



# Badania izotopowe wody dopływającej do poprzeczni Mina na poz. IV Kopalni Soli „Wieliczka” wykonane w latach 1991–2007: wyniki i ich interpretacja

## *Isotopic investigations of the inflow to Mina crosswise at level IV of the „Wieliczka” Salt Mine during the period 1991–2007: results and their interpretation*

Marek DULIŃSKI<sup>1</sup>, Krzysztof BRUDNIK<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: [marek.dulinski@fis.agh.edu.pl](mailto:marek.dulinski@fis.agh.edu.pl)

<sup>2</sup> Kopalnia Soli „Wieliczka” Spółka Akcyjna, Park Kingi 1, 32-020 Wieliczka, e-mail: [krzysztof.brudnik@kopalnia.pl](mailto:krzysztof.brudnik@kopalnia.pl)

### STRESZCZENIE

Badania izotopowe wycieku w poprzeczni Mina (W IV-27) na IV poziomie kopalni soli „Wieliczka” zapoczątkowano w październiku 1991 roku i prowadzono nieprzerwanie do momentu likwidacji wycieku w październiku 2007 roku. Rutynowo obejmowały one analizy składu izotopowego wody ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ) i stężenia trytu. Trzykrotnie wykonano oznaczenia składu izotopowego węgla ( $\delta^{13}\text{C}$ ) oraz aktywności radio-węgla ( $^{14}\text{C}$ ) w rozpuszczonych węglanach. Badania składu izotopowego początkowo wskazywały na dopływ do wycieku wód zasilanych w chłodniejszych warunkach klimatycznych w stosunku do panujących obecnie, lub zdominowanych przez takie wody (tzw. wody „glacjalne”). Z biegiem czasu skład izotopowy uległ przesunięciu w kierunku składu wód współczesnej infiltracji. W całym okresie obserwacji skład izotopowy wykazywał znaczące fluktuacje, potwierdzające złożoność warunków hydrogeologicznych w sąsiedztwie wycieku, stwierdzonych w oparciu o badania znacznikowe na przedpolu poprzeczni Mina. W latach 1991–2007 wykonano łącznie 35 oznaczeń stężenia trytu w wodzie z wycieku. Ich rezultaty stały się podstawą do próby zastosowania modeli komorowych w celu określenia warunków i parametrów przepływu wody przy użyciu programu FLOWPC. Dokładny wgląd w dynamikę dopływu wód do poprzeczni oraz w strukturę danych izotopowych, wraz z postępującym rozwojem wiedzy na temat warunków przepływu wód podziemnych

w obszarze zbiornika GZWP-451 zmusił do rewizji poglądów na temat interpretacji danych izotopowych. W latach 1992, 1993 i 2004 wykonano analizy składu izotopowego węgla  $\delta^{13}\text{C}$  oraz aktywności  $^{14}\text{C}$  w rozpuszczonych węglanach pochodzenia nieorganicznego. Aktywność  $^{14}\text{C}$  systematycznie rosła, świadcząc o dopływie do wycieku coraz młodszej wody. Skład izotopowy węgla odzwierciedlał wartości mieszczące się w przedziałach typowych dla układów węglanowych formowanych przy udziale glebowego  $\text{CO}_2$ , zmodyfikowanych w wyniku procesów rozkładu martwej materii organicznej. W prezentowanej pracy zestawiono wszystkie wyniki analiz izotopowych wykonane na przestrzeni lat 1991–2007 dla wycieku W IV-27 w poprzeczni Mina. Przedstawiona interpretacja wyników jest podsumowaniem i zwieńczeniem prac związanych z tym wyciekami.

