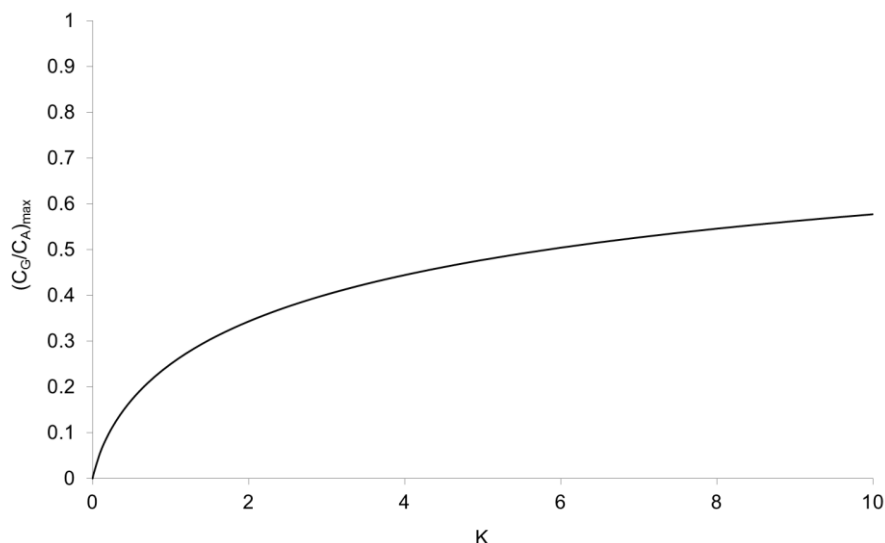
Aby oszacować wydajność metody statycznej fazy nadpowierzchniowej można dokonać założenia, iż ekstrakcja gazów z wody do fazy gazowej następuje w identycznej temperaturze jak rozpuszczanie gazów z atmosfery do wody. Założenie takie pozwala wyeliminować zależność współczynnika podziału od temperatury. Przy założeniu, iż współczynnik podziału K jest równy $\frac{C_L}{C_G}$, oraz zakładając, iż atmosfera jest dużo większym rezerwuarem niż woda w której rozpuszczane są gazy i że proces rozpuszczania nie wpływa na stężenia gazów w atmosferze zauważyć można, iż koncentracja danego związku w wodzie równa jest $C_{L0} = K \cdot C_A$, gdzie C_A – koncentracja związku w atmosferze. Wyliczyć stąd można jaka jest maksymalna koncentracja badanego związku w badanej próbce gazowej.

$$\left(\frac{m_G}{m}\right)_{\max} = \frac{V_G \cdot C_G}{V \cdot C_{L0}} = \frac{V \cdot \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} \cdot C_G}{V \cdot C_{L0}} = \frac{\frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} \cdot C_G}{K \cdot C_A} = \frac{1}{(1 + \sqrt{K})^2} \quad (3.9)$$

Stąd porównując odpowiednie człony,

$$\frac{C_G}{C_A} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt{K}}} \quad (3.10)$$

Na rys. 3.2 przedstawiono zależność stosunku $\frac{C_G}{C_A}$ od współczynnika podziału K . Jak widać z rysunku, teoretyczna wydajność metody statycznej, rozumiana jako stosunek stężenia badanej substancji w fazie nadpowierzchniowej do stężenia równowagowego w atmosferze, silnie zależy od wartości współczynnika podziału; dla gazów słabo rozpuszczalnych w wodzie ($K < 2$) wynosi ona poniżej 0,3.



Rys. 3.2. Wykres przedstawiający maksymalną wydajność metody statycznej fazy nadpowierzchniowej w zależności od współczynnika podziału K analizowanego gazu.

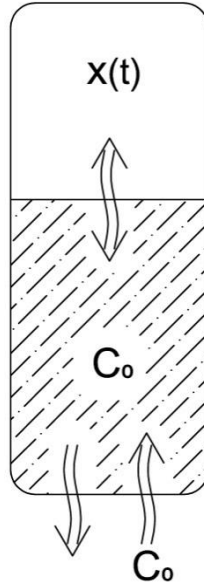
3.1.2. Metoda dynamiczna

Dla gazów o niskich współczynnikach rozpuszczalności w wodzie lepiej nadaje się metoda fazy nadpowierzchniowej w wersji dynamicznej (rys. 3.1b,c). Pozwala ona na ekstrakcję gazów z wody z większą wydajnością w stosunku do metody statycznej. W metodzie statycznej w trakcie ustalania się równowagi związki rozpuszczone w wodzie przechodzą do fazy gazowej (nadpowierzchniowej) jednocześnie zmniejszając stężenie w fazie wodnej. Warunki równowagi ustalają się więc dla stężenia w wodzie niższego, niż stężenie pierwotne. Metoda dynamiczna pozwala na zwiększenie wydajności ekstrakcji poprzez ciągłą zamianę jednej z faz. W metodzie dynamicznej równowaga pomiędzy fazą gazową i wodną tworzy się dla stężenia w wodzie równego stężeniu pierwotnemu. Stąd możliwa jest analiza gazów rozpuszczonych w wodzie z większą czułością, niż w przypadku metody statycznej.

Metoda dynamiczna występuje również w wariantcie pozwalającym na pobranie próbek wody w terenie i wykonanie ekstrakcji w laboratorium (rys. 3.1c). W tej wersji następuje ciągła wymiana fazy gazowej przy zachowaniu fazy wodnej. W takim przypadku konieczne jest stosowanie pułapki na której wychwytywane są z fazy gazowej analizowane substancje. Stężenie substancji w gazie opuszczającym układ będzie eksponencjalnie maleć w czasie. Teoretycznie metoda ta pozwala na uzyskanie 100-procentowej wydajności ekstrakcji przy zastosowaniu odpowiednio długiego czasu prowadzenia procesu. Praktyczną granicę stanowi poziom resztkowy (blank) analizowanej substancji w gazie stosowanym do ekstrakcji. Konieczne jest również usuwanie pary wodnej z gazu opuszczającego układ ekstrakcyjny przed wejściem do pułapki. Stosunek objętość fazy gazowej do fazy wodnej przy zadanej objętości pojemnika z próbką nie daje się zoptymalizować w sposób analityczny, ponieważ pojawia się dodatkowa zmienna będąca czasem trwania ekstrakcji. Teoretycznie, optymalnym rozwiązaniem jest zmniejszenie objętości gazowej do minimum i wydłużenie czasu ekstrakcji do nieskończoności.

Poniżej przedstawione zostaną założenia teoretyczne metody fazy nadpowierzchniowej w wersji z wymianą fazy wodnej (rys. 3.1.b). Ten wariant metody dynamicznej został wykorzystany w niniejszej rozprawie doktorskiej do analiz wybranych gazów śladowych w ujęciach wód podziemnych. Realizacja techniczna metody dynamicznej opartej na ciągłej

wymianie fazy wodnej polega na zastosowaniu układu typu syfon, w którym woda rozpylana jest do obszaru fazy nadpowierzchniowej i następnie odprowadzana w sposób ciągły przez przelew (rozdz.4.2). Może być ona stosowana w sytuacjach, kiedy objętość analizowanej próby wody nie jest ograniczona. Oznacza to prowadzenie ekstrakcji bezpośrednio na ujściu wody.



Rys. 3.3. Schemat ekstrakcji z wykorzystaniem metody dynamicznej fazy nadpowierzchniowej. Stężenie C_0 w wodzie przyjmuje się jako stałe.

$$\frac{dx}{dt} = k \left(C_0 - K_H (P - P_{H_2O}) \cdot x(t) \right) \quad (3.9)$$

Gdzie: x – ułamek molowy gazu w powietrzu, k – stała szybkości reakcji ustalania równowagi termodynamicznej, C_0 – stężenie początkowe w fazie wodnej (const.), K_H – stała równowagi Henry'ego, P – ciśnienie atmosferyczne, P_{H_2O} – ciśnienie parcjale nasyconej pary wodnej.

Równanie 3.9 ma następujące rozwiązanie:

$$x(t) = Const \cdot e^{-kK_H(P-P_{H_2O}) \cdot t} + \frac{C_0}{K_H(P - P_{H_2O})} \quad (3.10)$$

Przyjmując jako warunek początkowy w chwili $t_0, x(t) = 0$, równanie 3.10 przyjmuje następującą postać:

$$x(t) = \frac{C_0}{K_H(P - P_{H_2O})} \cdot \left(1 - e^{-kK_H(P-P_{H_2O}) \cdot t} \right) \quad (3.11)$$

Z równania 3.11 widać, iż przy czasie dążącym do nieskończoności ciśnienie parcjale badanego gazu w powietrzu nad powierzchnią cieczy będzie dążyło do ciśnienia równowagowego ze stężeniem w cieczy. Szybkości narostu nie można wyznaczyć

analitycznie ponieważ stała k – zależy od wielu czynników (np. budowy układu ekstrakcyjnego).

3.2. Korekty mierzonych stężeń gazów rozpuszczonych w wodzie

Zmierzone w laboratorium stężenia gazów śladowych w próbce wody podziemnej pobranej ze źródła lub ujęcia podlegają z reguły szeregu korektom związanym z wykorzystaniem tych gazów jako indykatorów wieku wody, bądź jako indykatorów temperatury obszaru zasilania (Aeschbach-Hertig i in., 1999; Mochalski, 2003)

W zastosowaniach antropogenicznych gazów śladowych jako indykatorów wieku młodych wód podziemnych, będących przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej porównujemy mierzone stężenia tych gazów w badanych ujęciach wód podziemnych ze stężeniami tych gazów w wodzie na wejściu do systemu, w strefie zasilania badanego zbiornika wód podziemnych (rozdz. 6). Wody opadowe przemieszczając się przez strefę nienasyconą oddziałują z fazą gazową tej strefy. Ponieważ charakterystyczny czas wymiany gazów między strefą nienasyconą, a atmosferą jest z reguły znacznie krótszy od czasu transportu wody przez tę strefę można przyjąć, że woda wchodząca do warstwy wodonośnej zbiornika jest w równowadze z atmosferą dla momentu jej wejścia do warstwy. W pierwszym przybliżeniu można przyjąć iż, w momencie wejścia wody do warstwy wodonośnej panuje pełna równowaga termodynamiczna między fazą gazową (atmosferą), a infiltrującą wodą. Okazuje się jednak, iż to założenie nie jest do końca spełnione. Dotyczy to przede wszystkim stref o dużej miąższości (por. rozdz. 6.2). Ponadto, struktura strefy nienasyconej (m.in. obecność tzw. martwych porów) oraz fluktuacje poziomu zwierciadła wody podziemnej powodują, iż woda wchodząca do warstwy wodonośnej zawiera z reguły pewną nadwyżkę rozpuszczonych gazów w stosunku do stężeń równowagowych. Ta nadwyżka nosi nazwę "nadmiaru powietrza" (ang. *air excess*). Opracowano kilka metod wyznaczania tej nadwyżki (Heaton i Vogel, 1981; Aeschbach-Hertig i in., 2000; Aeschbach-Hertig i in., 2002; Aeschbach-Hertig i in., 2008; Holocher i in., 2002). Opierają się one o pomiar stężenia neonu w badanej próbce wody. Ponieważ rozpuszczalność Ne w wodzie bardzo słabo zależy od temperatury (Ozima i Podosek, 1983) porównanie zmierzonej zawartości Ne w próbce z zawartością równowagową wyliczoną na podstawie znanej funkcji rozpuszczalności tego gazu w wodzie i temperatury wody, pozwala na bezpośrednie określenie wielkości nadmiaru powietrza. Typowe wartości nadmiaru powietrza wynoszą od zera do ok. 3 cm³/kg wody (Busenberg i Plummer, 2008). W zależności od gazu daje to do ok. 14 % dla SF₆, 1 % dla SF₅CF₃, 29 % dla CFC-12 oraz 0,4 % dla H-1301 przy założeniu, że powietrze nadmiarowe pochodzi ze współczesnej atmosfery.

Bezpośrednie porównanie stężeń antropogenicznych gazów śladowych mierzonych w badanej próbce wody z wyliczonymi stężeniami równowagowymi w strefie zasilania badanego zbiornika wód podziemnych, ew. skorygowanymi na obecność nadmiaru powietrza, jest dopuszczalne przy założeniu, że mierzona temperatura wody w punkcie poboru (źródło, ujęcie wody podziemnej) jest równa temperaturze w strefie zasilania zbiornika, w obszarze wejścia wody infiltracyjnej do warstwy wodonośnej. W przypadku młodych wód podziemnych będących przedmiotem zainteresowania niniejszej rozprawy doktorskiej, charakteryzujących się z reguły stosunkowo płytkim obszarem krążenia, takie założenie w większości przypadków będzie dobrze spełnione. Wyjątek stanowią tutaj obszary górskie gdzie obszar zasilania jest położony z reguły znacznie wyżej niż obszar drenażu. W takich sytuacjach konieczna jest korekta mierzonego stężenia na temperaturę obszaru zasilania. Do wyznaczenia tej temperatury można wykorzystać ciężkie gazy szlachetne (Ar, Kr, Xe) (Aeschbach-Hertig i in., 1999; Aeschbach-Hertig i in., 2000).

Ponieważ zasadniczym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie systemu analitycznego do jednoczesnego pomiaru czterech wybranych antropogenicznych gazów śladowych (SF_6 , SF_5CF_3 , CFC-12, H-1301) w powietrzu i wodzie do zastosowań hydrologicznych i przetestowanie go w warunkach polowych, w niniejszej rozprawie nie zajmowano się szczegółowo problemem pomiaru zawartości Ne oraz gazów szlachetnych w wodzie. Prace nad rozszerzeniem możliwości analitycznych opracowanego układu o pomiar Ne i Ar są jednak już w dużym stopniu zaawansowane.

4. System pomiarowy do analiz stężeń antropogenicznych gazów śladowych w atmosferze i w wodzie

W ramach realizacji celów rozprawy doktorskiej opracowano system pomiarowy do analiz stężeń wybranych antropogenicznych gazów śladowych (SF_6 , SF_5CF_3 , CFC-12, H-1301) w atmosferze i w wodzie.

4.1. Założenia systemu pomiarowego

Przyjęto następujące podstawowe założenia do realizacji systemu pomiarowego: (i) osiągnięcie odpowiedniego poziomu wykrywalności dla wybranych gazów śladowych (SF_6 , SF_5CF_3 , CFC-12, H-1301) mierzonych w próbkach atmosferycznych oraz próbkach wodnych, z zachowaniem akceptowalnej precyzji i dokładności pomiarów, oraz (ii) pomiar wszystkich czterech gazów w pojedynczej próbce gazowej lub wodnej, oraz (iii) możliwie głęboka automatyzacja procesu pomiarowego. Parametry które zamierzano uzyskać dla budowanego systemu są podsumowane w Tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Założone parametry konstruowanego systemu pomiarowego

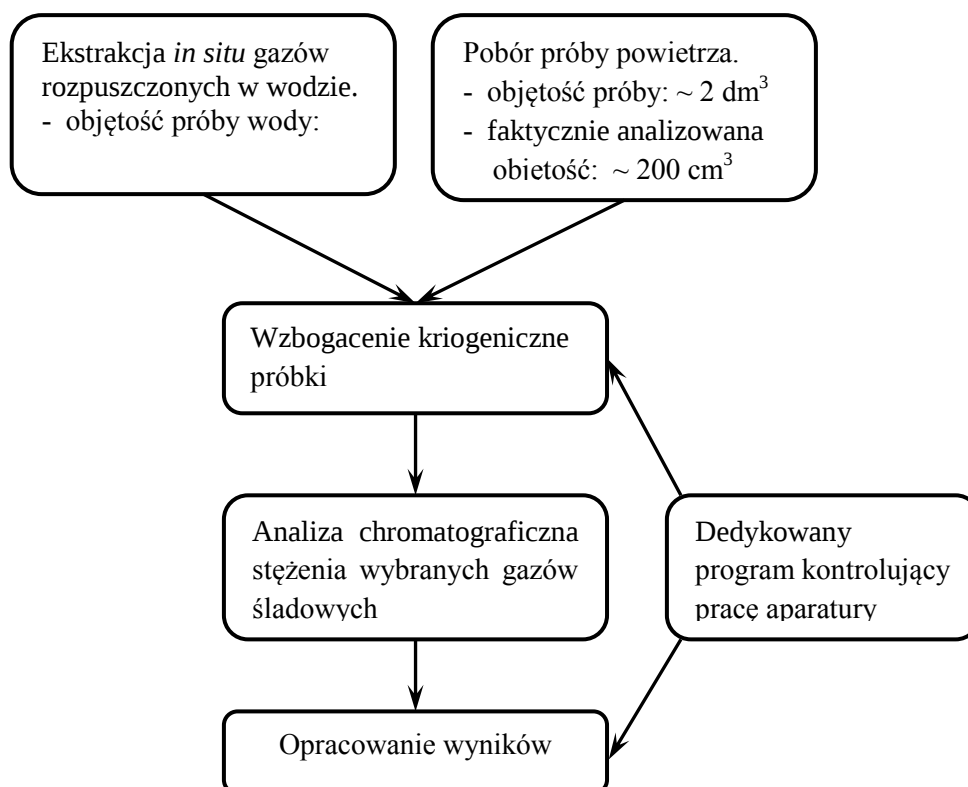
Mierzone gazy w pojedynczej próbce	Próg wykrywalności ^{a)}	
	Próbki atmosferyczne	Próbki wodne
SF_6	1%	5%
SF_5CF_3	4%	6%
CFC-12	1%	2%
H-1301	2%	10%

a) - definicja patrz rozdz. 4.6.1. Podano wartości procentowe w odniesieniu do stężeń w atmosferze i stężeń w wodzie w równowadze z atmosferą dla roku 2011

Funkcjonalny schemat blokowy zaproponowanego systemu pomiarowego przedstawiono na rys. 4.1. Pierwszym etapem procesu pomiarowego jest pobór próby powietrza lub wody. W przypadku analizy atmosferycznych stężeń wybranych gazów śladowych, próba powietrza do analizy pobierana jest do pojemnika szklanego o odpowiedniej konstrukcji, wcześniej odpompowanego do wysokiej próżni. Minimalna objętość próby powietrza wymagana do analizy wynosi ok. 200 cm³ STP. W przypadku analizy stężenia gazów śladowych rozpuszczonych w wodzie zdecydowano się na zastosowanie dynamicznego układu ekstrakcyjnego (Busenberg i Plummer, 2008) umożliwiającego odzyskiwanie *in situ* gazów rozpuszczonych w wodzie. Pozwoliło to na uniknięcie transportu prób wody o znacznej objętości do laboratorium.

W drugim etapie procesu pomiarowego próbka gazowa podlega kontrolowanemu wzbogaceniu w analizowane składniki z wykorzystaniem specjalnie skonstruowanej, automatycznej pułapki kriogenicznej. Wzbogacona mieszanina gazów jest następnie kierowana do chromatografu gazowego gdzie podlega separacji na specjalnie dobranym zestawie kolumn. Wydzielone gazy śladowe podlegają następnie detekcji. Ostatnim etapem procedury pomiarowej jest opracowanie uzyskanych sygnałów chromatograficznych

odpowiadającym analizowanym gazom śladowym i przeliczenie ich na stężenia tych gazów w badanych próbach powietrza atmosferycznego i wody.

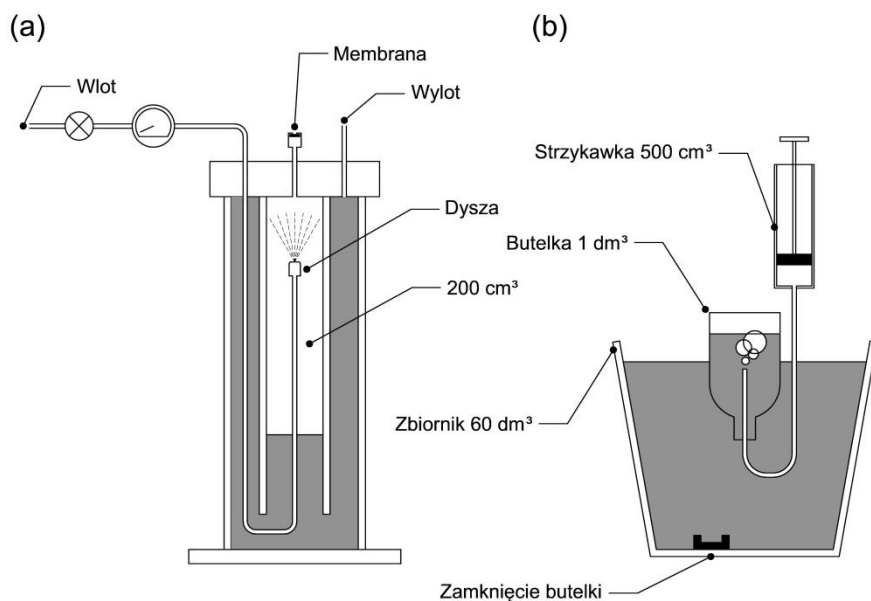


Rys. 4.1. Schemat blokowy systemu pomiarowego do analiz stężenia wybranych antropogenicznych śladowych (SF_6 , SF_5CF_3 , CFC-12, H-1301) w atmosferze i w wodzie, opracowanego w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej.

W kolejnych podrozdziałach zostaną omówione szczegółowo poszczególne elementy funkcjonalne opracowanego systemu pomiarowego.

4.2. Układ do ekstrakcji *in situ* gazów rozpuszczonych w wodzie

Do ekstrakcji gazów rozpuszczonych w wodzie zdecydowano się na wykorzystanie metody fazy nadpowierzchniowej w wersji dynamicznej (rozdz. 3.1.2). Wybór ten podyktowany był dwoma czynnikami. Po pierwsze, dwa z czterech analizowanych gazów śladowych (SF_6 i SF_5CF_3) charakteryzują się niskimi współczynnikami rozpuszczalności w wodzie (por. Tabela 3.1). Jak pokazano w rozdz. 3.1.1, metoda statyczna jest dla takich gazów niekorzystna, ponieważ wydajność procesu mierzona stosunkiem stężenia badanego gazu w fazie nadpowierzchniowej w stosunku do stężenia atmosferycznego jest niska (rys. 3.2). Natomiast w metodzie dynamicznej, z uwagi na specyfikę procesu ekstrakcji, w warunkach równowagi stężenie badanych związków w próbce gazowej jest równe stężeniu równowagowemu w badanej próbce wody przy jej pierwotnym kontakcie z atmosferą (por. rozdz. 3.1.2). Jedynym czynnikiem decydującym o wyrównaniu się stężeń w próbce gazowej i fazie wodnej jest czas ekstrakcji, przekładający się na ilość przepuszczanej przez system wody. Po drugie, z uwagi na ekstremalnie niskie stężenia SF_5CF_3 w wodzie i co za tym idzie dużą objętość próby wody koniecznej do analizy (ok. 100 dm^3), transport takich prób do laboratorium i prowadzenie ekstrakcji rozpuszczonych gazów w wersji statycznej metody fazy nadpowierzchniowej byłyby bardzo kłopotliwe.



Rys 4.2. Układ do ekstrakcji gazów śladowych rozpuszczonych w wodzie. (a) - widok ogólny układu ekstrakcyjnego. (b) - system do przeniesienia fazy nadpowierzchniowej do butelki szklanej częściowo wypełnionej analizowaną wodą.

W ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej zbudowano układ do ekstrakcji dynamicznej przedstawiony na rys. 4.2. Głównym elementem układu ekstrakcyjnego jest syfon (rys. 4.3.). Konstrukcja syfona pozwala na prowadzenie procesu ekstrakcji bez kontaktu z atmosferą. Analizowana woda rozpylana jest w komorze wewnętrznej syfona przy zachowaniu ciągłego przepływu, co przyspiesza proces dochodzenia do stanu równowagi dynamicznej między fazą gazową, a fazą wodną. W syfonie zastosowano komercyjną dyszę rozpylającą firmy Lechler.

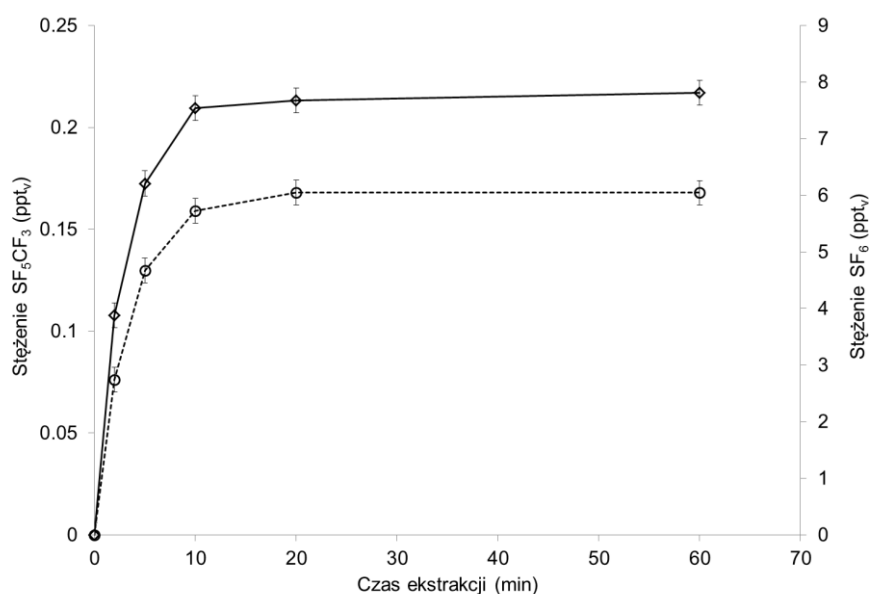


Rys. 4.3. Syfon do ekstrakcji gazów rozpuszczonych w wodzie w trakcie pracy

Zwiększony przepływ wody przez układ z pozoru prowadzić może do skrócenia czasu ustalania się równowagi gazowej pomiędzy fazami. Jednak przy zastosowaniu zbyt dużego przepływu (większego od ok. 2 dm³/min) można zaobserwować iż faza gazowa wypłukiwana

jest przez wypływającą z układu wodę. Niewielkie bąble powietrza, które dostają się do wody nie są w stanie wypłynąć na powierzchnię, ponieważ prędkość liniowa wody w kolumnie w której następuje ekstrakcja jest większa, niż prędkość ucieczki bąbli ku powierzchni. Przy dużych przepływach efekt ten powoduje iż przy czasach ekstrakcji znacząco dłuższych niż 30 minut w układzie pozostawało nie więcej niż 50% fazy gazowej.

Czas konieczny do ustalenia się warunków równowagi oszacowano na podstawie próbnych ekstrakcji wykonanych dla wody pochodzącej ze zbiornika wodnego w Kryspinowie koło Krakowa. W płytkiej wodzie powierzchniowej stężenie badanych gazów powinno odpowiadać stężeniu w równowadze z lokalną atmosferą. Przeprowadzono pięć próbnych ekstrakcji z czasem ekstrakcji zmieniającym się od 3 do 60 minut (rys. 4.4). Jak widać na rysunku, przy przepływie $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ równowaga w układzie ustalała się już po ok. 30-40 minutach.



Rys. 4.4. Ustalanie się warunków równowagi dynamicznej w układzie ekstrakcyjnym. Przepływ: $2 \text{ dm}^3/\text{min}$. Linia ciągła - SF_6 , linia przerywana - SF_5CF_3 .

W opracowanym układzie zastosowano objętość fazy gazowej rzędu 200 cm^3 oraz przepływ na poziomie $1,5\text{--}2,0 \text{ dm}^3/\text{min}$ przy ciśnieniu 1,2 bar. Przy takich parametrach wypłukiwanie fazy gazowej było minimalne natomiast czas ekstrakcji nie przekraczał 60 minut. Na wejściu do układu ekstrakcyjnego zastosowano manometr z zaworem dławiącym z celu zapewnienia powtarzalnych warunków pracy układu ekstrakcyjnego na różnych otworach. W zależności od konstrukcji oraz warunków w jakich pracują pompy tłoczące wodę ze zbiorników wód podziemnych, mogą one generować nadciśnienia na kranach probierczych w zakresie od 1 do 6 barów.

Układ do ekstrakcji gazów w trakcie jego transportu na miejsce pomiaru wypełniony jest powietrzem atmosferycznym. Na powierzchni tworzywa z którego zbudowany jest układ (szkło akrylowe (PMMA)) może wystąpić adsorpcja mierzonych gazów, co w konsekwencji może powodować kontaminację próbek. Stąd, przed rozpoczęciem procesu ekstrakcji układ zostaje całkowicie zalany mierzoną wodą i przepłukiwany przez 10-20 minut, pod zwiększonym ciśnieniem. Następnie, po ustabilizowaniu przepływu na odpowiednim poziomie, do wewnętrznego cylindra zostaje wtłoczona mieszanka azotu z tlenem (powietrze

syntetyczne). Pomiary sprawdzające nie wykazały obecności badanych gazów śladowych w powietrzu syntetycznym (por. rozdz. 4.6.2). Wprowadzenie gazu do objętości, w której rozpylana jest woda umożliwia zainstalowana w górnej części układu membrana silikonowa pokryta teflonem. Za pomocą strzykawki o objętości 500 cm³ do układu zostaje wprowadzone powietrze syntetyczne o objętości 200 cm³.

Po zakończeniu ekstrakcji, próbka gazu z fazy nadpowierzchniowej przeniesiona jest do szklanego pojemnika o pojemności 1 dm³ wypełnionego badaną wodą podziemną (rys.4.2b). W pierwszej fazie gaz znajdujący się w fazie nadpowierzchniowej zostaje wtłoczony do strzykawki zawierającej niewielką objętość analizowanej wody, podłączonej przez membranę do górnej części układu. Następnie, do strzykawki podłączona zostaje u-rurka umożliwiająca wprowadzenie gazu do odwróconej do góry dnem butelki przepłukanej i wypełnionej całkowicie badaną wodą. Część butelki zajmuje mierzona próbka gazowa, natomiast pozostała objętość wypełniona jest badaną wodą stanowiącą bufor uniemożliwiający kontaminację próbki podczas transportu oraz przechowywania w warunkach laboratoryjnych. Butelki przez cały czas przechowywane są w pozycji odwróconej (rys. 4.5) dzięki czemu gaz ma kontakt wyłącznie ze szkłem z którego wykonane są pojemniki.



Rys. 4.5. Sposób przechowywania prób gazów uzyskanych w procesie ekstrakcji dynamicznej.

4.3. Pułapka kriogeniczna

Z uwagi na niskie stężenie badanych gazów śladowych w wodach podziemnych, przy zastosowaniu metody dynamicznej fazy nadpowierzchniowej najkorzystniejsze jest zastosowanie możliwie dużej objętości fazy gazowej. Stężenie w fazie gazowej jest w przybliżeniu równe stężeniu równowagowemu w wodzie (por. rozdz. 3.1.2), bez względu na objętość fazy gazowej. Im większa objętość fazy gazowej, tym więcej moli badanego gazu znajduje się w próbce gazu, która jest poddawana analizie. W standardowej konfiguracji chromatografu z kolumnami pakowanymi nie ma możliwości zastosowania pętli dozującej większej niż 10–15 cm³. Wprowadzenie większej ilości substancji do kolumny chromatograficznej powodować będzie rozmycie pików chromatograficznych i brak możliwości jednoznacznej identyfikacji związków na chromatogramie. Wynika stąd konieczność zredukowania objętości analizowanej próby gazu, jednak bez znaczących strat analizowanych substancji. Zadanie to spełnia pułapka kriogeniczna.

Temperatura wrzenia badanych gazów waha się pomiędzy -63,9 i -29,8 °C (Tabela 4.2), natomiast temperatura wrzenia podstawowych składników powietrza (azotu i tlenu) wynosi odpowiednio -195,8 i -182,97 °C. Stąd, temperatura pułapki powinna być odpowiednio niska aby zapewnić 100-procentową adsorpcję badanych gazów w pułapce, przy możliwie niskiej adsorpcji tlenu i azotu. Eksperymentalnie ustalono temperaturę roboczą pułapki na -110°C. Materiał na którym adsorbować się będą badane gazy, musi mieć odpowiednio rozwiniętą powierzchnię z uwagi na uzyskanie możliwie dobrego kontaktu przepływającego gazu ze schłodzonym materiałem. Jednocześnie nie może on być zbyt silnym sorbentem z uwagi na późniejszą konieczność szybkiego uwolnienia zaadsorbowanych gazów przy podgrzaniu pułapki. Jako materiał wypełniający pułapkę zastosowano kulki szklane (uziarnienie 60/80 odpowiadające zakresowi średnic kulek od 0,32 do 0,42 mm). Kulki umieszczone zostały w rurce ze stali nierdzewnej o średnicy zewnętrznej 1/8" (3,2 mm). Całkowita objętość kulek wyniosła około 0,2 cm³.

Tabela 4.2. Własności fizyko-chemiczne antropogenicznych gazów śladowych badanych w ramach realizacji rozprawy doktorskiej pod kątem ich użyteczności jako indykatorów wieku młodych wód podziemnych.

Gaz	Masa molowa (mol ⁻¹)	Temperatura topnienia (°C)	Temperatura wrzenia (°C)	Prężność pary w 20°C (bar)
SF ₆	146,05	-50,8 ^{1), 2), 3)}	-63,9 ^{1), 3)}	10,62 ³⁾
SF ₅ CF ₃	196,06	-86,9 ⁴⁾	-20,4 ⁴⁾	brak danych
H-1301 (CBrF ₃)	148,91	-167,78 ⁶⁾	-57,75 ⁶⁾	14,34 ⁶⁾
CFC-12 (CCl ₂ F ₂)	120,91	-157,7 ⁵⁾	-29,8 ⁵⁾	5,68 ⁵⁾

1)<http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/index.html>

2)<http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?GasID=34>

3)<http://home.earthlink.net/~jimlux/hv/sf6.htm>

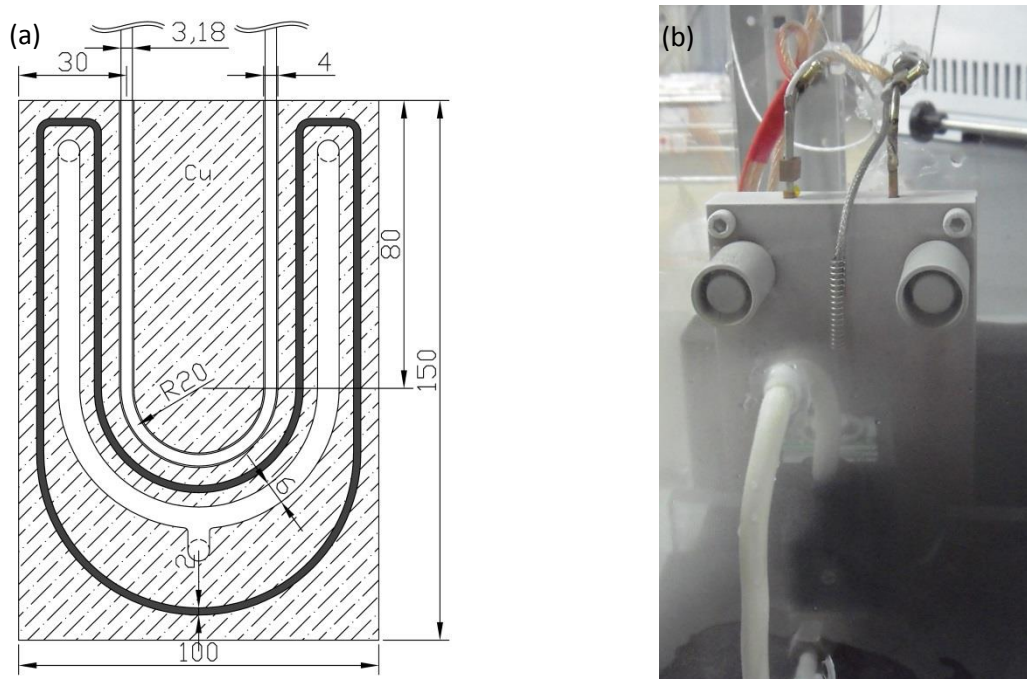
4)Tsai, (2007)

5)<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0048.htm>

6)<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0837.htm>

Najważniejszym parametrem jaki musiała spełniać pułapka kriogeniczna skonstruowana w ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej (rys. 4.8.) była stabilność temperatury pułapki podczas wymrażania gazów oraz możliwość jej szybkiego podgrzania podczas startu analizy w celu zapewnienia właściwego dozowania gazów do kolumny. Dla stabilizacji temperatury U-rurkę wypełnioną kulkami umieszczono w bloku miedzianym o objętości 300 cm³. Blok chłodzony jest za pomocą przepływającego przez wydrążone kanały ciekłego azotu, podawanego przez zawór elektromagnetyczny sterowany w oparciu o odczyt termometru umieszczonego na bloku. W celu zapewnienia odpowiednio szybkiego podgrzewania U-rurki jest ona ogrzewana przez przepływ prądu o natężeniu 60 A. U-rurkę umieszczoną w bloku owinięto folią kaptonową (poly(4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide)). Jest to materiał opracowany przez firmę DuPont. Folia kaptonowa jest materiałem dielektrycznym w związku z czym izoluje elektrycznie U-rurkę od bloku miedzianego, jak również charakteryzuje się przewodnością cieplną na tyle dużą (0,12 W/m·K), aby w czasie rzędu 10–20 minut pozwolić na ochłodzenie U-rurki do temperatury

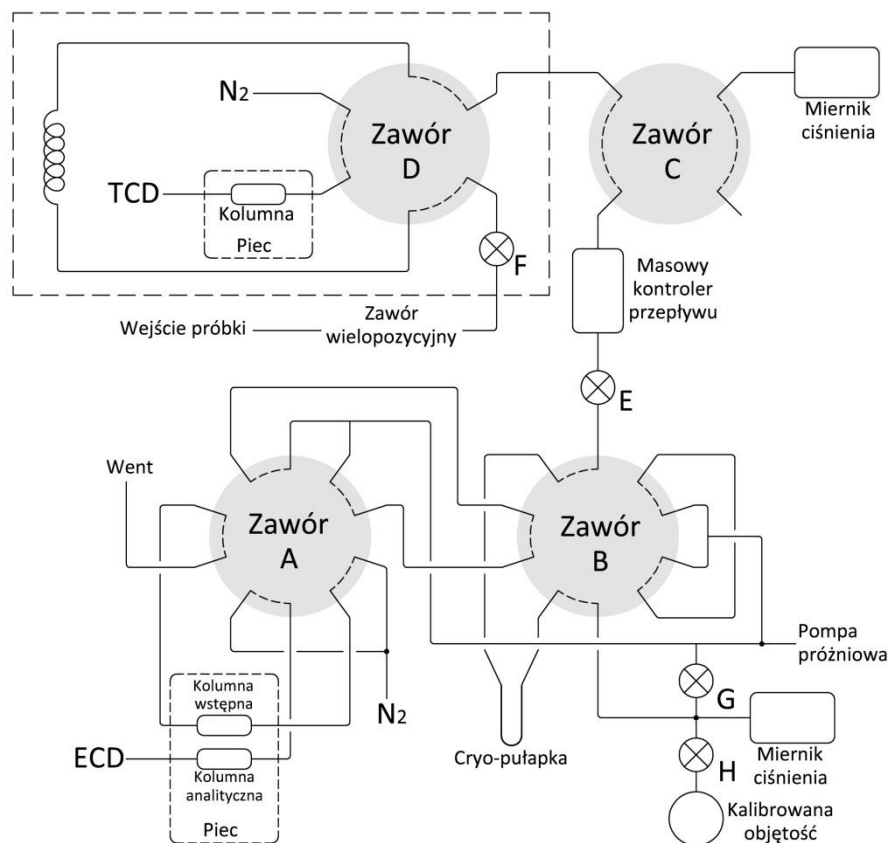
odpowiadającej temperaturze bloku. Natomiast przy ogrzewaniu U-rurki folia stanowi na tyle dobry izolator termiczny, iż nie doprowadza do ucieczki zbyt dużej ilości ciepła do bloku miedzianego. Przy ogrzewaniu U-rurki od temperatury -110 do 70 °C temperatura bloku wzrasta zaledwie o 20 °C (do -90 °C).



Rys. 4.6. (a) - schemat pułapki kriogenicznej, (b) - widok pułapki kriogenicznej w trakcie pracy.

W celu zapewnienia odpowiedniej powtarzalności procesu wzbogacania układ do kriogenicznego wzbogacania próbek został wyposażony w zautomatyzowany system sterujący (rys. 4.7). Cyfrowy przepływomierz (masowy kontroler przepływu) kontroluje masę gazu przepływającą przez pułpkę. Dodatkowo istnieje możliwość stabilizacji przepływu przy zmieniającym się ciśnieniu na wejściu próbki. Przy wykorzystaniu standardu ciśnienie na wejściu do układu wynosi około 1 bar, natomiast w przypadku wprowadzania próbek za pomocą strzykawki ciśnienie ulega czasowym wahaniom. Próbka może być również wprowadzana do pułapki z pojemnika w którym panuje podciśnienie. W trakcie procesu wzbogacania pułapka jest pompowana przy pomocy pompy próżniowej. Objętość próbki jaka przepłynęła przez pułpkę odczytywana jest na bieżąco ze scałkowanego w czasie odczytu przepływomierza.

Na rysunku 4.7 przedstawiono kompletny schemat funkcjonalny systemu wzbogacania i analizy stężenia wybranych gazów śladowych w próbkach powietrza atmosferycznego oraz powietrza wyekstrahowanego z wody zawierający pułpkę kriogeniczną. Linia przerywaną oznaczono fragment systemu, który zostanie wykorzystany w przyszłości do równoczesnej analizy zawartości Ne i Ar w analizowanej próbce gazu.



Rys. 4.7. Schemat funkcjonalny systemu wzboğacania i analizy stęzenia wybranych gazów śladowych w próbkach powietrza atmosferycznego oraz powietrza wyekstrahowanego z wody. Linia przerywaną oznaczono fragment systemu który zostanie wykorzystany w przyszłości do równoczesnej analizy zawartości Ne i Ar w analizowanej próbce gazu.

W pierwszym etapie procesu wzboğacania, po schłodzeniu pułapki i przełączeniu 10-drożnego zaworu sterującego (B) w pozycję izolującą pułapkę od przepływu gazu, następuje odpompowanie linii lub przepłukanie próbką która będzie w następnej kolejności mierzona. Zabieg ma na celu usunięcie gazów z poprzedniej analizy z zaworu wielopozycyjnego. W przypadku kiedy próbką jest gaz z butli pod ciśnieniem można wykorzystać jego część do przepłukania układu, jednak kiedy dysponujemy tylko niewielką objętością próbki układ musi zostać odpompowany do próżni. Następnie, zawór sterujący (B) przełącza się włączając pułapkę pomiędzy wejście próbki, a linię próżniową (stan jak na rys. 4.7.). Następuje przepływ określonej ilości gazu przez pętlę pułapki kriogenicznej z jednoczesnym płukaniem pętli drugiego toru pomiarowego. Po przepływie określonej objętości badanej próbki zawór próbki (E) zostaje zamknięty. Następuje wyrównanie ciśnienia w pętli drugiego toru z ciśnieniem próbki (w butli, kuwecie lub strzykawce). Następnie zmieniana jest pozycja pomocniczego zaworu sterującego (C) i podłączenie pętli 2-go toru do manometru. Pętla w torze pomiarowym odpowiedzialnym za pomiar Ar i Ne nie jest otwarta do ciśnienia atmosferycznego. Stąd, nie występuje w niej wyrównywanie ciśnienia stosowane w klasycznej implementacji pętli w chromatografie. Po każdym przepłukiwaniu mierzone i notowane jest ciśnienie w pętli w celu określenia ilości gazu w niej zawartego. W przypadku podłączenia próbki o zbyt dużym ciśnieniu mogącym uszkodzić układ pomiarowy, po przekroczeniu zadanej wartości ciśnienia natychmiast odcinany jest główny zawór na linii doprowadzającej próbkę (F). Elementem zainstalowanym na wejściu do układu pozwalającym na automatyczną zmianę typu próbki jest zawór

6-pozycyjny. Pozwala on na wybór z poziomu komputera, które z sześciu wejść jest w danym momencie podłączone do toru pomiarowego. Jeśli ciśnienie w pętli nie przekracza 110% wartości ciśnienia atmosferycznego jest ona hermetycznie zamknięta do momentu zmiany pozycji dozującego zaworu wielodrożnego zainstalowanego w chromatografie. Jeśli jednak ciśnienie przekracza wartość zadaną i istnieje ryzyko, iż czujnik ciśnienia może znajdować się poza zakresem możliwych pomiarów zawór wielopozycyjny przekręcony zostaje w pozycję umożliwiającą „zrzut” nadmiaru gazu i wyrównanie ciśnienia z ciśnieniem atmosferycznym, po czym zostaje ono zanotowane. Dodatkowym elementem układu jest miernik ciśnienia pozwalający na kontrolę jakości próżni uzyskiwanej za pomocą pompy próżniowej.

4.4. Chromatograf gazowy

Do analizy stężeń gazów śladowych badanych w ramach rozprawy doktorskiej (SF_6 , SF_5CF_3 , H-1301, CFC-12) przystosowany został chromatograf 6890N firmy Agilent wyposażony w dwa niezależne toru pomiarowe (rys. 4.7, 4.8 i 4.9.). W pierwszym torze chromatograf posiada 10-drożny zawór dozujący skonfigurowany w systemie *back-flush*. Wstępne płukanie następuje po upływie 1 min 15 s po dozowaniu. Jako pętla dozująca podłączona jest pułapka kriogeniczna na zewnątrz chromatografu. Wejście oraz wyjście próbki z pętli również realizowane są w układzie zewnętrznym. W drugim torze przewidzianym do analizy zawartości Ar i Ne w próbce, znajduje się zawór 6-drożny w standardowej konfiguracji z pętlą dozującą, z wejściem oraz wyjściem podłączonym do zewnętrznego układu. Temperatura pieca w chromatografie została ustalona na 65 °C.

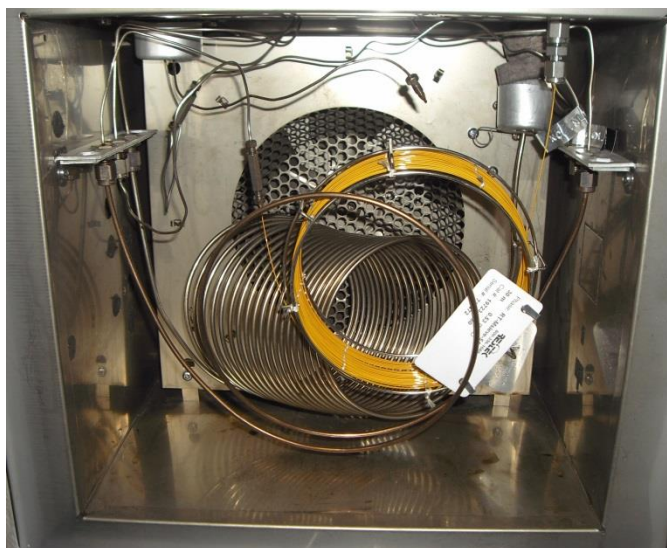


Rys. 4.8. Widok ogólny układu pomiarowego do analiz stężenia gazów śladowych w próbkach gazowych.

4.4.1. Kolumny

Do pomiaru stężeń SF_6 , SF_5CF_3 , CFC-12 oraz H-1301 w pierwszym torze pomiarowym zastosowano kolumnę analityczną o długości 8 m (1% At-100 na Carboxen 100). Jest to kolumna pakowana firmy Grace o uziarnieniu 60/80 wykonana w rurce ze stali nierdzewnej o średnicy zewnętrznej 1/8". Ciśnienie na wejściu do kolumny wynosi 5,5 bara, co daje przepływ przez kolumnę na poziomie 30 ml/min. Kolumna ta w połączeniu z kolumną wstępną (sito molekularne 5A, długość 1 m) pozwala na separację wszystkich badanych

związków w temperaturze 65 °C. Konieczność zastosowania kolumny wstępnej wynika z interferencji tlenu oraz SF₆ na kolumnie analitycznej. Wybrano kolumnę wstępną, na której czas retencji tlenu jest znacząco dłuższy od czasu retencji pozostałych związków. Dzięki temu zabiegowi udaje się zatrzymać większość tlenu na kolumnie wstępnej, a następnie wypłukanie go podczas pracy układu w systemie *back-flush*.