**Słowa kluczowe:** poprzeczni Mina, skład izotopowy wody, tryt, radiowęgiel

### ABSTRACT

Isotope investigations of water inflow to the Mina crosswise (W IV-27) located at the level IV of the „Wieliczka” salt mine started in October 1991. They were conducted regularly until October 2007, when the leak was stopped completely. Routine measurements included analyses of oxygen and hydrogen stable isotope composition of water ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ) and tritium concentration. Three analyses of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$  in total

dissolved inorganic carbon had been performed during the lifetime of the inflow. Initially, stable isotope composition of water indicated presence of water recharged in colder climate when compared to present-day conditions. Over time, this composition shifted towards the values typical for waters of modern infiltration. Over the entire period of observations the isotopic composition of inflowing water revealed significant fluctuations, indicating complexity of hydrogeological conditions in the vicinity of the Mina crosswise. During the period 1991 – 2007, a total of 35 determinations of tritium content had been made. Tritium data were used in numerical modeling of flow conditions using lumped parameter models (FLOWPC code). Detailed considerations of the dynamics of the inflow and the structure of isotope data forced the revision of previous interpretation. Analyses of  $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$  content in the total dissolved inorganic carbon pool were performed in 1992, 1993 and 2004. Activity of  $^{14}\text{C}$  has been increasing over this time period, indicating gradual freshening of the inflow. Stable carbon isotope composition ( $\delta^{13}\text{C}$ ) reflected values typical for carbonate solutions formed with participation of soil  $\text{CO}_2$ , modified by processes of the dead organic matter decomposition. In a paper results of all isotope analyses performed during the existence of inflow to the Mina crosswise are presented and their new interpretation is proposed.

**Keywords:** Mina crosswise, isotope composition of water, tritium, radiocarbon

## WSTĘP

Poprzeczni Mina usytuowana jest w północnej części wielickiego złoża solnego, na IV poziomie Kopalni Soli „Wieliczka”, ok. 160 m p.p.t. Początek jej drażenia przypada na okres ok. 1815 roku. Ostatni fragment poprzeczni wykonano ok. 1912 roku. W trakcie tych prac wykonywany chodnik przebił izolującą warstwę iłowo-gipsową i wszedł na dystansie ok. 20 m w wodonośne warstwy piaskowców chodenickich (Garlicki, Wilk, 1993). Pierwsze informacje o wypływie wody w poprzeczni pochodzą z roku 1935. Natężenie wypływu oscylowało w zakresie 1-2  $\text{dm}^3/\text{min}$ . Brak danych z późniejszego okresu spowodowany jest zawaleniem stropu poprzeczni oraz wypełnieniem żużlem komory Dunajewskiego, przez którą przechodzi poprzeczni. W latach 80-tych ubiegłego wieku wyciek rejestrowano na poziomie V kopalni, do którego woda przepływała z poziomu IV w sposób niekontrolowany, ługując po drodze złożo solne (Garlicki, Wilk, 1993). W roku 1991 przystąpiono do prac zmierzających do zabezpieczenia poprzeczni, ujęcia wycieku i włączenia go do sieci odwadniania kopalni. W październiku tego samego roku wykonano pierwsze analizy składu izotopowego i stężenia trytu w wodzie. W trakcie prac, w kwietniu 1992 roku nastąpił dramatyczny wzrost wypływu, do wielkości rzędu 200-300  $\text{dm}^3/\text{min}$ . W następnych dwóch latach prowadzono intensywnie