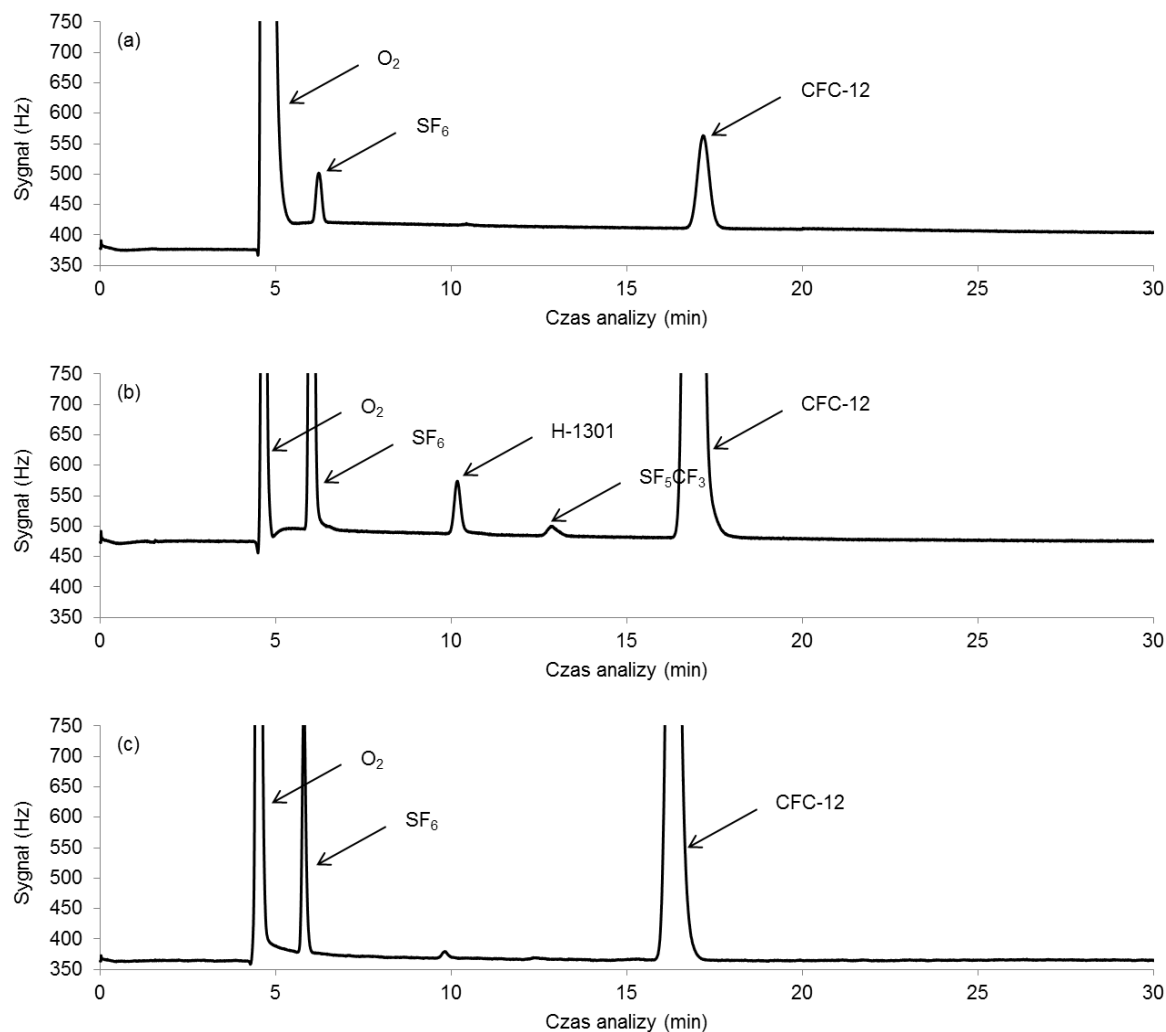


Rys. 4.9. Kolumny chromatograficzne wykorzystywane w analizie stężeń gazów śladowych (SF₆, SF₅CF₃, CFC-12, H-1301) w atmosferze i w wodzie.

4.4.2. Detekcja

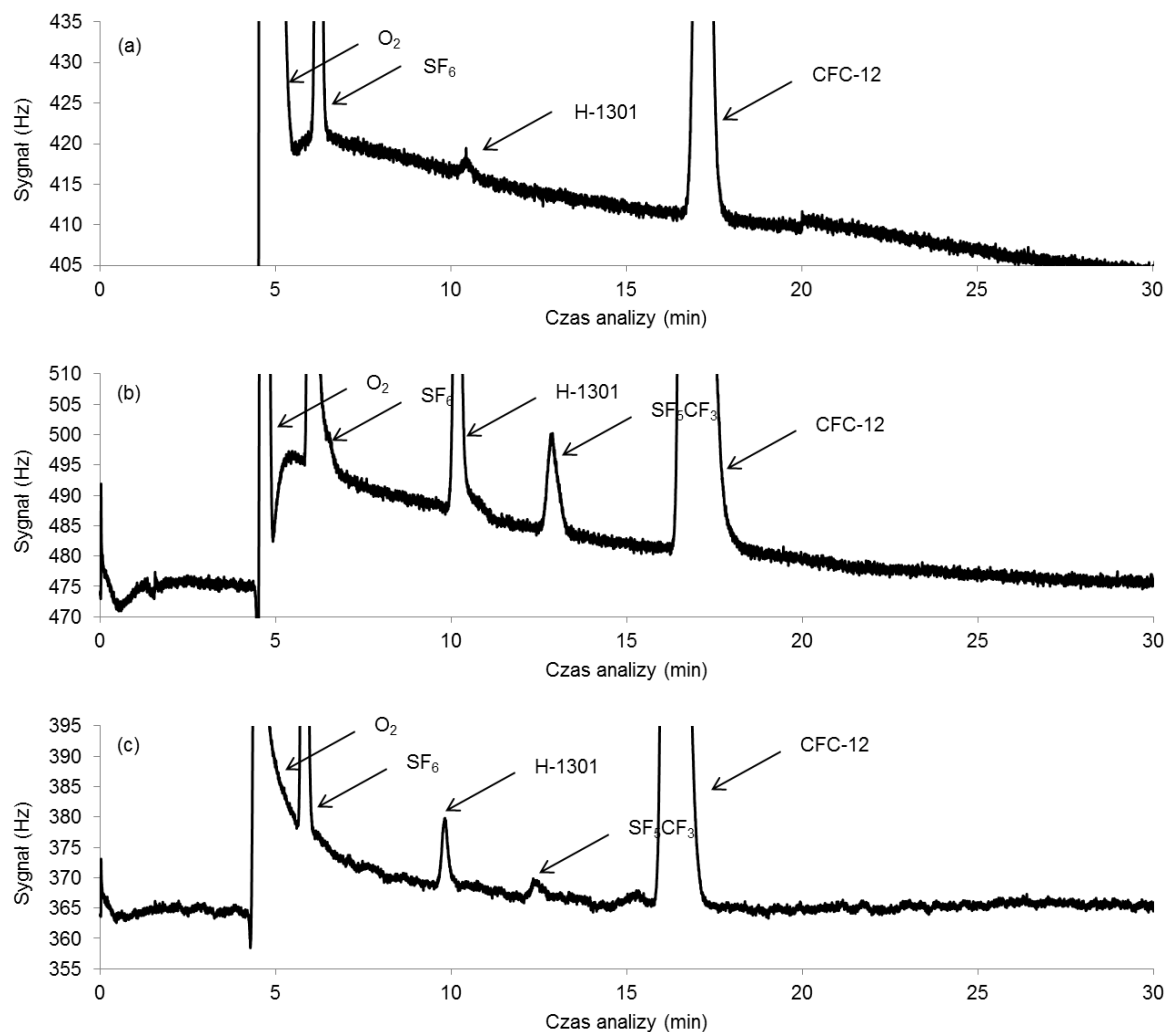
Do określenia stężeń badanych gazów śladowych w próbkach powietrza atmosferycznego i powietrza wyekstrahowanego z wody użyto detektora μ ECD. Jest to detektor w standardowej konfiguracji firmy Agilent działający w modzie stałoprądowym 1mA, ze źródłem promieniowania β^- ⁶³Ni. Detektor pozwala na pomiar stężeń związków elektroujemnych takich jak freony, a także inne związki analizowane w pracy (SF₆, SF₅CF₃, H-1301). Zastosowano N₂ jako gaz nośny oraz jako gaz dopingujący, o przepływach odpowiednio 30 ml/min i 20 ml/min. W celu poprawy wykrywalności związków o niskich stężeniach temperatura pracy detektora została ustalona na 350 °C.

Na rysunku 4.9 przedstawiono przykładowe chromatogramy otrzymane dla analizy powietrza atmosferycznego bez wzbogacenia próbki, ze wzbogaceniem oraz dla powietrza wyekstrahowanego z wód podziemnych (ze wzbogaceniem).



Rys. 4.9. Przykładowe chromatogramy uzyskane w analizie próby powietrza atmosferycznego bez wzbogacenia (a), ze wzbogaceniem (b) oraz próby powietrza wyekstrahowanego z wody (c).

Na rysunku 4.10 pokazano te same chromatogramy które przedstawiono na rys. 4.9, jednakże przy 10-krotnym powiększeniu skali sygnału. Analizowana próba wody zawierała ok. 10-krotnie mniejsze stężenie CF_5CF_3 oraz H-1301 niż woda w równowadze ze współczesną atmosferą. Na rysunku 4.10b widać dodatkowy niewielki pik na zboczu piku pochodzącego od H-1301. Jest to pik pochodzący od CFC-13. Jego wielkość nie wpływa znacząco na pomiar H-1301. Pomiar samego CFC-13 jest utrudniony przez jego niewielki przekrój czynny na wychwyt elektronów termicznych. Należy zastosować detektor ECD z „podgrzewaniem” elektronów (Rosiek i in., 2013).



Rys. 4.10. Chromatogramy jak na rys. 4.11, przy 10-krotnym powiększeniu skali sygnału.

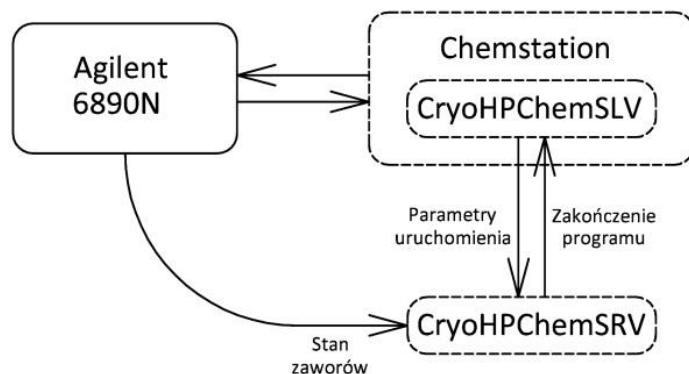
4.4.3. Oprogramowanie

Jednym z ważnych założeń wstępnych w momencie przystępowania do konstrukcji systemu analitycznego, który umożliwiałby analizę stężeń w atmosferze i w wodzie wybranych znaczników środowiskowych, było założenie dotyczące możliwie głębokiej automatyzacji procesu pomiarowego. Stąd, obok odpowiednich rozwiązań konstrukcyjnych i aparaturowych, koniecznym było opracowanie odpowiedniego programu komputerowego sterującego procesem pomiarowym.

Oprogramowanie Chemstation w które wyposażony jest chromatograf Agilent umożliwia wyłącznie sterowanie przebiegiem analizy w obrębie chromatografu oraz zbieranie danych z detektorów. Pojawiła się zatem konieczność opracowania dedykowanego oprogramowania sterującego pracą układu do kriogenicznego wzbogacania próbek. Program musiał spełniać dwa podstawowe założenia: (i) umożliwiać pełną automatyzację procesu wzbogacania, oraz (ii) zapewniać integrację z programem Chemstation. Nie ma możliwości bezpośredniej ingerencji w kod źródłowy programu Chemstation. Umożliwia on jednak uruchamianie zewnętrznego programu przy każdym starcie procedury pomiarowej. Z tego rozwiązania postanowiono skorzystać. Reżim pomiarowy programu Chemstation skonstruowany jest w taki sposób, iż pojedynczy pomiar sterowany jest przez tzw. "metody". Jest to spis

ustawień odpowiednich parametrów (temperatury pieca, przepływów, itp.) oraz sekwencji uruchamiania zaworów dla pojedynczego pomiaru chromatograficznego. W metodzie zapisać można również tzw. *pre-run* czyli komendy jakie zostaną wykonane przed jej uruchomieniem. Jest to między innymi możliwość wykonania odpowiedniego programu zewnętrznego. „Metody” z kolei grupowane są w „sekwencje” będące tabelami wykonywanych po sobie „metod”. Postanowiono skorzystać z tej architektury przy wykonywaniu pomiarów z udziałem chromatografu gazowego sprzęgniętego z pułapką kriogeniczną. W tabeli sekwencji ustalano odpowiedni schemat pomiaru. Typowo był to schemat: standard, próbka, standard. Dla każdej z „metod” stosowano inny zapis uruchamiający program zewnętrzny. Został napisany tylko jeden program uruchamiany przed startem każdej z „metod”, był on jednak uruchamiany z różnymi parametrami.

Do sterowania pułapką kriogeniczną napisane zostały dwa programy w środowisku LabView: (i) program główny sterujący całym układem i kontrolujący jego parametry (CryoHPChemSRV), oraz (ii) program podrzędny (CryoHPChemSLV) uruchamiany przez środowisko Chemstation podczas uruchamiania każdej z metod. Jedyną rolą programu CryoHPChemSLV jest przysyłanie parametrów z jakimi został uruchomiony pomiar do programu głównego, a w ten sposób zapewnienie jednostronnej komunikacji pomiędzy Chemstation a CryoHPChemSRV. Komunikacja w drugą stronę ogranicza się wyłącznie do możliwości powstrzymania startu metody w Chemstation. Program CryoHPChemSLV uruchamiany jest przez Chemstation w taki sposób, iż póki nie skończy się on wykonywać, program Chemstation „czeka” z wykonaniem dalszych kroków w metodzie. Natomiast program CryoHPChemSLV wyłączany jest odpowiednią informacją z programu głównego (CryoHPChemSRV) (rys. 4.11). Możliwy jest też odczyt stanów zaworów w chromatografie ponieważ ich wyjścia napięciowe zostały podłączone do przetwornika cyfrowego sterowanego przez program kontrolujący pułapkę (CryoHPChemSRV).

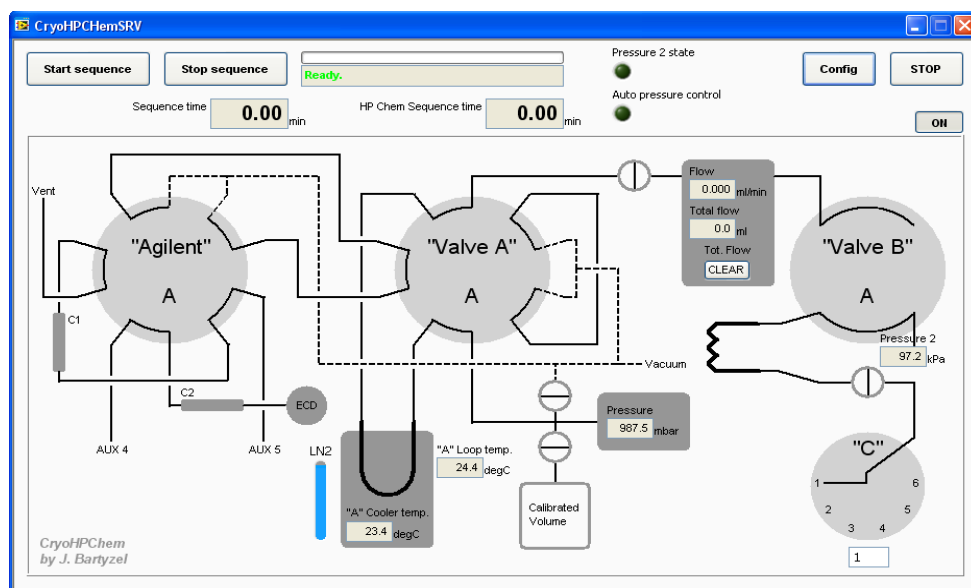


Rys. 4.11. Schemat ideowy współpracy oprogramowania CryoHPChemSRV, CryoHPChemSLV oraz Chemstation.

Możliwości sterowania układem pułapki kriogenicznej poprzez program CryoHPChemSRV są dosyć szerokie. Przede wszystkim posiada on graficzny interfejs pozwalający na monitorowanie działania układu (rys. 4.12). Program podzielony jest na moduły sterujące odpowiedzialne za kontrolowanie poszczególnych parametrów. Jednym z głównych modułów jest moduł odpowiedzialny za sterowanie temperaturą bloku pułapki. Moduł otrzymuje informację czy w danym momencie pułapka ma być schładzana i do jakiej temperatury, natomiast w oparciu o odczyt z zainstalowanego na bloku termometru kieruje on otwieraniem i zamykaniem zaworu kriogenicznego dozującego ciekły azot do bloku w celu jego

schłodzenia. Moduł działa w oparciu o logikę różniczkująco-całkującą (PID). Nie udało się jednak wykorzystać rozwiązania PID wbudowanego w środowisko LabView do działania z układem kriogenicznym, stąd konieczność napisania odpowiedniego kodu od początku. Z uwagi na dużą bezwładność cieplną bloku przyjęto podstawowy czas działania układu na 3 s. Moduł sterowania temperatury wylicza, w oparciu o temperaturę nastawioną, bieżącą, oraz tempo jej zmian, przez jaki czas ze wspomnianych 3 sekund zawór kriogeniczny powinien być otwarty. Dzięki takiemu rozwiązaniu udało się utrzymać precyzję regulacji temperatury na poziomie 0,1 °C.

Kolejnym istotnym elementem składającym się na wyjściowy program (CryoHPChemSRV) jest moduł sterowania sekwencją pojedynczego wzbogacania próbki. Umożliwia on otwieranie i przekręcanie zaworów, włączanie chłodzenia oraz grzania pułapki, pomiar i zapis ciśnienia w odpowiednim reżimie czasowym. Ponadto, wprowadzono wykonania warunkowe niektórych komend (czego nie umożliwia np. oprogramowanie Chemstation). Oznacza to, iż istnieje możliwość zadania czasu wykonania polecenia nie od początku całej sekwencji ale od momentu zakończenia poprzedniego lub od momentu startu analizy w chromatografie. Wykonanie polecenia może również czekać na osiągnięcie zadanej wartości przez jakiś parametr (temperaturę, ciśnienie). Taka budowa programu pozwala np. na oczekiwanie z przepływem próbki przez pułapkę póki jej temperatura nie jest ustalona. Sekwencja może też zostać zatrzymana póki ogrzewanie pułapki nie osiągnie zadanej temperatury.



Rys. 4.12. Interfejs graficzny dedykowanego oprogramowania sterującego procesem pomiaru stężeń gazów śladowych w próbkach powietrza atmosferycznego oraz powietrza wyekstrahowanego z wody (CryoHPChemSRV).

Program (CryoHPChemSRV) posiada również moduł komunikacji z kartą analogowo-cyfrową LabJack U12 za pomocą której sczytywane są wszystkie sygnały napięciowe oraz cyfrowe z zewnętrznych układów. Program na bieżąco z częstotliwością 10 Hz odświeża wszystkie odczyty. Karta LabJack umożliwia komunikację z zaworami przez wyjścia cyfrowe oraz umożliwia zadanie odpowiednich parametrów w sterownikach zewnętrznych przez wyjścia analogowe. Jednym z takich sterowników jest przepływomierz, w którym wartość przepływu zadaje się przez ustalenie napięcia w zakresie 0-5 V.

Sequence name: SF5_S_001

Load Save

Time	IF...	Param.	THEN...	Value
0.01			VICI C	1
0.10			Cooler A	ON
0.11	Cooler A stable	TRUE	VICI A	B
@0.01	Vacuum	TRUE	Sample in	ON
@1.0			Sample in	OFF
@0.01			Clear totalizer	TRUE
@0.1			VICI A	A
@0.01			Sample in pre	ON
@0.01	Vacuum	TRUE	Sample in	ON
@0.01	Sample in	OFF		
@0.01			Clear totalizer	TRUE
@0.01	Vacuum	TRUE		
@0.2			VICI A	B
@0.01			Sample in pre	OFF
@0.01			Status	OFF

HPChem startup cfg. ☒ Vacuum set 3.0 mbar

HPChem connect ☒

Sequence remote start ☒

"A" Cooler set temp. -110.0 degC "A" Base time 3.0 s

"A" Time fill 0.0000 "A" Good factor 3.50

"A" Loop heat time 180 s "A" Loop max temp 65 degC

Set flow 30.000 ml/min Set tot. flow 200.0 ml

OK

Rys. 4.13. Ustawienie przebiegu sekwencji oraz pozostałych parametrów w programie CryoHPChemSRV.

4.5. Obliczenia stężeń mierzonych gazów śladowych

Dla określenia stężeń mierzonych gazów śladowych w próbkach wodnych oraz próbach powietrza atmosferycznego konieczne jest dokonanie niezbędnych obliczeń. W pierwszej kolejności wyliczyć należy stężenie w próbce gazowej mierzonej w laboratorium. Dla próbek wodnych konieczne jest również zastosowanie odpowiednich przeliczeń na interesujące wartości stężeń w wodzie oraz powietrzu atmosferycznym w czasie infiltracji.

4.5.1. Próbki atmosferyczne

Dla określenia stężenia badanego gazu w próbce powietrza pole pod pikiem odpowiadającym danej substancji na chromatogramie porównywane jest z odpowiednim polem dla gazowej

mieszaniny (standardu) zawierającej znane stężenie tej substancji. Przy pomiarach próbek atmosferycznych pobieranych do kuwet szklanych o objętości 2,0 dm³ możliwy jest kilkukrotny pomiar tej samej próbki. Sekwencja pomiarowa zaczyna się od dwukrotnego pomiaru standardu celem wstępnego określenia stabilności układu pomiarowego. Następnie, do układu dozowana jest na zmianę próbka oraz standard. Sekwencja dla danej próbki kończy się pomiarem standardu. Dzięki takiemu układowi sekwencji możliwe jest określenie stężenia w próbce w odniesieniu do dwóch sąsiadujących standardów.

Stężenie mierzonego gazu wyliczane jest w oparciu o zależność:

$$x_P = \frac{A_P}{A_S} \cdot x_S \quad (4.1)$$

Gdzie: x_P – stężenie (ułamek molowy) danego gazu w próbce (ppt_v), A_P – pole piku na chromatogramie odpowiadające mierzonemu gazowi w próbce, A_S – pole piku na chromatogramie odpowiadające mierzonemu gazowi w standardzie, x_S – stężenie danego gazu w standardzie.

Niepewność pomiaru dla pojedynczej analizy badanego gazu może być wyznaczona z zależności (4.1) przy wykorzystaniu prawa propagacji niepewności:

$$u(x_P) = \sqrt{\left(\frac{A_P}{A_S} \cdot u(x_S)\right)^2 + x_S^2 \cdot \left[\left(\frac{u(A_P)}{A_S}\right)^2 + \left(\frac{A_P \cdot u(A_S)}{A_S^2}\right)^2\right]} \quad (4.2)$$

Pierwszy człon równania 4.2 jest rzędu niepewności standardu przy założeniu, że stężenia w standardzie i w próbce są zbliżone. Drugi człon zależy od niepewności pomiaru pól, która z definicji jest procentowo większa niż niepewność pomiaru standardu, mierzona jako odchylenie standardowe wartości średniej wielu pomiarów. Jest ona trudna do oszacowania i różna w zależności o stężenia gazu oraz stosunku sygnału do szumu. Stąd, w miarę możliwości wykonuje się pomiary wielokrotne. Przy kilkukrotnej analizie tej samej próby powietrza mierzone stężenie badanej substancji wyznaczane jest jako średnia arytmetyczna wyników uzyskanych w kolejnych analizach. Miara niepewności pomiaru może być w tym przypadku niepewność wartości średniej.

Typowe wartości niepewności uzyskiwane przy pomocy zbudowanego układu pomiarowego dla kilkukrotnej analizy badanych gazów śladowych w próbach powietrza atmosferycznego w odniesieniu do niepewności jakimi obarczone są stosowane standardy (liczby podane w nawiasie) wynoszą: (i) SF₆ - 0,5% (0,3%), (ii) SF₅CF₃ - 2,2% (1,3%); (iii) CFC-12 - 0,5% (0,1%); (iv) H-1301 - 0,8% (0,4%).

4.5.2. Próbki wodne

Ekstrakcja gazów w próbkach wody przeprowadzana jest w terenie, następnie w obecności określonej objętości analizowanej wody transportowana jest do laboratorium. W trakcie transportu i przechowywania temperatura próbki ulega zmianie w stosunku do pierwotnej temperatury odpowiadającej temperaturze wody w zbiorniku podziemnym. Stąd, w butelce szklanej, w której znajduje się próbka wytwarza się nowa równowaga. Butelkę z próbką możemy potraktować jak naczynie stosowane w statycznej metodzie fazy nadpowierzchniowej (por. rozdz. 3.1.1.) . Stężenie w fazie nadpowierzchniowej wytworzone w temperaturze laboratorium odpowiada nowej równowadze w zamkniętym układzie pomiaru.

W naczyniu zachowana musi zostać liczba moli mierzonych gazów

$$n^E = n^P \quad (4.3)$$

Gdzie: n^E – liczba moli w naczyniu po ekstrakcji w terenie, n^P – liczba moli w naczyniu podczas pomiaru w laboratorium.

Na całkowitą liczbę moli gazu w naczyniu składa się część zawarta w fazie nadpowierzchniowej oraz rozpuszczona w wodzie. Stąd, po zastosowaniu równania Henry'ego oraz prawa gazu doskonałego równanie (4.3) przyjmuje postać:

$$x^E \left(\frac{V_G^E \cdot P^E}{R \cdot T^E} + K_H^E \cdot (P^E - P_{H_2O}^E) \cdot \frac{m_L}{\rho^E} \right) = x^P \left(\frac{V_G^P \cdot P^P}{R \cdot T^P} + K_H^P \cdot (P^P - P_{H_2O}^P) \cdot \frac{m_L}{\rho^P} \right) \quad (4.4)$$

Gdzie: x^E – ułamek molowy gazu w fazie nadpowierzchniowej w czasie ekstrakcji w temperaturze wody podziemnej, V_G^E – objętość fazy gazowej po ekstrakcji (dm^3), P^E – ciśnienie gazu po ekstrakcji (Pa ew. atm), T^E – temperatura wody podziemnej (K), K_H^E – współczynnik rozpuszczalności Henry'ego dla temperatury wody podziemnej ($\text{mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$), $P_{H_2O}^E$ – ciśnienie parcyjne pary wodnej w temperaturze ekstrakcji (atm), m_L – masa wody w pojemniku (kg), ρ^E – gęstość wody w temperaturze ekstrakcji (kg dm^{-3}), x^P – ułamek molowy gazu w powietrzu mierzonym, V_G^P – objętość fazy gazowej w temperaturze laboratorium (dm^3), P^P – ciśnienie gazu w temperaturze laboratorium (Pa ew. atm), T^P – temperatura próbki w laboratorium (K), K_H^P – współczynnik rozpuszczalności Henry'ego dla temperatury laboratorium ($\text{mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$), $P_{H_2O}^P$ – ciśnienie parcyjne pary wodnej w temperaturze laboratorium (atm), ρ^P – gęstość wody w temperaturze laboratorium (kg dm^{-3}).

Z równania (4.4) otrzymać można zawartość (ułamek molowy) mierzonego gazu w fazie nadpowierzchniowej w czasie ekstrakcji jako funkcję odpowiedniej wartości tego ułamka zmierzonego w laboratorium:

$$x^E = x^P \cdot \frac{\left(\frac{V_G^P \cdot P^P}{R \cdot T^P} + K_H^P \cdot (P^P - P_{H_2O}^P) \cdot \frac{m_L}{\rho^P} \right)}{\left(\frac{V_G^E \cdot P^E}{R \cdot T^E} + K_H^E \cdot (P^E - P_{H_2O}^E) \cdot \frac{m_L}{\rho^E} \right)} \quad (4.5)$$

Współczynnik rozpuszczalności Henry'ego zależy od temperatury zgodnie z równaniem Clarka – Glewa – Weiss'a (Busenberg i Plummer, 2010):

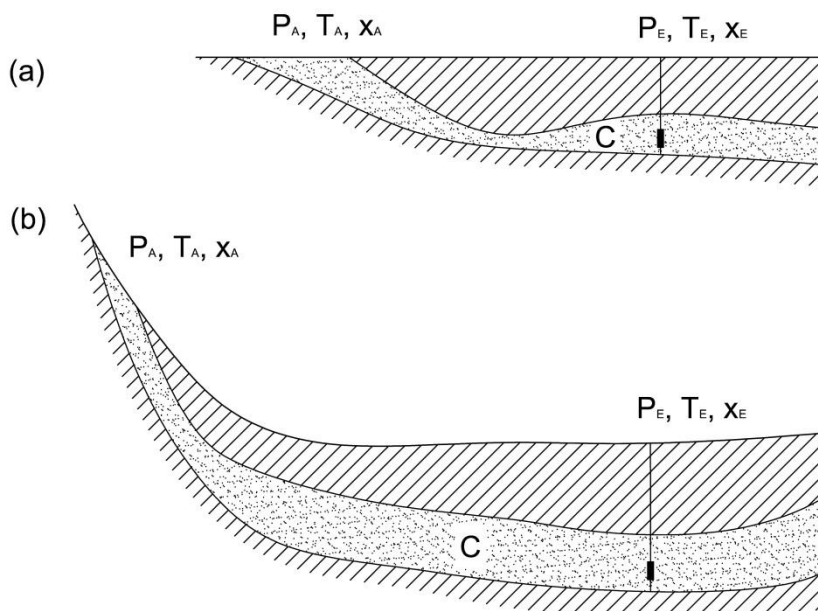
$$\ln K = A + B \cdot \left(\frac{100}{T} \right) + C \cdot \ln \left(\frac{T}{100} \right) \quad (4.6)$$

Wartości współczynników A, B, C dla odpowiednich gazów można znaleźć w literaturze.

Przy występujących różnicach temperatur pomiędzy laboratorium, a wodą poziomą rzędu 15 °C oraz objętości fazy gazowej 200 cm^3 w stosunku do objętości naczynia szklanego 1000 cm^3 , różnica stężeń uwzględniająca powyższą korektę (równanie 4.5) wynosi około 5% wartości. Wyliczając z równania (4.5) stężenie mierzonego gazu w próbce założyć można, iż niepewność pomiaru jest równa niepewności pomiaru stężenia w laboratorium. Wkład korekty na poziomie kilku procent nie przyczynia się znacząco do wzrostu niepewności.

W najprostszym przypadku zbiornika podziemnego, w którym obszar zasilania znajduje się na poziomie zbliżonym do poziomu ujęcia wody (rys. 4.14a), można założyć że średnie ciśnienie oraz temperatura w obu obszarach są porównywalne. Przy takim założeniu mierzone stężenie badanego gazu śladowego w fazie nadpowierzchniowej w momencie ekstrakcji

można bezpośrednio porównywać ze stężeniem w atmosferze w czasie infiltracji wody opadowej do zbiornika wód podziemnych. Dla zbiorników podziemnych gdzie wstępują znaczne różnice pomiędzy poziomem obszaru zasilania i ujęcia (rys. 4.14b.) należy uwzględnić odpowiednie różnice temperatury oraz ciśnienia przy przeliczaniu zmierzonych stężeń badanych gazów w wodzie na równowagowe stężenia na obszarze zasilania zbiornika.



Rys. 4.14. Przykłady rozmieszczenia topograficznego obszaru zasilania oraz ujęcia, zbiornik znajdujący się na dużej głębokości (a), zbiornik na podobnym poziomie co ujęcie, płytki zbiornik (b).

Stężenie mierzonego gazu w fazie nadpowierzchniowej w momencie wykonywania ekstrakcji w terenie (równanie 4.5) należy przeliczyć na stężenie równowagowe w wodzie. Związek pomiędzy stężeniem (ułamkiem molowym) badanego gazu w fazie nadpowierzchniowej otrzymanym podczas ekstrakcji, a stężeniem równowagowym w wodzie przedstawia równanie:

$$C^T = x^E \cdot K_H^E \cdot (P^E - P_{H_2O}^E) \quad (4.7)$$

Gdzie: C^T – koncentracja mierzonego gazu w wodzie (mol kg^{-1} lub mol dm^{-3}), x^E – ułamek molowy mierzonego gazu w próbce powietrza (ppt_v), K_H^E – współczynnik rozpuszczalności Henry’ego dla temperatury ekstrakcji ($\text{mol kg}^{-1} \text{atm}^{-1}$ lub $\text{mol dm}^{-3} \text{atm}^{-1}$), P^E – ciśnienie powietrza podczas ekstrakcji (atm), $P_{H_2O}^E$ – ciśnienie parcyjne pary wodnej nad fazą wodną (atm).

Ciśnienie parcyjne nasyconej pary wodnej w fazie nadpowierzchniowej można wyznaczyć z empirycznego wzoru (Gill i inni, 1982).

$$P_{H_2O} = \frac{10^{\frac{a_1 + a_2 \cdot T}{1 + b \cdot T}}}{1013.25} \quad (4.8)$$

Gdzie T – temperatura wody, $a_1 = 0.7859$, $a_2 = 0.03477$, $b = 0.00412$ współczynniki liczbowe, P_{H_2O} – ciśnienie parcyjne pary wodnej (atm)

W sytuacji pokazanej na rys.4.14.b, dla porównania z krzywymi zmian stężenia badanych gazów śladowych w atmosferze (por. rys. 2.5.(a),(b), 2.6.(a),(b)), stężenie równowagowe w wodzie podziemnej w momencie wykonywania ekstrakcji na ujęciu (równanie 4.7) należy przeliczyć na stężenie równowagowe w atmosferze w strefie zasilania zbiornika:

$$x^A = \frac{C^T}{K_H^A \cdot (P^A - P_{H_2O}^A)} \quad (4.9)$$

Gdzie: x^A - Ułamek molowy mierzonego gazu w atmosferze (ppt_v), K_H^A – współczynnik rozpuszczalności Henry’ego dla temperatury atmosfery w momencie infiltracji (mol kg⁻¹ atm⁻¹ lub mol dm⁻³ atm⁻¹ w zależności od przyjętej nomenklatury), P^A - ciśnienie atmosferyczne w momencie zasilania zbiornika (atm), $P_{H_2O}^A$ – ciśnienie parcyjne pary wodnej w atmosferze.

Wartość ciśnienia atmosferycznego dla strefy zasilania można wyliczyć ze wzoru empirycznego (Linde i inni, 1994):

$$P = P_0 \cdot e^{\frac{-H}{8300}} \quad (4.10)$$

Gdzie P_0 – ciśnienie atmosferyczne na poziomie morza (atm). H – wysokość strefy zasilania zbiornika nad poziomem morza (m)

Uwzględniając zależność (4.7) otrzymujemy końcową postać wyrażenia na ułamek molowy mierzonego gazu w atmosferze w strefie zasilania zbiornika w funkcji ułamka molowego w mierzonej próbce gazu:

$$x^A = \frac{x^E \cdot K^E \cdot (P^E - P_{H_2O}^E)}{K^A \cdot (P^A - P_{H_2O}^A)} \quad (4.11)$$

Dla próbek wodnych zazwyczaj nie ma możliwości wykonania kilkukrotnego pomiaru tej samej próbki. Objętość wyekstrahowanego gazu to około 200 cm³, czyli dokładnie objętość przyjęta dla pojedynczego dozowania ze wzbogacaniem. Przy pomiarach atmosferycznych oraz przy dozowaniu standardów podczas pomiaru próbek wodnych objętość mierzonego gazu jest stała i równa 200 cm³. Podczas dozowania próbek wodnych w niektórych przypadkach konieczna staje się zmiana nastawionej objętości próbki z uwagi na mniejszą posiadaną objętość gazu. Po wykonaniu pomiaru należy więc przeliczyć otrzymane pola z uwzględnieniem rzeczywistej objętości próbki. Zazwyczaj pola przeliczane są do 200 cm³.

Z uwagi na powyższe ograniczenia przyjęto operacyjny sposób szacowania niepewności pomiaru przy analizie próbek wodnych. Przyjęto jako regułę wykonywanie dwóch następujących po sobie ekstrakcji i analizę obu próbek w laboratorium. Następnie przyjęto rozstęp wyników jako miarę niepewności wykonywanych analiz. Wyliczając stosunek rozrzutu próbek do ich średniej wartości szacowano niepewność względną pojedynczego pomiaru próbek wodnych.

4.6. Parametry operacyjne systemu

Jakość zbudowanego w ramach realizacji rozprawy doktorskiej systemu analitycznego umożliwiającego pomiar stężenia wybranych gazów śladowych w próbach powietrza atmosferycznego oraz w powietrzu wyekstrahowanym z wody może być scharakteryzowana poprzez podanie wielkości charakteryzujących techniczną stronę procesu pomiarowego takich jak wielkość próby, czas analizy, itp., oraz wielkości statystycznych charakteryzujących

możliwości analityczne systemu, takich jak powtarzalność i próg wykrywalności. Istotnym parametrem jest również średni poziom kontaminacji w procesie pomiarowym (*blank*).

4.6.1. Powtarzalność oraz próg wykrywalności

Parametry zbudowanego systemu analitycznego (powtarzalność oraz próg wykrywalności) zestawiono w Tabeli 4.3.

Powtarzalność procesu pomiarowego dla próbek atmosferycznych zdefiniowano jako dwa względne odchylenia standardowe pojedynczego pomiaru dla serii 10 analiz tej samej próbki powietrza. Dla próbek wodnych powtarzalność została zdefiniowana jako średnia różnica stężeń danego gazu uzyskana dla dwóch kolejnych ekstrakcji (duplikatów) wód podziemnych analizowanych w ramach realizacji rozprawy doktorskiej, odniesiona do wartości średniej mierzonych stężeń.

Próg wykrywalności (*LOD - Limit of Detection*) dla próbek atmosferycznych zdefiniowano jako 2,5 odchylenia standardowego pojedynczego pomiaru uzyskanego w serii 10 analiz tej samej próbki. Dla próbek wodnych założono że jest to 2,5 średniej różnicy stężeń danego gazu uzyskanych dla dwóch kolejnych ekstrakcji (duplikatów) wód podziemnych analizowanych w ramach realizacji rozprawy doktorskiej.

Tabela 4.3. Parametry systemu analitycznego umożliwiającego pomiar stężenia wybranych gazów śladowych w próbach powietrza atmosferycznego oraz w powietrzu wyekstrahowanym z wody.

Parametr	Powietrze	Woda
Powtarzalność (%):		
SF ₆	0,5	2
SF ₅ CF ₃	1,7	2,5
H-1301	1,5	1,7
CFC-12	0,6	1,8
Próg wykrywalności (ppt):		
SF ₆	0,04	0,4
SF ₅ CF ₃	0,0032	0,01
H-1301	0,06	0,15
CFC-12	4	25,2
Objętość próbki:	200cm ³ (powietrza)	70dm ³
Czas pomiaru:	45min (pomiar laboratoryjny)	40min (ekstrakcja w terenie)

a) Wartość procentowe odniesione do stężenia we współczesnej atmosferze (rok 2013) oraz do stężeń równowagowych w wodach będących w równowadze ze współczesną atmosferą

4.6.2. Poziom kontaminacji (blank)

Z uwagi na ekstremalnie niskie stężenia mierzonych gazów śladowych, istotnym problemem jest potencjalna kontaminacja w procesie pomiarowym. Jest ona szczególnie groźna w przypadku analiz prób wód podziemnych, które z reguły zawierają niższe stężenia badanych gazów śladowych w stosunku do tych występujących obecnie w atmosferze. Każda nieszczelność układu ekstrakcyjnego w trakcie ekstrakcji gazów rozpuszczonych w wodzie, bądź też nieszczelność układu pomiarowego w laboratorium, prowadzi może do zafałszowania (zawyżenia) mierzonych stężeń badanych gazów śladowych. Również stosowane gazy nośne mogą zawierać śladowe ilości mierzonych substancji, dając wkład do błędu systematycznego. Istotne jest więc określenie potencjalnych średnich poziomów kontaminacji i ich ewentualnej zmienności w czasie.

Przeprowadzono dwa typy eksperymentów mających na celu określenie poziomu kontaminacji metody. W pierwszym eksperymencie wykonano kilka kolejnych analiz powietrza syntetycznego, które nie zawierało analizowanych związków i sprawdzano czy na chromatogramie w miejscach odpowiadających czasom retencji dla interesujących substancji nie występują piki powyżej wartości odpowiadającej poziomowi wykrywalności. W przypadku pojawienia się pików na chromatogramie nie można mieć pewności, czy są one wynikiem kontaminacji w procesie pomiarowym, czy też są resztkowymi stężeniami w gazie (powietrzu syntetycznym) stosowanym do wytworzenia fazy nadpowierzchniowej w układzie ekstrakcyjnym. Natomiast brak pików jest bezpośrednim dowodem braku kontaminacji. We wszystkich przeprowadzonych pomiarach tego typu nie wykryto sygnałów przekraczających wyznaczone poziomy wykrywalności dla analizowanych gazów śladowych.

W drugim eksperymencie przeprowadzono kilkakrotną ekstrakcję gazów z ujęcia wodnego znajdującego się na terenie Parku Krakowskiego, nieopodal głównego budynku AGH w Krakowie. Z wcześniejszych badań izotopowych tego ujęcia wynika, iż woda w tym ujęciu ma wiek glacialny tzn. pochodzi z zasilania w okresie glacialnym (wiek większy niż ok. 10 tys. lat) (Zuber i in. 2004). Stąd założono, iż woda ta nie powinna zawierać mierzalnych ilości badanych gazów śladowych. Istotnie, kilkakrotne analizy tej wody potwierdziły takie założenie.

Oba eksperymenty pokazały jednoznacznie, iż system analityczny skonstruowany w ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej charakteryzuje się pomijalnie małym poziomem kontaminacji (*blank*), mniejszym od poziomu wykrywalności metody dla analizowanych gazów śladowych.

4.7. Kalibracja pomiarów stężeń antropogenicznych znaczników gazowych

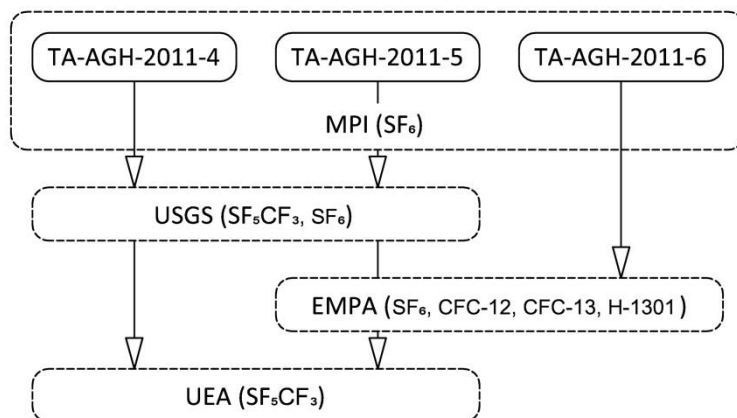
Istotnym elementem całego procesu pomiarowego jest kalibracja mierzonych stężeń. Szczególnym wyzwaniem okazało się uzyskanie odpowiednich wzorców kalibracyjnych dla SF_5CF_3 , jako że pomiary tego gazu wykonywane były do tej pory tylko przez dwa laboratoria na świecie i nie istnieją komercyjne standardy zawierające ten związek.

W ramach realizacji rozprawy doktorskiej w czerwcu 2011 roku sporządzono trzy standardy kalibracyjne (TA-GH-2011-4, TA-AGH-2011-5 oraz TA-AGH-2011-6). Standardy zostały przygotowane w aluminiowych butlach typu LX6 firmy Luxfer o pojemności 20 litrów i maksymalnym ciśnieniu roboczym 200 bar. Butle zostały napełnione osuszonym powietrzem atmosferycznym w laboratorium Instytutu Biogeochemii Maxa Plancka (MPI-BGC) w Jenie, Niemcy, przez A. Jordana. W tymże laboratorium zostały wykonane oznaczenia stężenia SF_6 we wszystkich trzech standardach. Po przetransportowaniu butli

do Krakowa, z dwóch z nich (TA-AGH-2011-4 oraz TA-AGH-2011-5) pobrano reprezentatywne próbki do mniejszych butli typu LX6 firmy Luxfer o pojemności 2 l. Konieczność wykonania mniejszych odpowiedników standardów pierwotnych spowodowana była potrzebą wysłania ich do USA oraz Wielkiej Brytanii drogą lotniczą.

Program kalibracji standardów pierwotnych obejmował wykonanie analiz wybranych gazów śladowych w przygotowanych standardach przez trzy laboratoria: (i) Laboratorium Znacznikowe Amerykańskiej Służby Geologicznej, Reston, Virginia, USA (dr E. Busenberg) - USGS, (ii) Laboratorium Analiz Śladowych, School of Environmental Sciences, University of East Anglia, Norwich, Wielka Brytania (dr W.T. Sturges) - UEA, oraz (iii) Laboratorium Pomiarów Zanieczyszczenia Powietrza i Technologii Środowiskowych, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Duebendorf, Szwajcaria (dr M. Vollmer) - EMPA.

W grudniu 2011 roku autor rozprawy doktorskiej wykonał w laboratorium USGS w Reston analizy stężenia SF_5CF_3 oraz SF_6 w standardach TA-AGH-2011-4 i TA-AGH-2011-5. Po powrocie autora rozprawy ze Stanów Zjednoczonych przygotowano kolejne próbki standardów, po jednej dla TA-AGH-2011-4 oraz TA-AGH-2011-5 oraz po jednej dla standardów, w których po pomiarze w USGS stwierdzono wyższe stężenie SF_5CF_3 (TA-AGH-2011-5 oraz TA-AGH-2011-6). Następnie, przygotowane pary standardów zostały wysłane do Szwajcarii (EMPA) oraz do Wielkiej Brytanii (UEA). W laboratorium EMPA wykonano analizy stężenia SF_6 , CFC-12, CFC-13 oraz H-1301, natomiast w laboratorium UEA wykonano pomiary stężeń SF_5CF_3 . Każde z laboratoriów uczestniczących w pomiarach kalibracyjnych przygotowanych standardów pierwotnych, dysponuje własnym systemem kalibracji i zestawem standardów do analizy stężeń badanych gazów śladowych. Wyniki kalibracji stężeń badanych gazów śladowych trzech standardów pierwotnych przygotowanych w ramach realizacji projektu zestawiono w Tabeli 4.4



Rys. 4.16. Schemat kalibracji posiadanych standardów

Jak wynika z Tabeli 4.4, uzyskano bardzo dobrą zgodność analiz stężenia SF_6 dla dwóch standardów (TA-AGH-2011-4 oraz TA-AGH-2011-5). W standardzie trzecim (TA-AGH-2011-6), który zawiera podwyższone zawartości SF_6 , wyniki raportowane przez MPI oraz EMPA różnią się o 0,4 pptv. Stężenie SF_5CF_3 było analizowane przez laboratorium USGS oraz laboratorium UEA w dwóch standardach (TA-AGH-2011-4 oraz TA-AGH-2011-5). Stężenie SF_5CF_3 w standardzie TA-AGH-2011-5 jest na poziomie aktualnego stężenia tego gazu w atmosferze, natomiast w standardzie TA-AGH-2011-4 wynosi ono tylko ok. 10% tego stężenia. W ramach raportowanych niepewności pomiaru

uzyskano dobrą zgodność mierzonych stężeń SF_5CF_3 . Stężenia CFC-12, CFC-13 oraz H-1301 były analizowane w standardzie TA-AGH-2011-5 oraz TA-AGH-2011-6 tylko przez jedno laboratorium (EMPA).

Tabela 4.4. Wyniki kalibracji stężeń badanych gazów śladowych w trzech standardach pierwotnych przygotowanych w ramach realizacji projektu

Laboratorium	Analizowany związek	Mierzone stężenia w przygotowanych standardach (ppt _v) ^{a)}		
		TA-AGH-2011-4	TA-AGH-2011-5	TA-AGH-2011-6
MPI	SF_6	7,97 (0,04)	10,02 (0,04)	14,78 (0,05)
USGS	SF_6	8,004 (0,005)	10,106 (0,014)	-
EMPA	SF_6	-	10,18 (0,02)	15,17 (0,03)
USGS	SF_5CF_3	0,0131 (0,001)	0,1471 (0,014)	-
UEA	SF_5CF_3	0,007 (0,003)	0,151 (0,004)	-
EMPA	CFC-12	-	532,12 (0,53)	532,36 (0,53)
EMPA	CFC-13	-	3,031 (0,042)	2,987 (0,024)
EMPA	H-1301	-	3,325 (0,013)	3,307 (0,007)

a) - w nawiasach podano niepewności analiz raportowane przez poszczególne laboratoria

Z przeprowadzonych kalibracji między laboratoryjnych otrzymano bardzo dobrą zgodność dla stężeń SF_6 , jednak nie zawsze na poziomie wartości niepewności podawanych przez poszczególne laboratoria. Pomiar SF_5CF_3 został wykonany we wszystkich światowych laboratoriach posiadających możliwość kalibracji związku. Pomimo rozbieżności stężeń powyżej wartości niepewności, podawanej przez laboratoria wykonujące kalibrację przyjąć można wartość średnią jako najbardziej wiarygodną. Pozostałe związki (CFC-12, CFC-13, oraz H-1301) skalibrowane zostały wyłącznie w EMPA, jest to jednak laboratorium o międzynarodowym prestiżu stąd otrzymane wartości są jak najbardziej wiarygodne.

5. Pomiary stężeń badanych gazów śladowych w atmosferze

Warunkiem wykorzystania antropogenicznych znaczników gazowych jako indykatorów wieku wód podziemnych jest znajomość czasowych zmian ich stężenia w atmosferze. Stąd konieczność prowadzenia odpowiednich pomiarów. Po uruchomieniu i przetestowaniu układu pomiarowego opisanego w rozdz. 4, w ramach realizacji rozprawy doktorskiej prowadzono systematyczne pomiary atmosferycznych stężeń badanych gazów śladowych (SF_6 , SF_5CF_3 , CFC-12 oraz H-1301). Próby powietrza pobierane były do kuwet szklanych o objętości 2 dm^3 zaopatrzonych w zawory z podwójnym o-ringiem. Kuwety takie zalecane są do przechowywania prób powietrza do analiz śladowych (https://www.bgcjena.mpg.de/service/iso_gas_lab/index.php/IsoLab/CentralFlaskFacility).