prace zmierzające do zmniejszenia i ujęcia wypływu. Wykonano tamę w obrębie poprzeczni, a następnie odwiercono na początku 1993 roku, przez tamę, trzy otwory drenażowe: D-1, D-2 oraz D-3, które włączono do systemu drenażu, aż do końcowego okresu funkcjonowania wycieku. Na północnym przedpolu złoża odwiercono szereg otworów: ratunkowych serii „R” oraz otworów badawczych serii „B”, „K” i „G”, które wraz z odwiertami wykonanymi po roku 1966 przyczyniły się do pełniejszego poznania struktury geologicznej północnego przedpola złoża solnego. W okresie tym występowały znaczne fluktuacje dopływu wody, które w kulminacyjnych okresach, we wrześniu i październiku 1992 r. osiągnęły wielkość 20 000  $\text{dm}^3/\text{min}$ , oraz 5000  $\text{dm}^3/\text{min}$ . w kwietniu 1993 r. i sierpniu 1994 r. Odtąd, aż do chwili całkowitego zamknięcia wycieku w październiku 2007 roku wielkość dopływu była zmienna, ale nie przekraczała 200  $\text{dm}^3/\text{min}$ . W wyniku prowadzonych po zamknięciu dopływu badań i obserwacji nie stwierdzono wzrostu wielkości dopływu i zasolenia innych wycieków kopalnianych zasilanych, tak jak dopływ do poprzeczni Mina, z warstw chodenickich. Fakt ten potwierdza tezę, że w warstwach chodenickich istnieje znaczna liczba podsystemów wodnych, które mimo przypuszczalnie istniejącej łączności hydraulicznej są wyraźnie odseparowane od siebie (d’Obyrn, Brudnik, 2011). W ciągu całego tego okresu wykonywane były badania izotopowe wody. Zastosowanie technik izotopowych umożliwiło pozyskanie wiedzy nieosiągalnej innymi metodami, m.in. odnośnie pochodzenia wody, dynamiki zmienności rodzajów wód dopływających do poprzeczni i ich wieku. Prezentowana praca zawiera zestawienie wszystkich wyników badań izotopowych przeprowadzonych dla wycieku z poprzeczni Mina wraz z ich interpretacją.

## ZARYS WARUNKÓW HYDROGEOLOGICZNYCH W OBSZARZE BADAŃ

Szkic przekroju geologicznego północnego brzegu złoża solnego Wieliczki i jego bezpośredniego przedpola przedstawiono na ryc. 1. Lewa część rysunku przedstawia strukturę złoża solnego wraz z najważniejszymi w tej części elementami infrastruktury kopalni. Widoczna jest lokalizacja poprzeczni Mina, tamy wodnej, oraz trzech otworów drenażowych: D-1, D-2 i D-3. Złożo solne oddzielone jest od warstw chodenickich na północy i od czwartorzędowego nadkładu w stropie utworami otuliny (czapy) iłowo-gipsowej. Otulina wykształcona jest w postaci iłowca marglistego z licznymi, nierównomiernie rozłożonymi w górotworze skupieniami gipsu włóknistego i alabastrowego, iłowca laminowanego gipsem oraz egzotyków skał fliszu karpackiego. W otulinie stwierdzono soczewki warstw skawińskich, a także uwiecznione w iłach bloki i kry piaskowców warstw chodenickich. Ponadto w obrębie otuliny występują liczne rozluźnienia i spękania. Otulina iłowo-gipsowa stanowi barierę dla wód podziemnych zalegających pod złożem warstw skawińskich i nadległymi

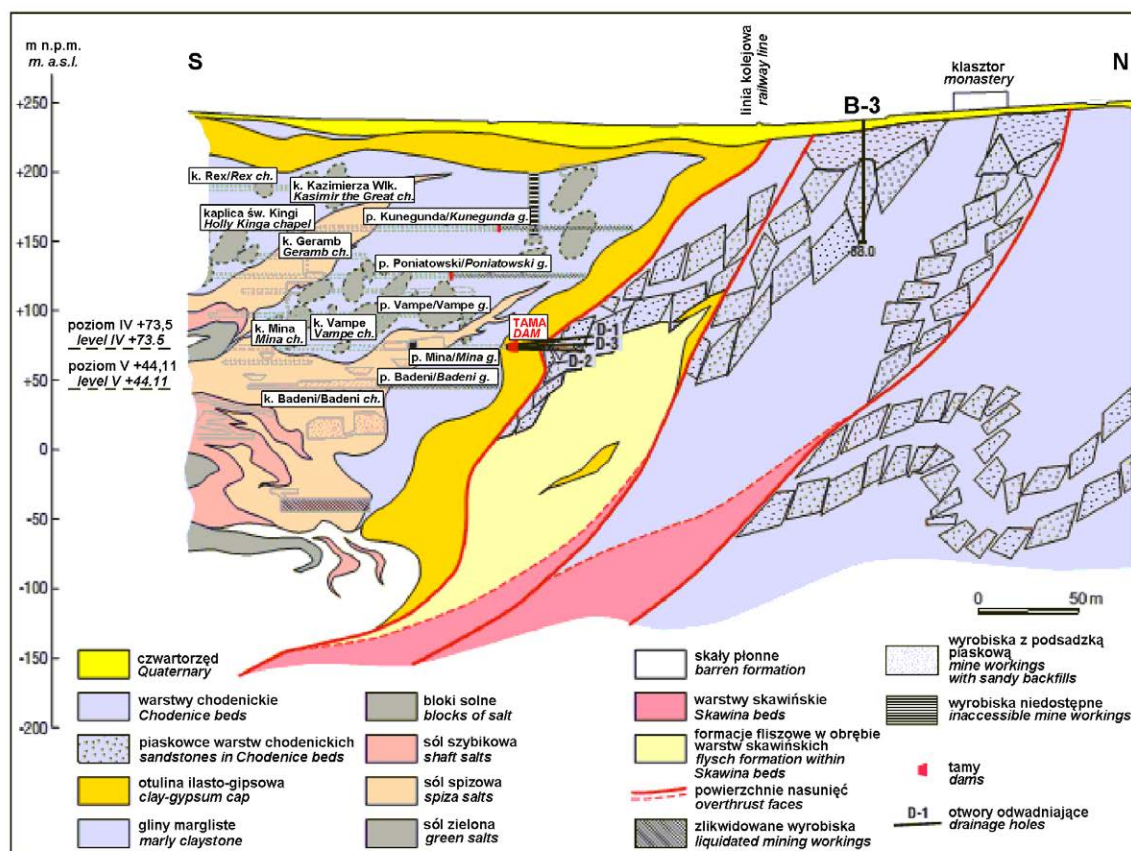
utworami czwartorzędowymi, oraz wód zalegających w północnej strefie warstw chodenickich. Na północ od poprzeczni Mina warstwy chodenickie zostały wykształcone w postaci warstw piaskowców, przewarstwionych iłowcami. Według danych z wiercenia otworów drenażowych D-1, D-2 i D-3 oraz otworów badawczych z powierzchni serii „R” oraz „B”, piaskowce chodenickie zalegające na przedpolu poprzeczni Mina są drobnoziarniste, o lepszemu ilasto-siarczanowo-węglanowym, miejscami słabo spojone, ze skupieniami węglanej szezki roślinnej oraz wkładkami iłowców i mułowców. Warstwy piaskowców i iłowców zapadają tu na południe, pod kątem zbliżonym do kąta zapadania powierzchni granicznej złoża solnego. Są one silnie zaburzone, popękane i porozbijane, tworząc rumosz lub bloki przemieszczone względem siebie. Zarejestrowane w otworach wiertniczych przesunięcia bloków mieszczą się w granicach 5 – 10 m, a niekiedy dochodzą do 45 m. Ponadto niektóre bloki w wyniku zaburzeń zostały wbite w utwory otuliny gipsowo – iłowej lub występują na jej bezpośrednim kontakcie. Niezależnie od dużych przemieszczeń bloków, w obrębie strefy przygranicznej stwierdzono podwojenie tektoniczne warstw piaskowca oraz spękania o zróżnicowanej intensywności.

Warstwy piaskowców chodenickich mają swoje wychodnie pod piaszczystym nadkładem czwartorzędowym w rejo-

nie na południe od klasztoru o.o. Franciszkanów-Reformatorów. W strefie pod wychodniami, do głębokości około 50 m piaskowce chodenickie są zwietrzałe, tworząc zwietrzelinę piaskowcową.