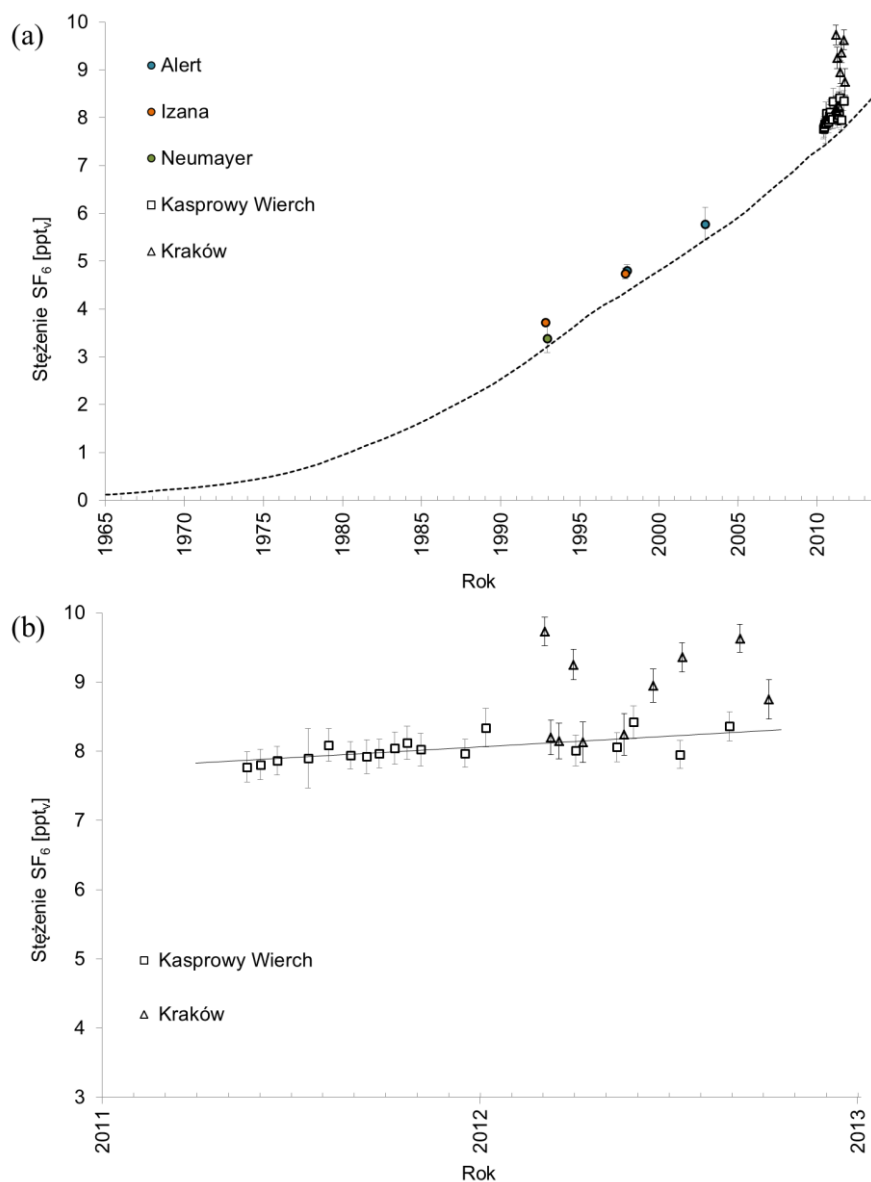
Do poboru prób powietrza wybrano dwie lokalizacje: (i) środowisko miejskie Krakowa, oraz (ii) wysokogórską stację obserwacyjną KASLAB zlokalizowaną na szczycie Kasprowego Wierchu w Tatrach. Stacja wysokogórska pozwala na obserwacje swobodnej atmosfery i rejestrację regionalnych trendów zmian stężeń badanych gazów śladowych. Stacja miejska z kolei rejestruje zmiany lokalne tych stężeń. Próby powietrza pobierano w Krakowie w reżimie tygodniowym, w godzinach nocnych, kiedy występuje największe prawdopodobieństwo wystąpienia inwersji termicznej. W takich warunkach ewentualne lokalne emisje tych gazów będą wpływać w największym stopniu na mierzone stężenia. Na stacji KASLAB próby powietrza pobierane były między godziną 22-gą a 6-tą rano. W godzinach nocnych stacja pomiarowa na Kasprowym Wierchu jest z reguły odcięta od wpływu powietrza z niżej położonych obszarów, ponieważ granica warstwy inwersyjnej zlokalizowania jest poniżej poziomu stacji. Stacja "próbkuje" wtedy swobodną atmosferę.

Wyniki pomiarów stężeń atmosferycznych SF_6 , SF_5CF_3 , CFC-12 oraz H-1301 w dwóch omówionych wyżej lokalizacjach przedstawiono w kolejnych podrozdziałach na tle globalnych krzywych zmian stężenia tych gazów w atmosferze w ostatnich kilkudziesięciu latach. Oprócz danych pomiarowych z Krakowa i Kasprowego Wierchu, przedstawiono również wyniki analiz powietrza archiwalnego pochodzącego z trzech stacji pomiarowych: Alert (Kanada), Izaña (Wyspy Kanaryjskie) oraz Neumayer (Antarktyda). Analizy zostały wykonane przy pomocy zbudowanego układu pomiarowego. Archiwalne próbki powietrza z tych stacji uzyskano dzięki uprzejmości Prof. I. Levin z Instytutu Fizyki Środowiska Uniwersytetu w Heidelbergu, Niemcy.

5.1. Sześćciofluorek siarki (SF_6)

Na rys. 5.1a. przedstawiono wyniki pomiarów stężenia SF_6 w Krakowie i na Kasprowym Wierchu prowadzonych w okresie od maja 2011 do sierpnia 2012. Jak widać na rys. 5.1, większość punktów pomiarowych leży nad krzywą referencyjną dla półkuli północnej (http://cdiac.ornl.gov/oceans/new_atmCFC.html). Jest to widoczne szczególnie dla pomiarów prowadzonych w Krakowie. Rysunek 5.1. zawiera również wyniki pomiarów archiwalnych prób powietrza ze stacji Alert, Izaña i Neumayer. Wyniki dla stacji Alert i Izaña leżą powyżej krzywej referencyjnej dla półkuli północnej. Wynik dla stacji Neumayer (Antarktyda) jest zlokalizowany nieco poniżej wartości otrzymanej dla stacji Izaña, co jest zgodne z oczekiwaniami (niższe wartości stężeń SF_6 na półkuli południowej - Levin i in., 2010). Wyższe wartości uzyskane dla stacji Alert, Izaña i Neumayer w stosunku do krzywej referencyjnej mogą wynikać z różnych skal pomiarowych stosowanych przez różne laboratoria.

Na rys. 5.1b. przedstawiono porównanie wyników pomiarów stężenia SF_6 prowadzonych w Krakowie oraz na Kasprowym Wierchu. Wyniki przedstawione na rys. 5.1b pokazują, że środowisko miejskie Krakowa charakteryzuje się generalnie wyższymi i bardziej zmiennymi stężeniami SF_6 , niż te obserwowane na Kasprowym Wierchu. Wskazuje to na obecność lokalnych źródeł tego gazu w aglomeracji krakowskiej. Kwazi-ciągłe pomiary stężenia SF_6 w atmosferze Krakowa prowadzone od 1997 roku (Bielewski, 2013; Różański i in., 2013) potwierdzają ten wniosek. Na rys. 5.1b widać również wyraźnie trend wzrostowy dla próbek zbieranych na Kasprowym Wierchu. Wynosi on ok. 0,32 pptv/rok i jest zgodny z szybkością narostu krzywej globalnej zmian stężenia SF_6 w atmosferze (Levin i in., 2010).

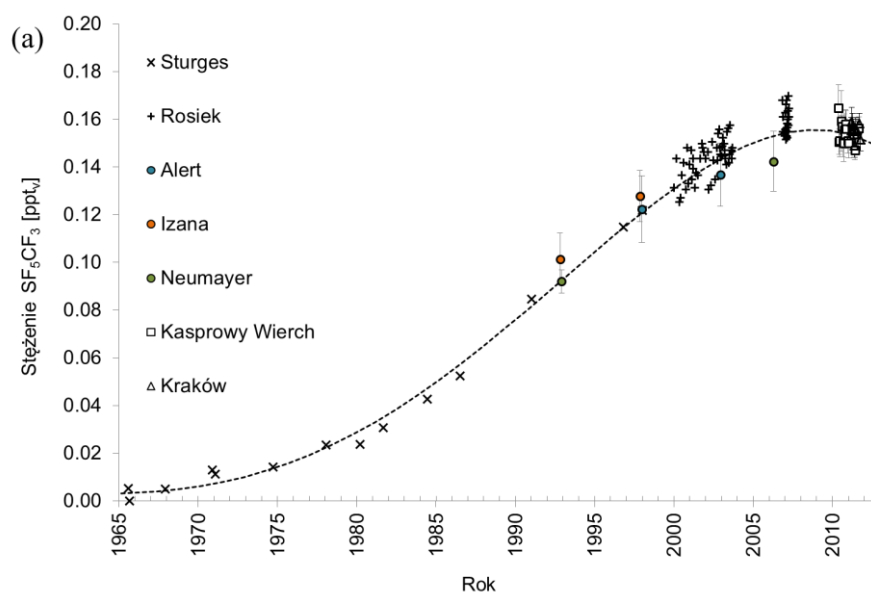


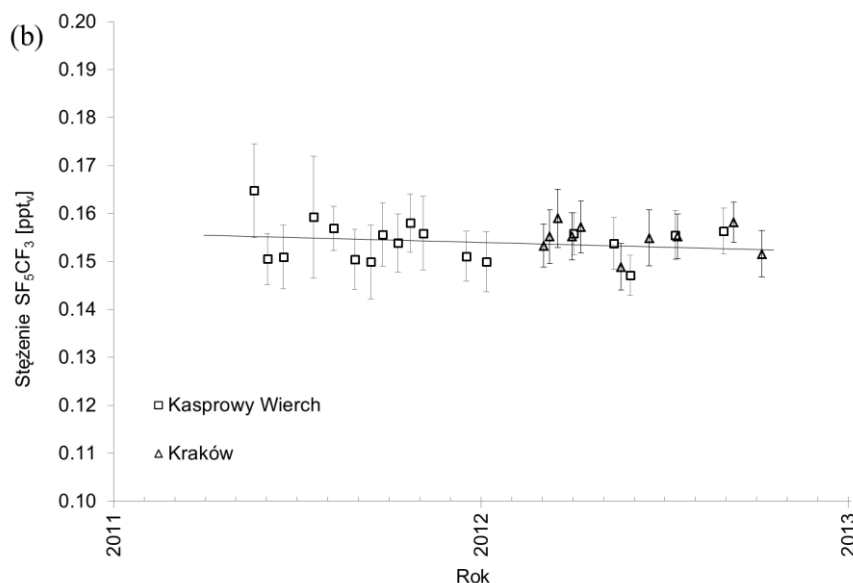
Rys. 5.1. (a) - Wyniki pomiarów stężenia SF_6 w próbkach atmosferycznych analizowanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, na tle referencyjnej krzywej dla półkuli północnej (linia przerywana - http://cdiac.ornl.gov/oceans/new_atmCFC.html). (b) - Stężenia SF_6 mierzone w Krakowie oraz na stacji wysokogórskiej KASLAB na Kasprowym Wierchu w Tatrach w okresie od maja 2011 do października 2012. Linia prosta reprezentuje najlepsze dopasowanie wyników pomiaru uzyskanych dla Kasprowego Wierchu.

5.2. Trifluorometylo-pentafluorek siarki (SF_5CF_3)

Na rysunku 5.2a pokazano wyniki pomiarów stężenia SF_5CF_3 w próbkach atmosferycznych, wykonane w ramach realizacji rozprawy doktorskiej, na tle krzywej referencyjnej pokazującej historię stężenia tego gazu w atmosferze w ostatnich 50 latach. Na rysunku umieszczono również wyniki archiwalne analiz atmosferycznych stężeń tego gazu wykonane w Krakowie w okresie styczeń 2001 - wrzesień 2004 (49 punktów pomiarowych - Rosiek i in., 2007) oraz w okresie listopad 2007 - kwiecień 2008 (22 punkty pomiarowe). Archiwalne pomiary z Krakowa uzyskano dzięki uprzejmości dr inż. Janusza Roska z Zespołu Fizyki Środowiska, WFiS AGH. Pokazano również wyniki pomiarów SF_5CF_3 wykonane w USA przez grupę z USGS (Busenberg i Plummer, 2008). Podobnie jak w przypadku SF_6 zaobserwować można pewne niespójności stosowanych skal pomiarowych. W przypadku SF_5CF_3 jest to o tyle zrozumiałe, że nie istnieje międzynarodowa skala pomiarowa dla tego związku. Z rysunku 5.2a widać wyraźnie, że maksimum stężenia SF_5CF_3 w atmosferze wystąpiło w latach 2005-2010 i obecnie rozpoczyna się powolny spadek stężenia tego gazu.

Na rysunku 5.2b porównano stężenia SF_5CF_3 obserwowane w Krakowie oraz na Kasprowym Wierchu w okresie od maja 2011 do sierpnia 2012. W przeciwieństwie do SF_6 , w omawianym okresie na obu stacjach obserwowano praktycznie identyczne stężenia SF_5CF_3 , co świadczy o braku źródeł tego gazu w rejonie aglomeracji krakowskiej. Widać również bardzo wolny spadek stężenia tego gazu w atmosferze (nachylenie prostej trendu: 2×10^{-3} ppt/rok). Potwierdza to przypuszczenia (Sturges i in., 2012), że emisje SF_5CF_3 do atmosfery zostały silnie zredukowane w ostatnich kilkunastu latach.



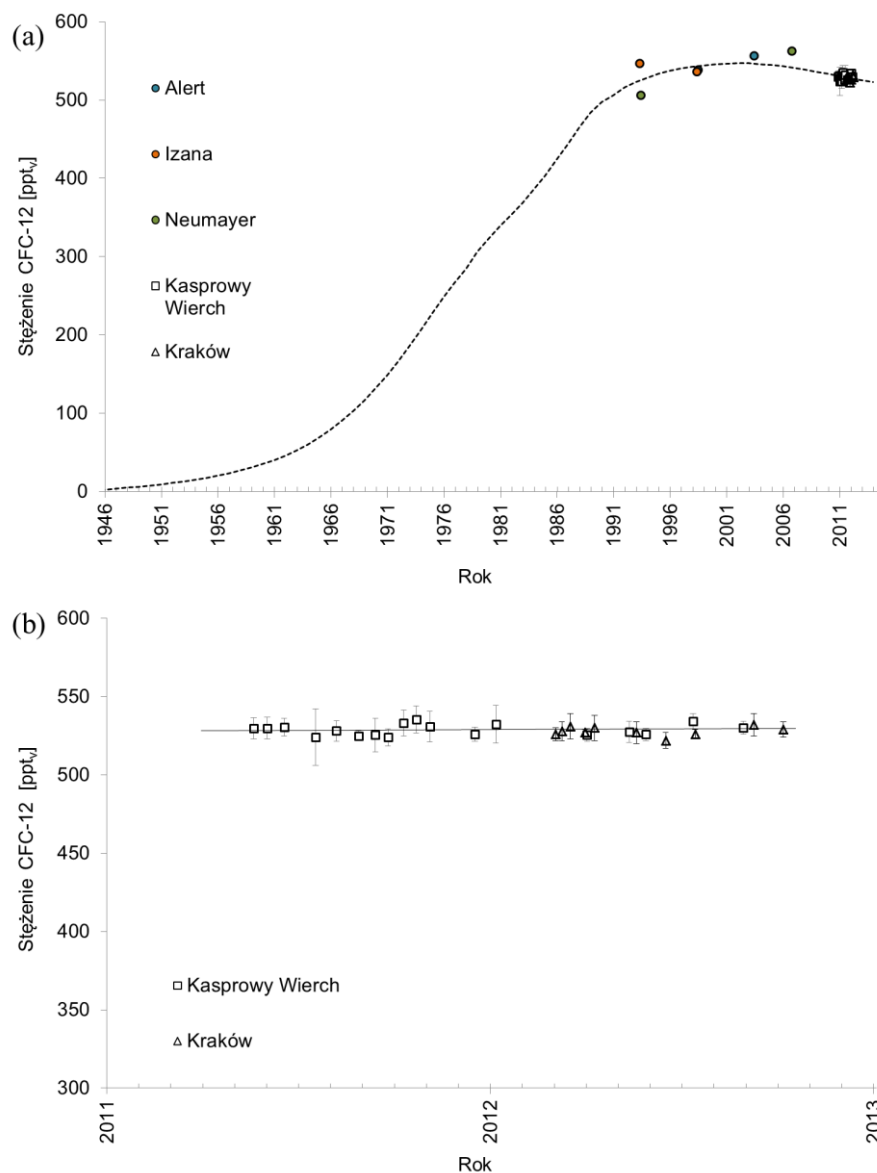


Rys.5.2. (a) - Wyniki pomiarów stężenia SF_5CF_3 w próbkach atmosferycznych, na tle krzywej dopasowanej pokazującej historię stężenia tego gazu w atmosferze w ostatnich 50 latach. Czarne krzyżyki - pomiary wykonane przez Sturgesa i in. (2012) w powietrzu wyekstrahowanym z firnu na Antarktydzie. Czarne plusy - pomiary wykonane przez Rośka i in. (2007) oraz przez J. Rośka (dane niepublikowane). Kolorowe kółka - pomiary wykonane dla archiwalnych prób powietrza pobranych na stacjach Alert, Izaña i Neumayer. Linia przerywana - dopasowanie wszystkich punktów pomiarowych pokazanych na rysunku. (b) - Stężenia SF_5CF_3 mierzone w Krakowie oraz na stacji wysokogórskiej na Kasprowym Wierchu w Tatrach w okresie od maja 2011 do sierpnia 2012.

5.3. Freon CFC-12 (CCl_2F_2)

Na rysunku 5.3a przedstawiono wyniki pomiarów stężenia freonu CFC-12 w próbkach atmosferycznych, wykonane w ramach pracy, na tle krzywej referencyjnej pokazującej historię stężenia tego gazu w atmosferze w ostatnich 50 latach (http://cdiac.ornl.gov/oceans/new_atmCFC.html), natomiast rysunek 5.3b przedstawia porównanie atmosferycznych stężeń tego gazu mierzonych w Krakowie oraz na stacji Kasprowy Wierch, w okresie od maja 2011 do sierpnia 2012.

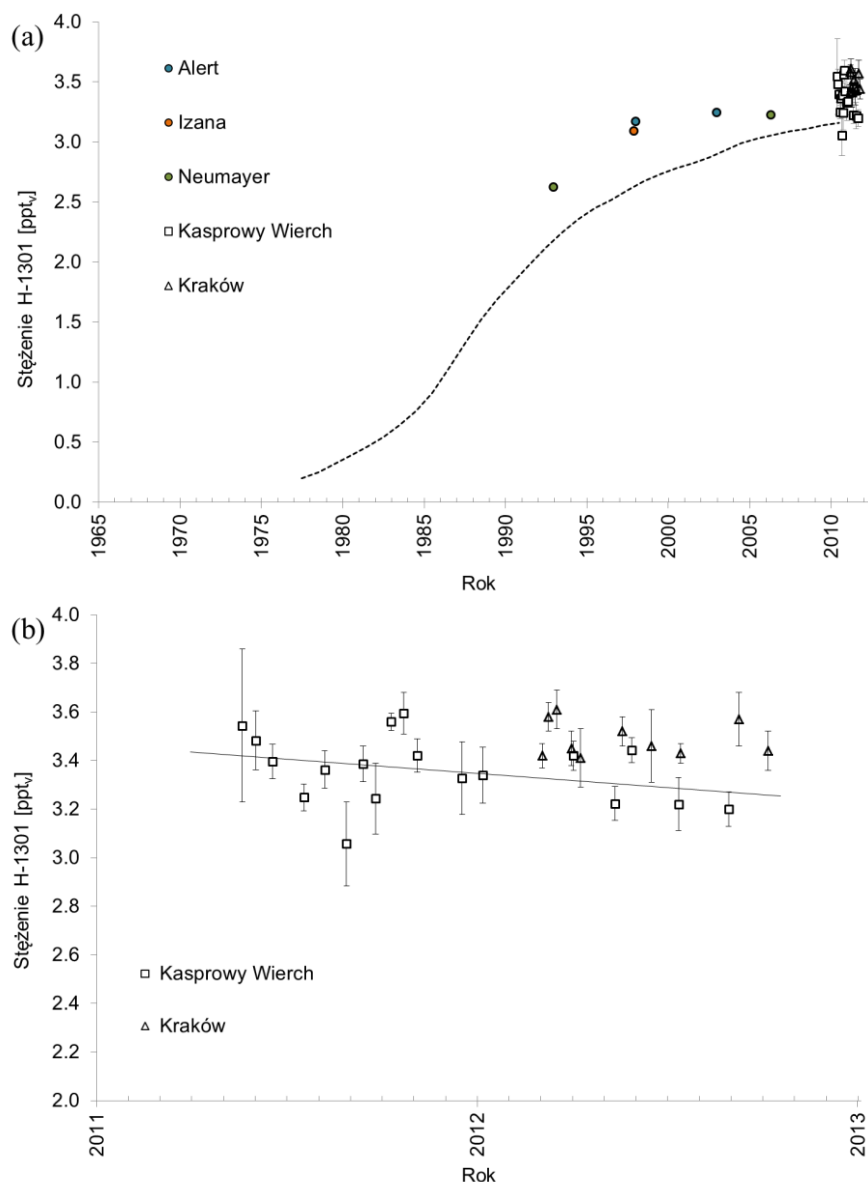
Jak wynika z rys. 5.3a, mierzone próbki powietrza, zarówno współczesnego jak i archiwalnego, wykazują bardzo dobrą zgodność z krzywą referencyjną dla półkuli północnej. Wyniki pomiarów stężenia CFC-12 w Krakowie i na Kasprowym Wierchu przedstawione na rys. 5.3b pokazują, że stężenia tego gazu mierzone na obu stacjach są praktycznie identyczne i nie wykazują żadnego znaczącego trendu w omawianym okresie.



Rys. 5.3. (a) -Wyniki pomiarów stężenia freonu CFC-12 w próbkach atmosferycznych wykonane w ramach pracy, na tle krzywej referencyjnej pokazującej historię stężenia tego gazu w atmosferze na półkuli północnej w ostatnich 50 latach (linia przerywana) - http://cdiac.ornl.gov/oceans/new_atmCFC.html). (b) - Stężenia CFC-12 mierzone w Krakowie oraz na stacji wysokogórskiej na Kasprowym Wierchu w Tatrach w okresie od maja 2011 do sierpnia 2012.

5.4. Halon H-1301 (CBrF₃)

Na rysunku 5.4a przedstawiono wyniki pomiarów stężenia halonu H-1301 w próbkach atmosferycznych, wykonane w ramach pracy, na tle krzywej referencyjnej pokazującej historię stężenia tego gazu w atmosferze na półkuli południowej w ostatnich 50 latach (Newland i in., 2013). Brak jest do tej pory podobnej krzywej referencyjnej dla półkuli północnej.



Rys. 5.4. (a) Wyniki pomiarów stężenia halonu H-1301 w próbkach atmosferycznych wykonane w ramach realizacji pracy, na tle krzywej referencyjnej pokazującej historię stężenia tego gazu w atmosferze na półkuli południowej w ostatnich 50 latach (linia przerywana - Newland i in., 2013). (b) - Stężenia H-1301 mierzone w Krakowie oraz na stacji wysokogórskiej na Kasprowym Wierchu w Tatrach w okresie od maja 2011 do sierpnia 2012. Linia prosta - najlepsze dopasowanie wszystkich punktów pomiarowych pokazanych na rysunku.

Jak widać na rys. 5.4a, praktycznie wszystkie uzyskane wyniki leżą powyżej krzywej referencyjnej. Można założyć, że średni poziom stężenia tego gazu mierzony w Krakowie i na Kasprowym Wierchu może być wyższy niż na półkuli południowej z uwagi na fakt, że większość źródeł tego gazu znajduje się na półkuli północnej. Jednakże wyniki uzyskane dla stacji Neumayer (Antarktyda), które również leżą nad krzywą referencyjną, są trudne do wyjaśnienia. Być może, wynika to z różnicy skali używanej przez zespoły badawcze, których dane stały się podstawą do skonstruowania krzywej referencyjnej dla półkuli południowej oraz skali stosowanej przez laboratorium EMPA, które kalibrowało standardy H-1301 wykorzystywane w ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.

Na rys. 5.4b przedstawiono stężenia H-1301 mierzone w Krakowie oraz na stacji wysokogórskiej na Kasprowym Wierchu w Tatrach w okresie od maja 2011 do sierpnia 2012. Widać znaczne fluktuacje stężenia H-1301 na obu stacjach, pomiędzy ok. 3.2 i 3.5 pptv, przy czym stężenia obserwowane w Krakowie są nieco wyższe od tych mierzonych na Kasprowym Wierchu. Pomiary wykazują również niewielki trend malejący w rozważanym okresie (nachylenie prostej: - 0,12 ppt/rok).