Na północ od warstw chodenickich (poza ryc.1) występują warstwy grabowieckie, które w rejonie Wieliczki są reprezentowane przez piaski zbiornika GZWP-451 Piaski Boguckie. Ten czwartorzędowy zbiornik charakteryzuje się wysoką przewodnością, rzędu  $10^{-5}$  m/s, stanowiąc źródło zasilania dla strefy warstw chodenickich. Zarówno w przeszłości jak i obecnie jest on przedmiotem intensywnych badań pod kątem chemicznym i izotopowym. Niektóre wyniki tych badań zostały wykorzystane w dalszej części pracy. W głębszych partiach spotykamy wody o utrudnionej i powolnej wymianie. Występują one w obrębie warstw chodenickich, otuliny iłowo-gipsowej oraz w warstwach skawińskich (Garlicki, Wilk, 1993).

Wyżej opisane utwory warstw chodenickich i otuliny gipsowo-iłowej, na które składają się łupki ilaste i margliste, iłowce, mułowce i margle, oraz na ogół słabozwięzłe piaskowce, przeważnie drobnoziarniste, charakteryzują się w zdecydowanej większości słabą przepuszczalnością międzyziarnową (Nałęcki 1995). Znacznie większą przepuszczalnością charakteryzuje się górotwór jako całość, ze względu na



Ryc. 1. Przekrój geologiczny północnej części złoża soli w Wieliczce (wg Brudnik, Szybist, 1995, w Garlicki i in., 1996 – zmodyfikowany).

Objaśnienia skrótów: k. – komora, p. – poprzecznia.

Fig. 1. Geological cross-section of northern part of the Wieliczka salt bed (after Brudnik, Szybist 1995, in Garlicki et al., 1996 – modified).

Explanation of shortcuts: ch. – chamber; g. – gallery.

liczne rozwarte lub wypełnione luźnym materiałem spękania i kawerny. Potwierdzeniem tego są znaczne różnice między wynikami polowych badań współczynnika filtracji na podstawie pompowań badawczych i zcerpywań o wielometrowych zasięgach oddziaływania, uwzględniających w badanym masywie obecność szczelin i spękań, a wynikami badań laboratoryjnych dotyczących wyłącznie małych, niespękanych próbek skał. Na pobranych próbkach rdzenia z otworu R-II z głębokości 160 i 163 m. p.p.t. i z głębokości 167 m. p.p.t. pracownicy Instytutu Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie wykonali w 1992 r. badania własności hydrogeologicznych przestrzeni porowej piaskowców chodnickich (Brudnik i in., 2010). Pod względem litologicznym próbki poddane badaniom są piaskowcami drobnoziarnistymi. Porowatość otwarta przebadanych próbek piaskowców jest niewielka. Współczynniki porowatości otwartej mieszczą się w przedziale od 0,0071 do 0,0654, a ich średnia arytmetyczna wynosi 0,037. Również odsączalność tych skał jest bardzo mała. Współczynniki odsączalności zawierają się w przedziale od 0,00039 do 0,00231, wynosząc średnio 0,00657. Stopień odsączalności mieści się w przedziale od 0,034 do 0,38, a jego średnia wartość jest równa 0,13. Zbadane piaskowce są słabo przepuszczalne. Współczynniki filtracji tych skał zawierają się w przedziale od  $2,9 \times 10^{-10}$  do  $1,33 \times 10^{-7}$  m/s. Średnia geometryczna wartość współczynnika filtracji piaskowców mioceńskich wynosi  $3,84 \times 10^{-9}$  m/s (Motyka, Borczak, 1992).

Górotwór szczelinowaty, w którym występują warstwy słabozwężonych piaskowców o lepszemu ilasto-siarczanowo-węglanowym, stanowi dogodny warunki do rozwinięcia się w nim zjawisk krasowych. W opisanych warunkach przepływy wód podziemnych mają tu charakter wybitnie szczelinowy. Lokalnie, w rozwartych szczelinach mających połączenie hydrauliczne z wyrobiskami górniczymi prędkości przepływu mogą osiągać duże wartości, powodujące sufozyczne poszerzenie dróg przepływu i wynoszenie rozmytego materiału do wyrobisk (Garlicki i in., 1996).

Poziomy stabilizacji ciśnień hydrostatycznych w obrębie poszczególnych, głębiej zalegających poziomów wodonośnych są wyraźnie zróżnicowane: od samowypływów na powierzchnię terenu i stabilizacji zwierciadła wody na poziomie kilku metrów powyżej powierzchni aż do kilkudziesięciu metrów poniżej powierzchni terenu. Świadczy to o wyraźnej oddzielności niektórych z tych poziomów, ich ograniczonym rozprzestrzenieniu i braku, lub ograniczonych kontaktach hydraulicznych z innymi poziomami oraz z powierzchnią terenu.

Otulina gipsowo-iłowa zbudowana jest głównie z utworów ilastych i ewaporatów siarczanowych. Nieliczne, cienkie wkładki piaskowcowe nie mają tu istotnego znaczenia. Otulina ta stanowiła pierwotnie skuteczną izolację między złożem a otaczającymi je utworami wodonośnymi. W wyniku liczy-

nych robót górniczych prowadzonych w pobliżu północnej granicy złoża otulina ta uległa spękaniu, tracąc swą pierwotną szczelność. Przepływy wody przez otulinę, związane z wyciekami obserwowanymi w wyrobiskach górniczych przyczyniły się do rozwinięcia również w jej obrębie procesów sufozycznych i krasowych, powiększając stopień nieszczelności strefy przygranicznej złoża.

## METODY BADAŃ

Wszystkie badania izotopowe wykonane zostały w laboratoriach: początkowo – Międzyresortowego Instytutu Fizyki i Techniki Jądrowej, później – Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej a następnie – Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Skład izotopowy tlenu w wodzie ( $\delta^{18}\text{O}$ ) mierzony jest w oparciu o skład gazowego dwutlenku węgla, wyekwilibrowanego izotopowo z badaną wodą w kontrolowanej temperaturze  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Wyrażany jest przy pomocy wielkości  $\delta$ , definiowanej jako:

$$\delta^{18}\text{O} = \left( \frac{{}^{18}\text{R}_{pr} - {}^{18}\text{R}_{st}}{{}^{18}\text{R}_{st}} \right) \cdot 1000 \quad (\text{‰}) \quad (1)$$

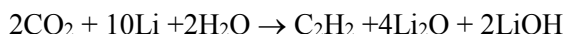
W równaniu powyższym  ${}^{18}\text{R}$  oznacza stosunek izotopów  ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ . Indeksy „pr” i „st” odnoszą się odpowiednio do badanej próby oraz standardu. Oznacza to, że wielkość  $\delta$  jest względnym odchyleniem składu izotopowego badanej próby od składu wzorca, wyrażonym w promilach.

Skład izotopowy wodoru ( $\delta^2\text{H}$ ) określane jest w oparciu o bezpośredni pomiar gazowego wodoru produkowanego w reakcji redukcji wody na metalicznym cynku w temperaturze  $550^\circ\text{C}$ . Skład ten wyraża się wzorem analogicznym do (1). Pomiar składu izotopowego tlenu i wodoru wykonywane są techniką spektrometrii mas względem międzynarodowo akceptowanego wzorca VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), dla którego arbitralnie przyjmuje się  $\delta^{18}\text{O} = \delta^2\text{H} = 0 \text{ ‰}$ . Niepewność pojedynczego pomiaru wynosi  $\pm 0,1 \text{ ‰}$  i  $\pm 1 \text{ ‰}$ , odpowiednio dla  $\delta^{18}\text{O}$  oraz  $\delta^2\text{H}$ .

Stężenie trytu w wodzie określane jest w oparciu o pomiar metodą ciekłych scyntylatorów. Próby uprzednio poddawane są destylacji i wzbogaceniu elektrolitycznemu. Stężenie trytu wyrażane jest w jednostkach trytowych T.U. (tritium unit). Jedna jednostka trytowa odpowiada stężeniu na poziomie jednego atomu trytu  ${}^3\text{H}$  na  $10^{18}$  atomów wodoru  ${}^1\text{H}$  i odpowiada aktywności właściwej równej  $0,119 \text{ Bq/kg}$  wody.