6. Pomiary stężeń badanych gazów śladowych w wodach powierzchniowych, w strefie aeracji oraz w wybranych systemach wód podziemnych

System pomiarowy do analiz stężeń badanych gazów śladowych (SF_6 , SF_5CF_3 , CFC-12 oraz H-1301) w atmosferze i w wodach podziemnych, zbudowany w ramach realizacji rozprawy doktorskiej i opisany w rozdz. 4, został wszechstronnie przetestowany w warunkach polowych. Testy objęły pomiary stężenia badanych gazów w wodach powierzchniowych będących w kontakcie z atmosferą, pomiary w fazie gazowej strefy aeracji na różnych głębokościach, oraz pomiary w wybranych systemach wód podziemnych. Pomiary te miały na celu sprawdzenie funkcjonowania systemu poboru i analizy prób dla różnych warunków terenowych, i sprawdzenie czy badane gazy śladowe mogą być wykorzystywane jako znaczniki do datowania młodych wód podziemnych.

6.1. Wody powierzchniowe

Do badań relacji między stężeniami badanych gazów w atmosferze i w wodzie będącej z nią w ciągłym kontakcie wybrano zalew w Kryspinowie koło Krakowa. Jest to typowe jezioro bez dopływu powierzchniowego, zasilane wyłącznie wodami gruntowymi. Bilans hydrologiczny zalewu badany był metodami izotopowymi (Bugaj, 2007). Pozwoliły one na wyznaczenie średniego czasu przebywania wody w tym systemie. Wynosi on ok. 2 lat.

Tabela 6.1. Pomiary stężenia badanych gazów śladowych w wodzie powierzchniowej (zalew Kryspinów)

Badany gaz	Ekstrakcja		
	A	B	C
SF_6 (fmol kg^{-1})			
stężenie mierzone:	2,42±0,05	2,38±0,05	2,45±0,05
stężenie równowagowe:	2,47±0,01	2,49±0,01	2,56±0,01
SF_5CF_3 (fmol kg^{-1})			
stężenie mierzone:	0,0224±0,001	0,0242±0,001	0,0241±0,001
stężenie równowagowe:	0,0255±0,0004	0,0257±0,0004	0,0249±0,0004
CFC-12 (pmol kg^{-1})			
stężenie mierzone:	2,585±0,046	2,610±0,047	2,579±0,046
stężenie równowagowe:	2,604±0,016	2,590±0,016	2,583±0,016
H-1301 (fmol kg^{-1})			
stężenie mierzone:	30,51±0,92	30,72±0,92	31,55±0,93
stężenie równowagowe:	30,58±0,46	32,39±0,49	31,91±0,48

Niepewność analiz podano na poziomie ufności 95% (2σ).

Przeprowadzono dwie kampanie pomiarowe. Pierwsza kampania miała miejsce w lipcu i sierpniu 2011. Miała ona na celu wstępne określenie parametrów układu ekstrakcyjnego, w szczególności wymaganego czasu pompowania wody przez układ ekstrakcyjny dla uzyskania równowagi termodynamicznej między fazą wodą a fazą gazową (por. rozdz. 4, rys.4.4.). Druga kampania miała miejsce w czerwcu 2012 roku. Wykonano 3 ekstrakcje. Wyniki pomiaru stężenia badanych gazów śladowych podano w Tabeli 6.1. Stężenie

równowagowe wyliczono na podstawie zmierzonego stężenia badanych gazów w lokalnej atmosferze oraz temperatury wody.

Jak wynika z Tabeli 6.1, w ramach podwójnej niepewności wykonanych analiz, badane gazy śladowe są w równowadze termodynamicznej z wodą powierzchniową w zalewie Kryspinów.

6.2. Strefa aeracji

Wody opadowe zasilające systemy wód podziemnych przechodzą przez strefę aeracji zwaną również strefą nienasyconą. Jest to obszar przejściowy pomiędzy powierzchnią gruntu i zwierciadłem wód podziemnych składający się z matrycy zawierającej materię organiczną oraz mineralną, fazy ciekłej w postaci infiltrujących wód opadowych, oraz fazy gazowej którą stanowi powietrze atmosferyczne penetrujące matrycę stałą i gazy produkowane głównie w strefie glebowej (dwutlenek węgla).

W warunkach typowych dla Polski czas przejścia wód opadowych przez strefę nienasyconą, w zależności od jej grubości, może wynosić nawet kilkanaście lat. Stąd, wiek wód podziemnych wyznaczany w oparciu o pomiary stężenia trytu który jest składnikiem molekuly wody (por. rozdz. 2.2), zawiera w sobie składową związaną z przejściem wód opadowych przez strefę aeracji. Ponieważ transport w fazie gazowej strefy aeracji jest szybki w porównaniu z ruchem fazy ciekłej, z reguły zakłada się iż faza gazowa strefy aeracji jest w równowadze z atmosferą.

W celu sprawdzenia tego założenia wykonano pomiary stężenia badanych gazów śladowych na różnych poziomach strefy aeracji wykorzystując do tego celu studnię badawczą zlokalizowaną na obszarze kombinatu metalurgicznego Arcelor Mittal w Nowej Hucie. Zakład produkcyjny czerpie wodę pitną ze zbiornika GZWP 450 (Witczak, 2004). Studnia została wykonana w strefie aeracji powyższego zbiornika i sięga do głębokości około 10 metrów.

Strefa aeracji, w której zlokalizowana jest studnia badawcza zbudowana jest w górnej części z lessów sięgających do głębokości 9 - 12 metrów oraz warstw piaszczysto-żwirowych położonych powyżej zwierciadła wody. W pracach Bury (1995) oraz Karpińska-Rzepa i in. (2005) oceniono prędkość przesączania się wód opadowych przez lessy w rejonie studni badawczej. Mieści się ona w granicach 30-60 cm/rok. Stąd, czas infiltracji wody do głębokości 10 metrów mieści się w granicach 17 do 33 lat.

Próby powietrza glebowego do analiz śladowych pobrano w maju 2013 roku z 5 głębokości (0 - 7 m) wykorzystując zainstalowane sondy. Powietrze w ilości 5-10 litrów pobrane zostało do specjalnych worków wykonanych z Teflonu. Następnie, powietrze przepompowano do szklanych kuwet. Pobrano również jedną próbę lokalnej atmosfery. Analizę każdej z pobranych prób przeprowadzono 5-krotnie w celu zwiększenia precyzji pomiaru. Uzyskane wyniki zebrano w Tabeli 6.2 oraz przedstawiono na rys. 6.1.

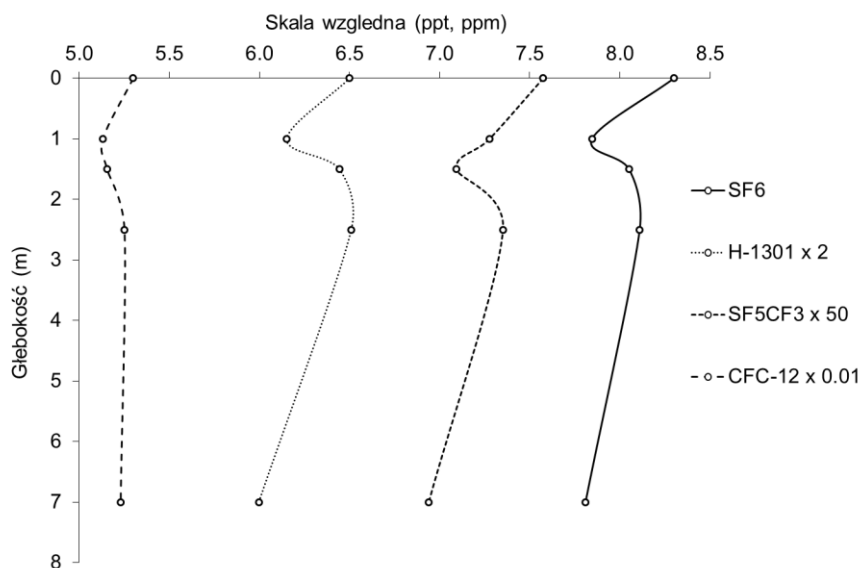
Dla wszystkich analizowanych gazów poza CFC-12, dla którego stężenie w atmosferze w ostatnich kilkunastu latach podlegało tylko niewielkim zmianom (por. rys. 5.3a), widać niewielki spadek stężenia z głębokością. Transport w strefie aeracji odbywa się głównie na drodze dyfuzji molekularnej. Przyjmując obserwowane w maju 2013 roku stężenia SF₆, SF₅CF₃ i H-1301 w atmosferze oraz na głębokości 7 m można wyliczyć typowe czasy transportu badanych gazów z powierzchni do tej głębokości w strefie aeracji. Są one rzędu kilku lat. Jest to czas transportu o rząd wielkości niższy niż czas transportu wody. Oznacza to, że zwierciadło wody podziemnej znajduje się w równowadze termodynamicznej z atmosferą sprzed kilku lat. Czas transportu sygnału atmosferycznego badanych gazów

śladowych do zwierciadła wód podziemnych będzie zależał od miąższości strefy aeracji oraz parametrów formacji geologicznych które ją tworzą (porowatość, zawartość wody).

Tabela 6.2. Stężenia badanych gazów śladowych w zależności od głębokości próbkowania w studni badawczej usytuowanej opodal kombinatu w Nowej Hucie

Głębokość	Stężenie (ppt _v)			
	SF ₆	SF ₅ CF ₃	CFC-12	H-1301
0 (lokalna atmosfera)	8,31±0,04	0,151±0,003	530,1±3,6	3,25±0,05
1 m	7,84±0,04	0,146±0,003	513,2±3,5	3,08±0,05
1,5 m	8,05±0,04	0,142±0,003	515,5±3,5	3,22±0,05
2,5 m	8,11±0,04	0,147±0,003	525,1±3,5	3,25±0,05
7 m	7,81±0,04	0,139±0,003	523,1±3,5	2,99±0,05

Niepewność analiz podano na poziomie ufności 95% (2σ).



Rys. 6.1. Profil głębokościowy stężenia SF₆, SF₅CF₃, CFC-12 oraz H-1301 w strefie aeracji (studnia badawcza, Nowa Huta).

6.3. Wody podziemne

Pomiary stężenia badanych gazów śladowych (SF₆, SF₅CF₃, H-1301, CFC-12) w próbkach powietrza zbieranych w Krakowie oraz na stacji wysokogórskiej na Kasprowym Wierchu, przedstawione w rozdz. 5, pozwoliły na scharakteryzowanie zmienności czasowo-przestrzennej tych gazów w rejonie południowej Polski oraz na dowiązanie się do regionalnych krzywych referencyjnych przedstawiających historię zmian stężenia tych gazów w atmosferze w okresie ostatnich kilkudziesięciu lat. Dane te stanowią podstawę do interpretacji wyników pomiarów stężeń tych gazów w wodach podziemnych dyskutowanych szczegółowo w dalszej części tego rozdziału. Trendy zmian stężenia badanych gazów w atmosferze w okresie ostatnich kilkudziesięciu lat przedstawione

na rys. 5.1, 5.2, 5.3 i 5.4 dają podstawę do oceny, które z nich będą szczególnie przydatne do wyznaczania wieku wód. Widać iż SF₆, z uwagi na jego niemal liniowy wzrost stężenia w atmosferze, jak również H-1301, powinny pozwalać na najbardziej jednoznaczną interpretację w odniesieniu do wieku badanej wody. Stężenia SF₅CF₃ i CFC-12 w atmosferze zmniejszają się obecnie, co utrudnia jednoznaczną interpretację dla bardzo młodych wód o średnim czasie przejścia rzędu kilku- kilkunastu lat.

Przeprowadzono analizy zawartości badanych gazów w ujęciach wód podziemnych w trzech rejonach: (i) rejon Fontainebleau, Francja, (ii) rejon Żarnowca na Pomorzu Gdańskim, oraz (iii) zbiornik wód podziemnych Piaski Bogucickie w rejonie Krakowa. Oprócz pomiarów stężeń gazów śladowych, w badanych ujęciach przeprowadzono również analizy stężenia trytu oraz zawartości izotopów trwałych wody.

6.3.1. Fontainebleau, Francja

W lutym 2012 roku Autor rozprawy wziął udział w międzynarodowym teście międzylaboratoryjnym dotyczącym pomiarów znaczników środowiskowych w wodach podziemnych (G-DAT). Test został zorganizowany przez grupę hydrogeologiczną z Uniwersytetu w Rennes, Francja. W teście wzięło udział 15 zespołów z Europy, jeden zespół z Japonii i jeden z Australii. Podstawowym celem testu było sprawdzenie w warunkach polowych różnych technik poboru prób oraz analizy zawartości znaczników środowiskowych, ze szczególnym uwzględnieniem gazowych znaczników antropogenicznych.

Do testu wybrano trzy ujęcia wód podziemnych w zbiorniku porowym zlokalizowanym w rejonie Fontainebleau, w pobliżu Paryża, eksploatowane jako źródła wody pitnej. Dwa z nich pompujące wodę z górnego poziomu zbiornika miały reprezentować wodę młodą, zasilaną w okresie ostatnich kilkudziesięciu lat, a więc taką, która powinna zawierać znaczniki antropogeniczne. Trzecie ujęcie, pompujące wodę z głębokości ok. 400 m nie powinno zawierać znaczników antropogenicznych.

Tabela 6.3. Wyniki analiz składu izotopowego wody w trzech ujęciach zlokalizowanych w zbiorniku porowym w rejonie Fontainebleau, Francja, badanych w ramach międzynarodowego testu porównawczego.

Nazwa ujęcia	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	Zawartość trytu (TU)	Zawartość ^{14}C (pmc)
Ujęcie P4	-7,11	-48,6	$7,2 \pm 0,4$	n.m.
Ujęcie P5	-7,06	-45,5	$3,1 \pm 0,4$	n.m.
Ujęcie "Albian"	-8,30	-54,9	$0,5 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,7$

n.m. - nie mierzono

Niepewność analiz (2σ) wynosi: 0,1 ‰ dla $\delta^{18}\text{O}$ i 1,5 ‰ dla $\delta^2\text{H}$; niepewność pomiaru stężenia trytu oraz zawartości radiowęglu podana jest jako jedno odchylenie standardowe

W Tabeli 6.3 przedstawiono wyniki analiz składu izotopowego wód pobranych z trzech badanych ujęć. Tabela 6.4 zawiera wyniki pomiarów stężeń antropogenicznych gazów śladowych w badanych ujęciach. Dla głębokiego otworu (Albian), z winy organizatorów testu, nie udało się przeprowadzić ekstrakcji gazów do analizy badanych znaczników

gazowych. Stąd brak w Tabeli 6.4 danych dla tego otworu. Dla łatwiejszego porównania ze stężeniami mierzonymi w atmosferze, w Tabeli 6.4 podano równowagowe stężenia badanych gazów (w pptv), mierzone w powietrzu pobranym z fazy nadpowierzchniowej układu ekstrakcyjnego po ustaleniu się warunków równowagi termodynamicznej w układzie. Podano również odpowiadające im stężenia badanych gazów w wodzie (w fmol/kg).

Tabela 6.4. Wyniki analiz stężeń badanych antropogenicznych gazów śladowych w ujęciach zlokalizowanych w zbiorniku porowym w rejonie Fontainebleau, Francja, badanych w ramach międzynarodowego testu porównawczego

Nazwa ujęcia	SF ₆		SF ₅ CF ₃		CFC-12		H-1301	
	(ppt _v)	(fmol /kg)	(ppt _v)	(fmol /kg)	(ppt _v)	(pmol /kg)	(ppt _v)	(fmol /kg)
Ujęcie P4	0,97 ±0,16	0,38 ±0,06	0,022 ±0,004	0,0046 ±0,0008	130,4 ±10,4	0,71 ±0,06	1,58 ±0,07	19,96 ±0,88
Ujęcie P5	0,78 ±0,16	0,31 ±0,06	0,012 ±0,004	0,0025 ±0,0008	50,0 ±10,1	0,27 ±0,05	1,29 ±0,06	16,30 ±0,76

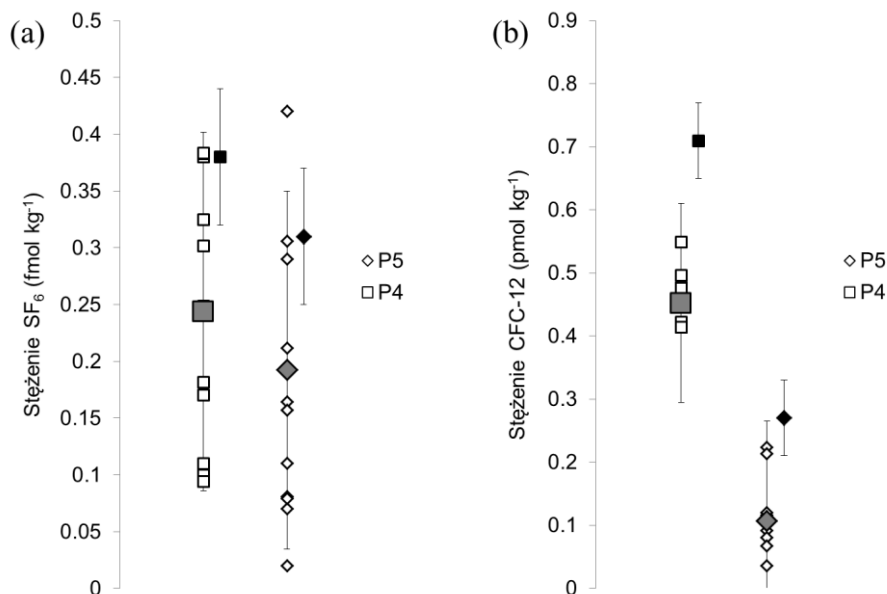
Niepewność analiz podano na poziomie ufności 95% (2σ). Podane stężenia nie były korygowane na nadmiar powietrza.

Wyniki pomiarów stężenia trytu oraz składu izotopów trwałych w badanych ujęciach pokazują, iż woda w ujęciach P4 i P5 istotnie jest wodą młodą, zasilaną w ostatnich kilkudziesięciu latach, natomiast woda z ujęcia "Albian" jest wodą zasilaną w okresie glacialnym o wieku powyżej 10 tysięcy lat. Wysoki wiek tej wody jest potwierdzony niską zawartością radiowęglu oraz bardziej ujemnymi wartościami $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$. Pojedynczy pomiar zawartości trytu w ujęciach P4 i P5 nie daje możliwości ilościowej oceny wieku wody. Można tylko stwierdzić, że woda w tych ujęciach była zasilana po 1950 roku. Z uwagi na brak pomiarów gazów śladowych z ujęcia „Albian” nie można stwierdzić na jakim poziomie jest poziom wykrywalności metody w trudnych warunkach ekstrakcji terenowej przy ujemnych temperaturach atmosfery. Dla ujęć P4 i P5 można zauważyć spójność wyników dla trytu oraz dla znaczników gazowych. Wskazują one, iż woda z ujęcia P4 jest wodą młodszą niż z ujęcia P5.

Projekt G-DAT był projektem porównawczym. Stąd możliwość porównania mierzonych stężeń dla dwóch z czterech badanych związków (SF₆, CFC-12) z wynikami uzyskanymi przez inne laboratoria. Na rysunku 6.2 pokazano wyniki uzyskane dla SF₆ i CFC-12 przez poszczególne laboratoria biorące udział w teście. Podano również wartości średnie oraz ich niepewności (Labasque i in., 2014).

Dla SF₆ wyniki pomiarów przeprowadzone przez Autora rozprawy mieszczą się w rozkładzie wyników uzyskanych przez inne laboratoria biorące udział w eksperymencie G-DAT. Odtworzona została również relacja stężeń SF₆ mierzonych w obu ujęciach: ujęcie P4 wykazuje wartości o około 26% wyższe niż P5. Dla CFC-12 uzyskano natomiast wartości nieco wyższe niż w pozostałych laboratoriach. Powody tej rozbieżności nie są jasne. W trudnych warunkach ekstrakcji (zima, ujemne temperatury powietrza) mogło dojść do przypadkowej kontaminacji. Należy również zaznaczyć, iż skale pomiarowe dla tego gazu nie zostały uzgodnione przed przeprowadzeniem testu. To mogło również przyczynić się do wystąpienia obserwowanych rozbieżności. Ponadto, analizując wyniki pojedynczych laboratoriów, widać wyraźnie iż w kilku przypadkach otrzymano wyniki bardzo zbliżone

do tych uzyskanych przy pomocy układu pomiarowego zbudowanego w ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej. Dalsza analiza dokumentacji testu pokazała, iż uzyskane wyższe stężenia badanych gazów śladowych odpowiadają laboratorium wykorzystującym metody ekstrakcji poprzez fazę nadpowierzchniową. Wyniki przedstawione powyżej jednoznacznie pokazują, iż tego typu porównania międzylaboratoryjne powinny być organizowane również w przyszłości, biorąc pod uwagę niedociągnięcia i błędy jakie popełniono przy organizacji testu G-DAT. Przyczyniłoby się to niewątpliwie do uzyskania lepszej jakości analiz antropogenicznych znaczników gazowych wykorzystywanych w hydrologii jako indykatory wieku wód.



Rys. 6.2. Wyniki pomiarów stężenia SF₆ (a) oraz CFC-12 (b) w dwóch ujęciach wód podziemnych w zbiorniku Fontainebleau, w pobliżu Paryża (P4, P5) uzyskane przez laboratoria biorące udział w teście porównawczym G-DAT w lutym 2012 roku. Symbole bez wypełnienia oznaczają dane raportowane przez poszczególne laboratoria, symbol z szarym wypełnieniem oznacza wartość średnią wszystkich laboratoriów, , czarne symbole oznaczają wyniki uzyskane w niniejszej rozprawie. Liniami oznaczono odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru

Tabela 6.5. Orientacyjne okresy infiltracji dla wód w ujęciach P4 i P5 systemu porowego w rejonie Fontainebleau, Francja, badanych w ramach międzynarodowego testu porównawczego.

Nazwa ujęcia	Okres infiltracji (lata)			
	SF ₆	SF ₅ CF ₃	CFC-12	H-1301
Ujęcie P4	1980-82	1977-80	1969-71	1989-90
Ujęcie P5	1977-80	1972-76	1961-64	1987-88

W Tabeli 6.5. podano prawdopodobne okresy infiltracji wód z badanych ujęć P4 i P5, wyznaczone na podstawie mierzonych w tych ujęciach stężeniach SF₆, SF₅CF₃, CFC-12 oraz H-1301. Okresy infiltracji ustalano zakładając przepływ tłokowy od obszaru zasilania do ujęcia i odnosząc wyznaczone stężenia badanych gazów do odpowiednich krzywych referencyjnych (por. rozdz. 3), dodając i odejmując dwie niepewności standardowe

do zmierzonego stężenia i wyznaczając w ten sposób odpowiednie daty graniczne. Przepływ tłokowy nie uwzględnia zjawiska dyspersji i mieszania wód w ujęciu.

Dla poszczególnych gazów otrzymano zbliżone przedziały wieku wód dla obu ujęć (P4 i P5), co pozostaje w zgodzie z faktem, iż obie studnie mają podobną głębokość i czerpią wodę z tej samej warstwy wodonośnej. Występują natomiast systematyczne różnice w wyznaczonych przedziałach wieku dla poszczególnych gazów. Przedziały wieków uzyskane dla SF₆ i SF₅CF₃ okazały się praktycznie identyczne. Dla CFC-12 uzyskano wąski przedział prawdopodobnego okresu infiltracji (rzędu kilku lat dla obu ujęć), ale przesunięty w kierunku wyższych wieków o ok. 10 lat. Dla H-1301 uzyskano również bardzo wąski przedział, ale z kolei przesunięty w kierunku niższych wieków o ok. 7-8 lat. Może to wynikać z niewłaściwie przyjętej krzywej referencyjnej tego gazu w atmosferze. Krzywa referencyjna przedstawiona na rys. 5.4a reprezentuje półkulę południową. Wprawdzie brak jest analogicznej krzywej dla półkuli północnej, ale mając na uwadze fakt, iż większość źródeł H-1301 znajduje się na tej półkuli, można oczekiwać, że odpowiednia krzywa referencyjna będzie się charakteryzowała generalnie wyższymi wartościami stężeń H-1301. Jeżeli tak jest w istocie, to przedział wiekowy wyznaczony dla H-1301 ulegnie przesunięciu w kierunku wyższych wieków, zbliżając się do przedziału wiekowego wyznaczonego z pomiarów SF₆ oraz SF₅CF₃.

6.3.2. Żarnowiec, Pomorze Gdańskie

Dla czterech ujęć położonych w okolicy jeziora Żarnowieckiego zlokalizowanego na Pomorzu Gdańskim (Sobieńczyce, Lubocino, Karlikowo, Tyłowo) przeprowadzono zarówno analizy zawartości trytu, jak również na miejscu wykonano ekstrakcję rozpuszczonych gazów do analiz zawartości gazów śladowych (SF₆, SF₅CF₃, CFC-12, H-1301). Przeprowadzone zostały dwie kampanie pomiarowe, w maju 2012 roku oraz w czerwcu 2013 roku. Pierwsza kampania w odniesieniu do ekstrakcji badanych gazów śladowych miała charakter rekonesansowy (testowanie elementów układu ekstrakcyjnego). W dalszej części rozdziału diskutowane będą wyniki pomiarów gazów śladowych uzyskane w drugiej kampanii, po dopracowaniu konstrukcji układu ekstrakcyjnego. Pobór prób został przeprowadzony w ramach Zadania Badawczego nr 6 pt.: "Rozwój metod zapewnienia bezpieczeństwa jądrowego i ochrony radiologicznej dla bieżących i przyszłych potrzeb energetyki jądrowej" należącego do strategicznego projektu badawczego NCBiR pt. "Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej", Umowa Nr SP/J/61143339111. Żarnowiec jest rozważany jako jedna z lokalizacji przyszłej elektrowni jądrowej, stąd konieczność zbadania ujęć wody pitnej dla lokalnych gmin w kierunku podatności na zanieczyszczenie w razie ewentualnej awarii.

Mimo, iż wszystkie ujęcia bazują na czwartorzędowej warstwie wodonośnej, ich głębokość różni się znacznie: od 48 m dla ujęcia Tyłowo do 133 m dla ujęcia Sobieńczyce. Skład chemiczny wody z badanych ujęć jest podobny. Zasadowość zmienia się od 172 mg/L (Lubocino) do 258 mg/L (Sobieńczyce). Chlorki występują na poziomie kilkunastu mg/L. Zawartość pozostałych jonów nie przekracza 1 mg/L. W Tabeli 6.6 podano wyniki analiz zawartości trytu oraz stężeń badanych znaczników antropogenicznych w czterech wytypowanych ujęciach: Sobieńczyce, Tyłowo, Lubocino, Karlikowo.

Zawartość trytu w badanych wodach wskazuje, iż trzy z czterech badanych ujęć niosą wodę młodą (Sobieńczyce, Lubocino, Karlikowo). Największe zawartości trytu (7,4 i 6,8 TU, odpowiednio w maju 2012 i w czerwcu 2013 roku) wykazało ujęcie Sobieńczyce. Zawartości trytu obserwowane w ujęciach Lubocino i Karlikowo wykazały znacząco niższe stężenia

trytu; 1,6 i 2,6 TU oraz 1,4 i 1,7 TU, odpowiednio w maju 2012 oraz czerwcu 2013. Woda z ujęcia Tyłowo nie wykazała mierzalnych stężeń trytu w obu kampaniach pomiarowych. Wskazuje to na jej znaczny wiek (zasilanie przed 1950 r).

Tabela 6.6. Wyniki pomiarów zawartości trytu raz stężeń badanych gazów śladowych w ujęciach wód podziemnych w okolicy Żarnowca, Pomorze Gdańskie.

Nazwa ujęcia	Data poboru	Głębokość studni (m)	Zawartość trytu (TU)	Stężenie w fazie nadpowierzchniowej			
				SF ₆ (ppt _v)	SF ₅ CF ₃ (ppt _v)	CFC-12 (ppt _v)	H-1301 (ppt _v)
Sobieńczyce	07.05.2012	133,0	7,4 ±0,5	1,80 ±0,16	0,011 ±0,004	46,3 ±10,1	0,18 ±0,06
	06.06.2013		6,8 ±0,5				
Tyłowo	07.05.2012	48,0	0,0 ±0,3	7,84 ±0,22	0,013 ±0,004	39,1 ±10,1	0,23 ±0,06
	06.06.2013		0,2 ±0,3				
Lubocino	07.05.2012	98,0	1,6 ±0,3	<0,40	<0,010	57,5 ±10,2	<0,15
	06.06.2013		1,4 ±0,3				
Karlikowo	07.05.2012	75,5	2,6 ±0,4	0,71 ±0,16	<0,010	<25,2	<0,15
	06.06.2013		1,7± 0,4				

Niepewność pomiaru stężenia trytu podana jest jako jedno odchylenie standardowe, niepewność pozostałych gazów na poziomie ufności 95% (2σ).

W oparciu o uzyskane stężenia trytu w ramach dwóch kampanii pomiarowych (maj 2012 oraz czerwiec 2013) wyznaczono średnie czasy przebywania wody dla trzech badanych ujęć (Sobieńczyce, Lubocino oraz Karlikowo) wykorzystując modele komorowe (Różański i in., 2013). Najlepsze dopasowanie danych pomiarowych do przewidywań modelowych uzyskano dla modelu dyspersyjnego (Tabela 6.7). Satysfakcjonujące dopasowanie danych pomiarowych i modelowych okazało się możliwe tylko przy założeniu obecności w badanych ujęciach dwóch składowych: (i) składowej "młodej" o średnim czasie przebywania w przedziale 26-32 lata, oraz (ii) składowej "starej" pozbawionej trytu o wieku większym niż ok. 60 lat (początek próbnych eksplozji jądrowych w atmosferze). Współczynnik β będący, obok średniego czasu przebywania τ_{RT} , oraz parametru dyspersyjnego P_D , trzecim parametrem dopasowywanym w procesie modelowania, jest zdefiniowany jako stosunek objętości wody bez trytu do całkowitej objętości badanej próby wody. Należy zwrócić uwagę, że obecność składowej beztrytowej w trzech analizowanych ujęciach jest prawdopodobna z uwagi na fakt, iż woda taka jest obecna na obszarze badań (ujęcie Tyłowo).

Podobnie jak w przypadku analizowanych ujęć wód podziemnych w rejonie Fontainebleau, Francja, w oparciu o uzyskane wyniki dla antropogenicznych gazów śladowych przeprowadzono wstępną ocenę wieku badanych wód zakładając przepływ tłokowy od obszaru zasilania do ujęcia i odnosząc zmierzone stężenie badanych gazów

do odpowiednich krzywych referencyjnych. Prawdopodobne okresy infiltracji wody raportowane w Tabeli 6.8 uzyskano dodając i odejmując dwie niepewności standardowe do zmierzonego stężenia i wyznaczając z krzywych referencyjnych odpowiednie daty graniczne dla okresu infiltracji. Pomorze Gdańskie, uzyskane przy założeniu przepływu tłokowego wody od obszaru zasilania do badanego ujęcia.

Tabela 6.7. Wyniki modelowania komorowego danych trytowych uzyskanych dla trzech ujęć w ramach prowadzonej kampanii pomiarowej w okolicach jeziora Żarnowieckiego (Róžański i in., 2013).

Nazwa ujęcia	τ_{RT} (lata)	P_D	β
Sobieńczyce	32	0,01	0,06
Lubocino	26	0,01	0,7
Karlikowo	31	0,015	0,7

Tabela 6.8. Orientacyjne okresy infiltracji analizowanych wód podziemnych w rejonie Żarnowca.

Nazwa ujęcia	Okres infiltracji (lata)			
	SF ₆	SF ₅ CF ₃	CFC-12	H-1301
Sobieńczyce	1986-1988	1972-76	1960-63	1977-79
Tyłowo	2012-2013	1973-77	1959-62	1978-80
Lubocino	przed 1975	przed 1973	1962-65	przed 1977
Karlikowo	1978-1980	przed 1973	przed 1958	przed 1977

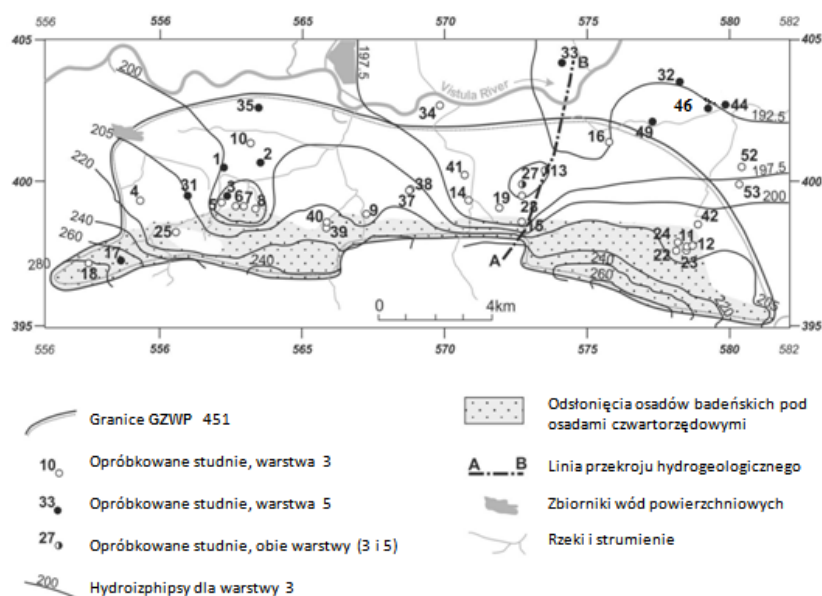
Najbardziej zaskakujący wynik analiz badanych gazów śladowych uzyskano dla ujęcia Tyłowo. Mimo, iż woda w tym ujęciu nie zawiera mierzalnych stężeń trytu, co oznacza zasilanie przed rokiem 1950, analiza zawartości gazów śladowych wykazała wysokie stężenie SF₆, równe ok. 90% stężenia równowagowego z atmosferą w 2013 roku. Ujęcie to wykazało wysokie stężenia SF₆ również w kampanii w 2012 r. Stężenia pozostałych analizowanych gazów są w granicach wykrywalności metody. Zgodnie z interpretacją trytową ujęcie Tyłowo nie powinno zawierać mierzalnych stężeń antropogenicznych znaczników gazowych. Powody anomalnie wysokiego stężenia SF₆ w ujęciu Tyłowo nie są do końca wyjaśnione. Jedną z prawdopodobnych przyczyn może być naturalna produkcja podziemna tej substancji (por. rozdz. 2) (Von Rohden i in., 2010). Jeżeli woda ujęcia Tyłowo dopływa z głębszych warstw wodonośnych, w których występują warunki do takiej produkcji to wyjaśniałoby to mierzone wysokie stężenia SF₆. Kontaminacja antropogeniczna, choć nie wykluczona, jest bardzo mało prawdopodobna.

Niskie stężenia SF₅CF₃, CFC-12 oraz H-1301 (na granicy progu wykrywalności) zmierzone w ujęciach Sobieńczyce, Lubocino i Karlikowo, nie pozwoliły na jednoznaczne wyznaczenie okresów zasilania wody dopływającej do tych studni. Natomiast mierzalne stężenia SF₆ występujące w tych studniach są jakościowo zgodne z interpretacją danych trytowych zakładającą obecność składowej beztrytowej. Jeżeli ta składowa jest identyfikowana z wodą

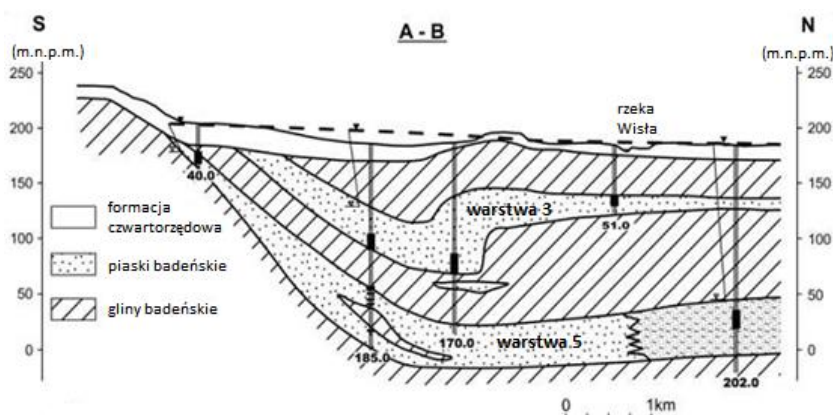
występującą w ujęciu Tyłowo, charakteryzującą się anomalnie wysokimi stężeniami SF_6 , to należy się spodziewać obecności tego gazu w ujęciach Sobieńczyce, Lubocino i Karlikowo, przy braku mierzalnych stężeń pozostałych analizowanych gazów śladowych. Dla głębszego wyjaśnienia obserwowanych efektów konieczne byłyby dalsze, bardziej szczegółowe badania.

6.3.3. Zbiornik Piaski Bogucice

Zbiornik Piaski Bogucickie (GZWP-451), położony jest w południowej Polsce na wschód od Krakowa. Należy on do kategorii głównych zbiorników wód podziemnych w kraju (rys. 6.3). Jest on stosunkowo prostym systemem wód podziemnych, z wyraźnie wydzielonymi dwoma warstwami wodonośnymi o charakterze porowym (rys. 6.4). Wieloletnie badania tego zbiornika pozwoliły na zebranie bogatego materiału doświadczalnego w postaci analiz chemicznych i izotopowych wód reprezentujących obie warstwy wodonośne. (m.in. Zuber i in., 2005; Witczak i in., 2008). Równolegle opracowano trójwymiarowy model przepływu i transportu dla tego systemu (Kania i in., 2003).



Rys. 6.3. Mapa hydrogeologiczna zbiornika GZWP-451 (wg. Witczak i in., 2008, zmodyfikowany)



Rys. 6.4. Przekrój pionowy zbiornika GZWP-451 w kierunku południe-północ wzdłuż linii A-B na rys. 6.3 (wg. Witczak i in., 2008, zmodyfikowany). Dolną i górną warstwę wodonośną oznaczono odpowiednio numerami 3 i 5.

Południową granicę zbiornika wyznaczają odsłonięcia piasków Bogucickich tworzących warstwy wodonośne zbiornika. Granice wschodnia i zachodnia są w przybliżeniu równoległe, charakteryzują się brakiem przepływu wód i małą miąższością warstw przepuszczalnych. Północną granicą zbiornika jest obszar, gdzie zasoby eksploatacyjne są niewielkie z powodu niskiej przepuszczalności formacji Piasków Bogucickich. Formacja ta składa się z piasków, luźnych piaskowców i pyłów Basenu Badeńskiego. Jej litologia jest nieregularna, z przepuszczalnymi warstwami reprezentującymi 20-80% profilu i relatywnie dużą zawartością węglanów, 3-10% w piaskach (głównie jako szczątki wapiennych skorupki) oraz 25-29% w piaskowcach (głównie jako cement węglanowy).

Zbiornik GZWP-451 zasilany jest w wodę głównie w obszarze południowym, w strefie odsłoneń, przez przesączanie z piasków plejstocénskich oraz przez infiltrację z małych rzek przecinających odsłoneń. Zasadniczy kierunek przepływu wiedzie od wychodni w części południowej zbiornika ku północy, w stronę doliny rzeki Wisły. Pobór wód kształtuje się obecnie na poziomie $11.000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$, przy zasobach dyspozycyjnych szacowanych na około $25.000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$. Przewodność hydrauliczna warstw przepuszczalnych wyznaczona w testach pompowania stopniowo spada na kierunku S-N, od ok. 8.8×10^{-5} do ok. $2.3 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$.

W obszarze zasilania występują wody typu $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ lub $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$, z nieznacznie podwyższonymi zawartościami Na^+ , Cl^- , NO_3^- i SO_4^{2-} pochodzenia antropogenicznego. Podwyższone zawartości jonów NO_3^- i SO_4^{2-} są uważane za przejaw kontaminacji wynikającej z kwaśnych deszczy oraz suchej i mokrej depozycji pyłów przemysłowych ze znajdującego się w pobliżu dużego zakładu metalurgicznego, a także z punktowych ognisk zanieczyszczeń, które z uwagi na charakter obszaru zasilania (uprawy rolnicze, zabudowa mieszkalna, niewielkie zakłady przemysłowe) mogą tam występować. W głębszej części zbiornika przeważają warunki beztlenowe, ze zmniejszoną ilością azotanów i podwyższonymi zawartościami Fe^{2+} , Mn^{2+} i NH_4 . Blisko północnej granicy zbiornika i poza nią występują wody typu $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ lub $\text{HCO}_3\text{-Na}$. W strefie tej, całkowita mineralizacja wód w niektórych przypadkach przekracza nieznacznie 1 g L^{-1} . Charakterystyczną cechą tej strefy są względnie wysokie stężenia Na^+ (do 390 mg L^{-1}) i niskie zawartości jonów Ca^{2+} (kilka mg L^{-1}), będące przejawem wymiany kationowej Ca-Na (Duliński i in., 2013).

Skala czasu przepływów wody w zbiorniku wód podziemnych Piaski Bogucickie została ustalona w wyniku analiz szerokiej palety znaczników środowiskowych (^3H , $^3\text{H-}^3\text{He}$, ^{85}Kr , SF_6 , ^{39}Ar , ^{14}C , ^{13}C , $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, gazy szlachetne). Badania te prowadzone były od końca lat 80-tych ub. wieku i są kontynuowane do chwili obecnej. Skala ta obejmuje: (i) wody młode, zasilane w ostatnich kilkudziesięciu latach, znajdujące się w obszarze zasilania zbiornika, (ii) wody holocénskie, o wiekach kilkuset do kilku tysięcy lat, oraz (iii) wody glacialne, zasilane w okresie ostatniego zlodowacenia, o wiekach od kilkunastu do kilkudziesięciu tysięcy lat (Zuber i in., 2005; Dulinski i in., 2013).

Tabela 6.9. Wyniki pomiarów zawartości trytu raz stężeń SF₆, SF₅CF₃, CFC-12 oraz H-1301 w 13-tu ujęciach wód podziemnych zbiornika Piaski Bogucickie w rejonie Krakowa.

Nazwa ujęcia	Numer studni	Zawartość trytu (TU)	Stężenie w fazie nadpowierzchniowej			
			SF ₆ (ppt _v)	SF ₅ CF ₃ (ppt _v)	CFC-12 (ppt _v)	H-1301 (ppt _v)
Wola Batorska SW 2	451/44	0,0 ± 0,3	<0,40	<0,010	34,6 ±10,1	0,32 ±0,06
Wola Batorska SW4	451/46	0,2 ± 0,3	<0,40	<0,010	31,3 ±10,1	0,26 ±0,06
Szarów st. nr. 5	451/22	1,9 ± 0,4	<0,40	<0,010	35,0 ±10,1	0,21 ±0,06
Szarów st. S3 Bis	451/12	1,2 ± 0,4	<0,40	0,016 ±0,004	<25,2	0,21 ±0,06
Szarów st. S2 Bis	451/11	0,5 ± 0,3	<0,40	0,014 ±0,004	31,3 ±10,1	0,27 ±0,06
Szarów st. S1	451/23	10,6 ± 0,6	1,25 ±0,16	0,020 ±0,004	2692,3 ^{a)} ±49,5	0,96 ±0,06
Śledziejowice, 30 m	451/39	20,2 ± 1,0	0,71 ±0,16	0,017 ±0,004	935,8 ^{a)} ±19,6	0,44 ±0,06
Śledziejowice, 60 m	451/40	8,3 ± 0,6	0,58 ±0,16	0,012 ±0,004	42,7 ±10,1	0,30 ±0,06
Mała Wieś	451/9	2,5 ± 0,4	<0,40	<0,01	<25,2	0,20 ±0,06
Wieliczka S6	451/5	7,3 ± 0,5	0,50 ±0,16	0,015 ±0,004	288,7 ±11,4	0,25 ±0,06
Wieliczka S10	451/6	7,0 ± 0,5	0,74 ±0,16	0,014 ±0,004	619,7 ^{a)} ±15,0	0,30 ±0,06
Wieliczka S11	451/7	6,7 ± 0,5	0,43 ±0,16	0,011 ±0,004	82,1 ±10,2	0,20 ±0,06
Wieliczka S12	451/8	7,9 ± 0,5	<0,40	<0,010	<25,2	0,20 ±0,06

a) poziomy stężenia wyższe niż w atmosferze - lokalna kontaminacja.

Niepewność pomiaru stężenia trytu podana jest jako jedno odchylenie standardowe, niepewność pozostałych gazów na poziomie ufności 95% (2σ).

Tabela 6.10. Orientacyjne okresy infiltracji dla wód w analizowanych ujęciach zbiornika wód podziemnych Piaski Bogucickie w rejonie Krakowa, uzyskane przy założeniu przepływu tłokowego wody od obszaru zasilania do badanego ujęcia.

Nazwa ujęcia	Numer studni	Okres infiltracji (lata)			
		SF ₆	SF ₅ CF ₃	CFC-12	H-1301
Wola Batorska SW 2	451/44	przed 1975	przed 1973	1958-62	1979-81
Wola Batorska SW4	451/46	przed 1975	przed 1973	1956-61	1978-80
Szarów st. nr. 5	451/22	przed 1975	przed 1973	1958-62	1977-79
Szarów st. S3 Bis	451/12	przed 1975	1975-78	przed 1958	1977-79
Szarów st. S2 Bis	451/11	przed 1975	1973-78	1956-61	1978-80
Szarów st. S1	451/23	1982-84	1976-79	kont..	1986-1987
Staniątki st. 15	451/15	1993-95	1983-85	1958-62	1979-81
Śledziejowice, 30 m	451/39	1977-79	1975-78	kont.	1981-83
Śledziejowice, 60 m	451/40	1976-78	1972-76	1959-64	1979-81
Mała Wieś	451/9	przed 1975	przed 1973	przed 1958	1977-79
Wieliczka S6	451/5	1975-77	1973-78	1977-79	1978-80
Wieliczka S10	451/6	1977-79	1973-78	kont.	1979-81
Wieliczka S11	451/7	1974-76	1972-76	1965-67	1977-79
Wieliczka S12	451/8	przed 1975	przed 1973	przed 1958	1977-79

W ramach realizacji rozprawy doktorskiej na przełomie czerwca i lipca 2012 roku, przeprowadzono kampanię pomiarową mającą na celu pomiar stężeń SF₆, SF₅CF₃, CFC-12 oraz H-1301 w wybranych ujęciach zbiornika Piaski Bogucickie. Pobrano również próby wody do analizy zawartości trytu. Zostały one wykonane w Laboratorium Trytowym katedry Zastosowań Fizyki Jądrowej WFiIS AGH. Wytypowano 17 studni, w 14 z nich udało się przeprowadzić ekstrakcję rozpuszczonych gazów. Wybrane ujęcia reprezentują głównie obszar zasilania zbiornika. Weześniejsze analizy zawartości trytu w tych ujęciach sugerowały, iż można spodziewać się w nich mierzalnych zawartości badanych gazów. Do analizy wytypowano również dwa ujęcia (Wola Batorska SW-2 oraz Wola Batorska SW-4) zawierające wodę glacialną o wieku radiowęglowym ok. 25 tys. lat (Duliński i in., 2013). Chodziło o sprawdzenie poziomu kontaminacji próbek (*blank*) związanej ze stosowaną procedurą pomiarową. Dla każdego ujęcia wykonano dwie ekstrakcje. Analizy stężenia badanych gazów w parach pobranych próbek dla, których uzyskano mierzalne stężenia badanych gazów, pozwoliły na ocenę niepewności pojedynczego pomiaru dla próbek wodnych (por. rozdz. 4.6.1). Uzyskane wyniki pomiarów stężenia trytu oraz badanych gazów śladowych podsumowano w Tabeli 6.9.

Studnie SW2 oraz SW4 w Woli Batorskiej nie wykazały mierzalnych stężeń SF₆ oraz SF₅CF₃, natomiast wystąpiły niewielkie ale mierzalne stężenia CFC-12 oraz H-1301. Ponieważ inne

znaczniki (radiowęgiel, izotopy trwałe) jednoznacznie wskazują na glacialny wiek wody w tych ujęciach, zmierzone wartości stężeń CFC-12 i H-1301 należy potraktować jako kontaminację która mogła wynikać z faktu iż są to nowe ujęcia oddane do użytku rok przed przeprowadzeniem pomiarów. Źródłem tych gazów mogą być materiały konstrukcyjne użyte przy budowie ujęć. Podobna sytuacja wystąpiła dla ujęcia Szarów S2bis, które było oddane do użytku dwa lata przed wykonaniem pomiaru.

Podobnie jak w przypadku pozostałych dwóch systemów wodonośnych diskutowanych w rozdz. 6.3.1 i 6.3.2, orientacyjne okresy infiltracji dla badanych wód ustalono zakładając przepływ tłokowy od obszaru zasilania do ujęcia i odnosząc zmierzone stężenia badanych gazów do odpowiednich krzywych referencyjnych. Przedziały odpowiednich okresów infiltracji raportowane w Tabeli 6.10 uzyskano dodając dwie odejmując dwie niepewności pojedynczego pomiaru do zmierzonego stężenia i wyznaczając odpowiednie daty graniczne. Z uwagi na prawdopodobną kontaminację nie wyznaczono okresów infiltracji dla CFC-12 i H-1301 dla ujęć Wola Batorska SW2 i SW4 oraz dla ujęcia Szarów S2bis. Z oczywistych względów nie podano również orientacyjnych okresów infiltracji dla CFC-12 dla ujęć w których zmierzono stężenia CFC-12 wyższe niż atmosferyczne.