W analizie izotopowej rozpuszczonych węglanów pochodzenia nieorganicznego (TDIC – total dissolved inorganic carbon) próbę wody zakwasza się przy użyciu HCl. Dwutlenek węgla jest usuwany z wody w strumieniu gazowego helu i magazynowany kriogenicznie. Niewielka porcja uzyskanego  $\text{CO}_2$  jest przeznaczana do pomiaru zawartości węgla  ${}^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ ) z wykorzystaniem spektrometrii mas. Pozostała część gazu jest przeprowadzana do postaci acetyleny poprzez re-

akcję z metalicznym litem w obecności wody wg. ogólnego schematu:



Powstały w reakcji acetylen jest konwertowany do benzenu przy zastosowaniu katalizatora KC-Perlkator D1. Aktywność radiowęgla określa się poprzez pomiar uzyskanej próbki benzenu metodą ciekłych scyntylatorów i wyraża w jednostkach pMC (per cent of Modern Carbon). W zastosowaniach hydrologicznych i hydrogeologicznych zwykle przyjmuje się, że aktywność początkowa  $^{14}\text{C}$  wynosiła 100 pMC. Odpowiada ona aktywności radiowęgla w „czystszej” atmosferze, niezaburzonej działalnością człowieka.

### WYNIKI BADAŃ I ICH INTERPRETACJA

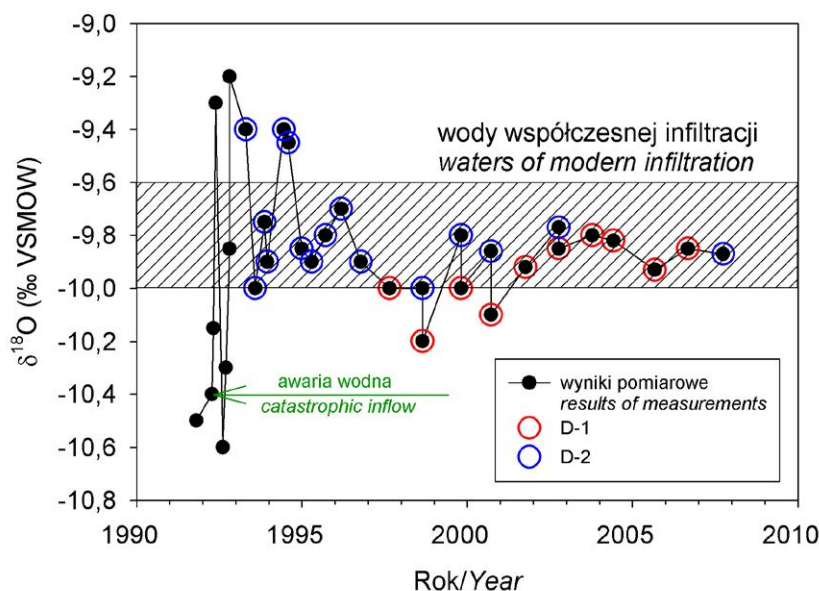
Badania izotopowe wody z wycieku w poprzeczni Mina zapoczątkowano w październiku 1991 roku, z chwilą podjęcia decyzji o ujęciu tego wycieku i włączenia go w system odwadniania kopalni. Wszystkie rezultaty analiz składu izotopowego wody, stężenia trytu, składu izotopów trwałych węgla oraz aktywności radiowęgla w badanych próbach, uzyskane do momentu definitywnego zamknięcia wypływu w 2007 roku, zestawiono w tabeli 1.