Ujęcie nr. 5 w Szarowie wykazało stężenia SF_6 , SF_5CF_3 poniżej progu wykrywalności. Stężenia CFC-12 oraz H-1301 wskazują na skończony przedział wieku wody spójny z niewielkim stężeniem trytu obserwowanym w tym ujęciu. Ujęcie Szarów S3bis również charakteryzuje się znacznym wiekiem wody, rzędu 40-50 lat, w zgodzie z niewielkim ale mierzalnym stężeniem trytu. Znacznie niższym wiekiem, rzędu 30 lat charakteryzuje się ujęcie S1 w Szarowie. Mierzone stężenia SF_6 , SF_5CF_3 , oraz H-1301 przekładają się na podobne okresy infiltracji wody. Natomiast w tym ujęciu zmierzono stężenie CFC-12 przekraczające 5-krotnie aktualny poziom tego gazu w atmosferze. Podobna sytuacja wystąpiła w płytszym ujęciu w Śledziejowicach oraz w ujęciu S10 w Wieliczce. Są to przykłady lokalnej kontaminacji ujęcia tym związkiem chemicznym wynikającej najprawdopodobniej z obecności antropogenicznych źródeł tej substancji w obszarze zasilania tych studni. Ujęcie Śledziejowice (60 m) wykazało spójne przedziały wieku dla SF_6 , SF_5CF_3 i H-1301 zgodne zmierzonym stężeniem trytu w tym otworze. CFC-12 wykazał znacząco wyższy wiek wody w tym ujęciu. Dla ujęcia Mała Wieś uzyskano skończony przedział okresu infiltracji tylko dla H-1301. Stężenia pozostałych trzech gazów były poniżej progu wykrywalności. Pozostałe cztery ujęcia znajdujące się w Wieliczce (S6, S10, S11, S12) wykazały generalnie spójne przedziały wiekowe dla mierzonych gazów (z wyjątkiem ujęcia S10 w którym wystąpiła kontaminacja CFC-12) z prawdopodobnym wiekiem wody rzędu 35-40 lat i podobnym stężeniem trytu, na poziomie 7 TU.

7. Podsumowanie

Do określenia skal czasu przepływu wód podziemnych wykorzystywane są od kilkudziesięciu lat tzw. znaczniki środowiskowe. Są to pierwiastki bądź związki chemiczne obecne w atmosferze, trwałe bądź promieniotwórcze, których stężenie w atmosferze jest znaną funkcją czasu. Wprowadzane są one do wód podziemnych w procesie infiltracji wód opadowych bądź, w przypadku znaczników gazowych, dyfundują przez strefę aeracji bezpośrednio do zwierciadła wód podziemnych.

Celem projektu było opracowanie metody datowania młodych wód podziemnych z wykorzystaniem zestawu antropogenicznych znaczników gazowych obecnych w środowisku (SF_6 , SF_5CF_3 , CFC-12, H-1301). Gazy te występują w śladowych stężeniach w atmosferze (zakres od ok. 10^{-10} do ok. 10^{-13}). Charakteryzują się one długim czasem życia w atmosferze i brakiem znaczącej reaktywności chemicznej. W ramach realizacji rozprawy doktorskiej opracowano i przetestowano innowacyjny system analityczny umożliwiający analizę stężenia w atmosferze i w wodzie wybranych antropogenicznych znaczników gazowych z precyzją i dokładnością wystarczającą do praktycznego wykorzystania tych znaczników jako indykatorów wieku młodych wód podziemnych.

System analityczny zbudowany w ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej składa się z układu do ekstrakcji *in situ* gazów rozpuszczonych w wodach podziemnych oraz układu do pomiaru stężenia badanych gazów śladowych. System ekstrakcyjny wykorzystuje metodę dynamicznej fazy nadpowierzchniowej z ciągłym przepływem wody przez układ. Zbudowany układ ekstrakcyjny pozwala na pobór prób gazów rozpuszczonych w wodach podziemnych bezpośrednio na ujęciach tych wód, bez konieczności transportowania do laboratorium prób wody o dużej objętości. Układ detekcji badanych gazów śladowych oparty jest o metodę chromatografii gazowej. Kluczowym elementem układu detekcji jest automatyczna pułapka kriogeniczna zaprojektowana i wykonana w ramach realizacji rozprawy doktorskiej. Umożliwia ona wzbogacanie prób gazowych w składniki śladowe będące przedmiotem analizy. Zbudowany system pomiarowy został w dużym stopniu zautomatyzowany, tak aby zapewnić odpowiednią powtarzalność procedury analitycznej.

Kalibracja jest nieodzownym elementem procesu pomiarowego. W chromatografii gazowej umożliwia ona przyporządkowanie mierzonych pól pod pikami, reprezentującymi na chromatogramie analizowane gazy śladowe, odpowiednim wartościom stężeń tych gazów w analizowanej próbce powietrza. W ramach realizacji rozprawy doktorskiej sporządzono trzy standardy kalibracyjne. Stężenia referencyjne badanych gazów śladowych (SF_6 , SF_5CF_3 , CFC-12, H-1301) w sporządzonych standardach zostały określone w wyniku międzynarodowych pomiarów porównawczych, w których uczestniczyły trzy laboratoria specjalizujące się w pomiarach stężeń gazów śladowych w atmosferze: (i) Laboratorium Znacznikowe Amerykańskiej Służby Geologicznej, Reston, Virginia, USA, (ii) Laboratorium Analiz Śladowych, School of Environmental Sciences, University of East Anglia, Norwich, Wielka Brytania, oraz (iii) Laboratorium Pomiarów Zanieczyszczenia Powietrza i Technologii Środowiskowych, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology (EMPA), Duebendorf, Szwajcaria. Przygotowane i skalibrowane mieszaniny standardowe posłużyły jako standardy pierwotne w analizach badanych gazów śladowych w próbach powietrza atmosferycznego oraz powietrza wyekstrahowanego z prób wodnych.

Warunkiem wykorzystania antropogenicznych znaczników gazowych jako indykatorów wieku wód podziemnych jest znajomość czasowych zmian ich stężenia w atmosferze. Stąd konieczność pomiarów atmosferycznych stężeń tych gazów. Po uruchomieniu systemu

pomiarowego opracowanego i zbudowanego w ramach realizacji rozprawy doktorskiej, prowadzono systematyczne pomiary stężeń atmosferycznych badanych gazów śladowych. Pomiary prowadzono w regularnych odstępach czasu dla dwóch lokalizacji: (i) środowisko miejskie Krakowa, oraz (ii) wysokogórska stacja obserwacyjna KASLAB na Kasprowym Wierchu w Tatrach. Ponadto, przeprowadzono analizy prób powietrza archiwalnego pochodzącego z trzech stacji pomiarowych: Alert (Canada), Izaña (Wyspy Kanaryjskie) oraz Neumayer (Antarktyda). Archiwalne próbki powietrza z tych stacji uzyskano dzięki uprzejmości Prof. I. Levin z Instytutu Fizyki Środowiska Uniwersytetu w Heidelbergu, Niemcy. Wyniki tych pomiarów, uzupełnione o dane literaturowe innych autorów, pozwoliły na odtworzenie zmian stężenia badanych gazów śladowych w atmosferze.

Opracowany w ramach realizacji rozprawy doktorskiej system analityczny do pomiaru stężeń SF_6 , SF_5CF_3 , CFC-12 oraz H-1301 w wodach podziemnych został przetestowany w warunkach polowych na trzech obszarach: (i) Fontainebleau, Francja, (ii) okolice Żarnowca na Pomorzu Gdańskim, oraz (iii) zbiornik wód podziemnych GZWP-451 Piaski Bogucickie w okolicy Krakowa. W sumie wykonano analizy zawartości SF_5CF_3 , SF_6 , CFC-12 oraz H-1301 dla dwudziestu ujęć wód podziemnych. Oprócz analiz zawartości gazów śladowych wykonano również analizy składu izotopowego wody (izotopy trwałe, zawartość trytu). Na podstawie zmierzonych stężeń gazów śladowych dokonano wstępnej oceny wieku badanych wód podziemnych zakładając przepływ tłokowy od obszaru zasilania do danego ujęcia i odnosząc zmierzone stężenia badanych gazów do odpowiednich krzywych referencyjnych atmosferycznych stężeń tych gazów. Następnie wyznaczono prawdopodobne okresy zasilania badanych wód dodając i odejmując dwie niepewności standardowe pojedynczego pomiaru do i od zmierzonego stężenia, wyznaczając tym samym odpowiednie daty graniczne. Najbardziej spójne wieki uzyskano dla SF_6 oraz SF_5CF_3 . Freon CFC-12 wykazał znane już z literatury problemy w jego wykorzystaniu jako znacznika wieku wód podziemnych. Z jednej strony, znacząco wyższe wieki uzyskane z wykorzystaniem CFC-12 dla niektórych ujęć wskazują na możliwość degradacji tej substancji w środowisku wód podziemnych, szczególnie w warunkach beztlenowych. Z drugiej strony, w przypadku badanych trzech ujęć w zbiorniku Piaski Bogucickie stwierdzono stężenia CFC-12 znacząco wyższe od maksymalnych stężeń tego gazu w atmosferze. Świadczy to jednoznacznie o lokalnej kontaminacji wody infiltracyjnej w obszarze zasilania tych ujęć przez punktowe antropogeniczne źródła tego gazu. Pomiary stężenia halonu H-1301 w badanych ujęciach potwierdziły jego potencjalną użyteczność jako nowego indykatora wieku wód młodych.

Cele pracy sformułowane we wstępie do rozprawy doktorskiej zostały osiągnięte. Zbudowano i przetestowano w warunkach polowych innowacyjny system analityczny do pomiarów zestawu antropogenicznych znaczników gazowych (SF_6 , SF_5CF_3 , CFC-12 oraz H-1301) w powietrzu i w wodzie, z praktycznym celem ich wykorzystania do określania wieku wód podziemnych. Do tej pory tylko jedna grupa badawcza (USGS) opublikowała swoje wyniki pomiarów SF_5CF_3 w wodach podziemnych. Natomiast brak jest w literaturze światowej przykładu wykorzystania halonu H-1301 jako indykatora wieku wód podziemnych.

Wiele pozostało jeszcze do zrobienia. W szczególności, zbudowany system analityczny powinien zostać uzupełniony o możliwość analizy stężenia gazów szlachetnych (argonu i neonu) rozpuszczonych w analizowanej próbce wody. Znajomość stężenia tych gazów pozwala na wyznaczenie tzw. nadmiaru powietrza w próbce wody oraz temperatury w obszarze zasilania. Prace nad uruchomieniem możliwości pomiaru stężenia Ar oraz Ne w ramach opracowanego systemu analitycznego są już daleko zaawansowane. Ponadto, konieczne są dalsze prace metodyczne związane z lepszym rozpoznaniem zachowania się badanych znaczników gazowych, a w szczególności SF_5CF_3 oraz H-1301 w środowisku

wód podziemnych (możliwość kontaminacji ze źródeł powierzchniowych, trwałość, możliwość produkcji podziemnej, itp.). Stąd, na obecnym etapie zaawansowania metody należy uznać, iż antropogeniczne znaczniki gazowe badane w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej dają możliwość półilościowej oceny wieku młodych wód podziemnych. Niemniej jednak, opracowana baza analityczna daje podstawy do szerszego wykorzystania w praktyce hydrologicznej w kraju antropogenicznych znaczników gazowych jako indykatorów wieku młodych wód podziemnych.

8. Spis literatury

Aeschbach-Hertig W., Beyerle U., Holocher J., Peeters F., Kipfer R., Excess air in groundwater as a potential indicator of past environmental changes. In: Study of Environmental Change using Isotope Techniques. IAEA, Vienna, C&S Papers Series 13/P: 174-183. (2002)

Aeschbach-Hertig W., El-Gamal H., Wieser M., Palcsu L., Modeling excess air and degassing in groundwater by equilibrium partitioning with a gas phase. *Water Resour. Res.* 44, (2008)

Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Beyerle U., Kipfer R., Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resour. Res.* 35: 2779-2792. (1999)

Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Beyerle U., Kipfer R., Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. *Nature* 405: 1040-1044, (2000)

Alley W. M., Healy R. W., LaBaugh J. W., Reilly T. E., Flow and storage in groundwater systems, *Science*, 296, 1985-1990, (2002)

Asai K., Tsujimura M., Fantong W.Y., Satake H., Impact of natural and local anthropogenic SF₆ sources on dating springs and groundwater using SF₆ in central Japan, *Hydrological Research Letters* 5, 42–46 (2011)

Bielewski J., Badanie wpływu parametrów meteorologicznych na czasowe charakterystyki stężenia wybranych związków chlorowcowych (CFCs) w powietrzu Krakowa w latach 1997-2012, Praca doktorska IFJ PAN, Kraków, (2003)

Bugaj P., Bilans izotopowy Zalewu w Kryspinowie, Praca magisterska, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, (2007)

Bury W., Prognozowanie pionowej migracji zanieczyszczeń konserwatywnych przez utwory przepuszczalne i półprzepuszczalne przy wykorzystaniu znaczników naturalnych i sztucznych, *Współczesne Problemy Hydrogeologii*, T. VII, cz.1. Wydawnictwo Profil, Kraków: 57-68, (1995)

Busenberg E., Plummer L. N., Dating groundwater with trifluoromethyl sulfurpentafluoride (SF₅CF₃), sulfur hexafluoride (SF₆), CF₃Cl (CFC-13), and CF₂Cl₂ (CFC-12), *Water Resources Research*, vol. 44, (2008)

Busenberg E., Plummer L. N., A rapid method for the measurement of sulfur hexafluoride (SF₆), trifluoromethyl sulfur pentafluoride (SF₅CF₃), and Halon 1211 (CF₂ClBr) in hydrologic tracer studies, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, vol. 11, (2010)

Clark I. D., Fritz P., *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Levis Publishers, New York, (1997)

Darling W. G., Gooddy D. C., MacDonald A. M., Morris B. L., The practicalities of using CFCs and CF₆ for groundwater dating. *Applied Geochemistry*, 27, 1688-1697, (2012)

- Davis G.H., Dincer T., Florkowski T., Payne B.R., Gattinger T., Seasonal variations in the tritium content of groundwaters of the Vienna basin. In: *Isotopes in Hydrology*, IAEA, Vienna, 451-473, (1967)
- Dulinski M., Rozanski K., Kuc T., Gorczyca Z., Kania J., Kapusta M. Evolution of radiocarbon in a sandy aquifer across large temporal and spatial scales. *Radiocarbon*, 55(2-3), 905-919, (2013)
- Eriksson E., The possible use of tritium for estimating groundwater storage. *Tellus*, 10, 472-478, (1958)
- Gill A. E., *Atmosphere-ocean dynamics*, International Geophysics series, vol. 30 pp. 645 (1982)
- Heaton, T. H. E., Vogel J. C., "Excess air" in groundwater, *J. Hydrol.*, 50, 201– 216, (1981)
- Hinsby K., Purschert R., Edmunds W.M., Groundwater age and quality. In: *Groundwater Science and Policy. An International Overview*. P. Quevauviller (Ed.), RSC Publishing, Cambridge, 217-238 (2008)
- Holocher J., Peeters F., Aeschbach-Hertig W., Hofer M., Brennwald M., Kinzelbach W., Kipfer R., Experimental investigations on the formation of excess air in quasi-saturated porous media. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66: 4103-4117. (2002)
- IAEA. *Use of Chlorofluorocarbons in Hydrology. A Guidebook*. IAEA, Vienna, (2006)
- Kania J., Karlikowska J., Szczepańska J., Witczak S., Duliński M., Różański K., Jackowicz-Korczyński M., Zuber A., GZWP451, Bogucice: strefowość i modele przepływu, w: *Współczesne problemy hydrogeologii*, T. 11, cz. 1. Halina Piekarek-Jankowska, Beata Jaworska-Szulc (red.), Politechnika Gdańska, s. 335-342. (2003)
- Karpińska-Rzepa A., Różański K., Witczak S., Wójcik R., Transport of anthropogenic pollutants through the unsaturated zone traced by isotope and chemical indicators: a case study from southern Poland, *Geophys. Res. Abstr.*, 7, 09107, (2005)
- Kinzelbach W., *Groundwater Modeling: An Introduction with Sample Programs in BASIC*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands, (1986)
- Labasque T., Aquilina L., Vergnaud V., Hochreutener R., Barbecot F., Casile G., Inter-comparison exercises on dissolved gases for groundwater dating - (1) Goals of the exercise and site choice, validation of the sampling strategy, *Applied Geochemistry*, vol. 40, 119-125, (2014)
- Leibungut, Ch., Maloszewski, P., Külls, Ch., *Tracers in Hydrology*, Wiley-Blackwell, 405 pp., (2009)
- Linde A., Sacks I., Johnston M., Hill D., Bilham R., Increased pressure from rising bubbles as a mechanism for remotely triggered seismicity, *Nature*, 371, 408–410, (1994)
- Lovelock J. E., Maggs R. J., Wade, R. J., Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic. *Nature* 241, 194–196, (1973)

- Lucas L. L., Unterweger M. P., Comprehensive Review and Critical Evaluation of the Half-Life of Tritium, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 105, 541, (2000)
- Małoszewski P., Zuber A., Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers. I. Models and their applicability. *J. Hydrol.*, 57, 207-231, (1982)
- Małoszewski P., Zuber A., Lumped parameter models for the interpretation of environmental tracer data. In: *Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrogeology*. IAEA-TECDOC-910, 9-58, (1996)
- Minschwaner K., Hoffmann L., Brown A., Riese M., Muller R., Bernat P. F., Stratospheric loss and atmospheric lifetimes of CFC-11 and CFC-12 derived from satellite observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 4253–4263, (2013)
- Mochalski P., Chromatograficzna metoda oznaczania Ar, Ne i N₂ w wodzie, Praca doktorska IFJ PAN, Kraków, (2003)
- Newland M. J., Reeves C. E., Oram D. E., Laube J. C., Sturges W. T., Hogan C., Begley P., Fraser P. J., Southern hemispheric halon trends and global halon emissions, 1978–2011, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5551–5565, (2013)
- Newman B.D., Osenbrück K., Aeschbach-Hertig W., Solomon D.K., Cook P., Róžański K., Kipfer R., Dating of 'young' groundwaters using environmental tracers: advantages, applications, and research needs. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 46, 259-278, (2010)
- Ohta T., Mahara Y., Momoshima N., Inoue F., Shimada J., Ikawa R., Taniguchi M., Separation of dissolved Kr from a water sample by means of a hollow fiber membrane, *Journal of Hydrology*, 376(1-2): 152-158, (2009)
- Plummer L. N., Michel E. M., Thurman E. M., Glynn P. D., Environmental tracers for age dating of young groundwater. In: *Regional Ground-Water Quality*, W.M. Alley (ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, 255-294 (1993)
- Rigby M., Prinn R. G., O'Doherty S., Montzka S. A., McCulloch A., Harth C. M., Muhle J., Salameh P. K., Weiss R. F., Young D., Simmonds P. G., Hall B. D., Dutton G. S., Nance D., Mondeel D. J., Elkins J. W., Krummel P. B., Steele L. P., Fraser P. J., Re-evaluation of the lifetimes of the major CFCs and CH₃CCl₃ using atmospheric trends, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2691–2702, (2013)
- Rosiek J., Bartyzel J., Rozanski K., Sliwka I., The use of a custom mode electron capture detector to determine mixing ratios of environmental tracers: Sulfur hexafluoride, chlorotrifluoromethane and bromotrifluoromethane. *Journal of Chromatography A*, 1282, 194-198, (2013)
- Rosiek J., Lasa J., Sliwka I., Rozanski K., Application of GC and modulated ECD for the determination of SF₅CF₃ mixing ratios in the atmosphere, *Chemia Analityczna*, vol. 52, 235-242, (2007)
- Rowland F. S., Stratospheric ozone depletion, *Phil. Trans. R. Soc. B*, 361, (2006)

Rowland F. S., Molina, M. J., Chlorofluoromethanes in the environment. *Rev. Geophys. Space Phys.* 13, 1–35., (1975)

Róžański, K., Duliński, M., Bartyzel, J., Kuc, T., Gorczyca, Z. Sprawozdanie z badań składu izotopowego (d_2H , $d_{18}O$), zawartości trytu i zawartości antropogenicznych znaczników gazowych (SF_6 , SF_5CF_3 , CFC-12, H-1301) w próbach wód podziemnych z rejonu Żarnowca zrealizowanych w ramach Zadania Badawczego nr 6 pt.: "Rozwój metod zapewnienia bezpieczeństwa jądrowego i ochrony radiologicznej dla 'bieżących i przyszłych potrzeb energetyki jądrowej' należącego do strategicznego projektu badawczego NCBiR pt. "Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej". Umowa Nr SP/J/61143339111. Towarzystwo Badania Przemian Środowiska GEOSFERA, Kraków, 9 str., (2013)

Rozanski K., Florkowski T., $85Kr$ dating of groundwater. In: *Isotope Hydrology 1978*, IAEA, 949-961, (1979)

Santoro M. A.: Clarifying the SF_5CF_3 record, *Science*, 290, p. 935, (2000)

Sturges W. T., Oram D. E., Laube J. C., Reeves C. E., Newland M. J., Hogan C., Martinerie P., Witrant E., Brenninkmeijer C. A. M., Schuck T. J., Fraser P. J., Emissions halted of the potent greenhouse gas SF_5CF_3 , *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 3653–3658, (2012)

Tsai W. T., The prediction of environmental fate for trifluoromethyl sulfur pentafluoride (SF_5CF_3), a potent greenhouse gas, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 747–751, (2007)

UNSCEAR, Sources and Effects of Ionizing Radiation. Report to the General Assembly, with scientific annexes. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, United Nations, New York (2000)

Von Rohden C., Kreuzer A., Chen Z., Aeschbach-Hertig W., Accumulation of natural SF_6 in the sedimentary aquifers of the North China Plain as a restriction on groundwater dating. *Isotopes Environ. Health Studies* 46: 279-290. (2010)

Witczak S., Metale śladowe oraz żelazo i glin w glebach, gruntach i wodach porowych strefy aeracji - zawartości naturalne, akumulacja, formy wiązania, migracja. Raport końcowy z realizacji projektu KBN nr 9 9229 92 03, Kraków, (2004)

Witczak S., Zuber A., Kmiecik E., Kania J., Szczepańska J., Róžański K., Tracer based study of the Badanian Bogucice Sands aquifer, Poland. In: Edmunds W.M., Shand P. (ed.). *Natural Groundwater Quality*. Blackwell Publishing, Malden, MA, USA, 335-352, (2008)

Young P. G. Foster D. G. Jr., An evaluation of the neutron and Gamma-ray production cross section for nitrogen. Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, Los Alamos, New Mexico, 2, (1972)

Zuber A., Mathematical models for interpretation of environmental radioisotopes in groundwater systems. In: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 2, Part B (Fritz, P., Fontes, J.Ch., Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1-59, (1986)

Zuber A., Motyka J., Matrix porosity as the most important parameter of fissured rocks for solute transport at large scales. *J. Hydrol.*, 158, 19-46, (1994)

Zuber A., Rozanski K., Kania J., Purtschert R., On some methodological problems in the use of environmental tracers to estimate hydrologic parameters and to calibrate flow and transport models. *Hydrogeology Journal*, 19, 53-69, (2011)

Zuber A., Róžański K., Ciężkowski W., Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych. *Poradnik metodyczny*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 402 str., (2007)

Zuber A., Weise S.M., Motyka J., Osenbrück K., Rozanski K., Age and flow pattern of groundwater in a Jurassic limestone aquifer and related Tertiary sands derived from combined isotope, noble gas and chemical data. *J. Hydrology*, 286, 87-112, (2004)

Zuber A., Witczak S., Rozanski K., Sliwka I., Opoka M., Mochalski P., Kuc T., Karlikowska J., Kania J., Jackowicz-Korczynski M., Dulinski M., Groundwater dating with ^3H and SF_6 in relation to mixing pattern, transport modelling and hydrochemistry. *Hydrol. Proc.*, 19, 2247–2275, (2005)

Sturges, W. T., Wallington, T. J., Hurley, M. D., Shine, K. P., Sihra, K., Engel, A., Oram, D. E., Penkett, S. A., Mulvaney, R., and Brenninkmeijer, C. A. M.: A Potent Greenhouse Gas Identified in the Atmosphere: SF_5CF_3 , *Science*, 289, 611–613, (2000).

8.1. Spis stron internetowych

http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.htm

<http://www.univie.ac.at/cartography/project2/wiser/index.php>

<http://www.ftj.agh.edu.pl/zfs/>

http://cdiac.ornl.gov/oceans/new_atmCFC.html

<http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/index.html>

<http://encyclopedia.airliquide.com/Encyclopedia.asp?GasID=34>

<http://home.earthlink.net/~jimlux/hv/sf6.htm>

<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0048.htm>

<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0837.htm>

https://www.bgc-jena.mpg.de/service/iso_gas_lab/index.php/IsoLab/CentralFlaskFacility