### SKŁAD IZOTOPOWY WODY

Wyniki badań składu izotopowego tlenu w wodzie dopływającej do poprzeczni Mina zilustrowano na ryc. 2 wraz z obszarem reprezentującym wody współczesnej infiltracji w rejonie zbiornika GZWP-451. Skład izotopowy wód podziemnych w pierwszym przybliżeniu sterowany jest warunka-

mi klimatycznymi panującymi w strefie zasilania, przy czym istotnym czynnikiem jest temperatura. Wraz ze wzrostem temperatury skład ten ulega przesunięciu w kierunku bardziej dodatnich wartości. Przed awarią, w roku 1991 skład izotopowy tlenu wskazywał na dopływ wody zasilanej w warunkach klimatu chłodniejszego od panującego obecnie, pozbawionej trytu (ryc. 2). Woda o tych parametrach izotopowych pojawiała się w wycieku do września 1992 roku. W opracowaniach nazwano ją „wodą glacialną”, odnosząc ją do schyłku ostatniego zlodowacenia. Pogląd taki wydawał się uzasadniony wynikami analiz innych wycieków w obrębie kopalni (Zuber, Duliński, 2004).

Przy podobnym składzie izotopów trwałych, niskie aktywności radiowęgla, wskazujące na znaczny wiek wód, rejestrowano w wypływach wody w kopalni Wieliczka pod komorą Z-32 oraz w komorze F-2 (Fornalska 2). Taka interpretacja budzi wątpliwości, ponieważ typowe wody zasilane u schyłku ostatniego zlodowacenia w rejonie Krakowa mają znacząco niższe składy izotopowe (Różański, Zuber, 2000). Wnioskowanie to, oparte na analizie radiowęgla również rodzi pewne zastrzeżenia. Wyniki badań i obliczeń teoretycznych wykonanych dla wód zbiornika GZWP-451 sugerują, że rozkład martwej materii organicznej może w istotny sposób modyfikować stosunki izotopowe w rezerwarze węgla, zwiększając pozornie wiek radiowęglowy (Dulinski i in., 2013). W przeszłości, w obrębie kopalni wykonano dwie analizy składu izotopowego węgla organicznego. W wycieku w komorze F-2 wartość  $\delta^{13}\text{C}$  wynosiła  $-25,0\text{‰}$ , przy aktywności  $^{14}\text{C}$  na poziomie  $3,4 \pm 2,9$  pMC. Analogiczne wielkości dla wycieku w komorze Z-32 przyjmowały wartości  $\delta^{13}\text{C} =$



**Ryc. 2.** Zmienność czasowa składu izotopowego tlenu w wodzie dopływającej do poprzeczni Mina. Zakres składów wód współczesnej infiltracji wyznaczono w oparciu o analizy wód podziemnych zawierających tryt, z rejonu zbiornika GZWP-451. D-1 i D-2 oznaczają próby pobrane z odpowiednich otworów drenazowych.

**Fig. 2.** Evolution of oxygen isotope composition of water inflow to the Mina crosswise. Range of  $d^{18}\text{O}$  values representing waters of modern infiltration has been defined on the basis of groundwaters of GZWP-451 aquifer containing tritium in measurable amounts. Samples D-1 and D-2 represent water samples collected from drainage boreholes.

**Tabela 1.** Zestawienie rezultatów analiz izotopowych wody z wycieku w poprzeczni Mina**Table 1.** Results of isotope analyses of water inflow to the Mina crosswise.

Miejsce wpływu <i>Location of discharge</i>	Wypływ <i>Discharge</i> [dm <sup>3</sup> /min.]	Data poboru <i>Sampling date</i>	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ VSMOW)	$\delta^2\text{H}$ (‰ VSMOW)	Stężenie trytu (T.U.) <i>Tritium content</i> (T.U.)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ VPDB)/ A <sup>14</sup> C (pMC)
Spąg poprzeczni <i>Crosswise floor</i>	4,0	23.10.91	-10,50	-78,0	0,0 ± 1,0	n.m.
Spąg poprzeczni <i>Crosswise floor</i>	200	14.04.92	-10,40	-76,5	0,2 ± 0,2	n.m.
Okno w tymczasowej tamie T1 <i>Window in provisional dam T1</i>	220	28.04.92	-10,15	-72,0	0,1 ± 0,3	n.m.
Tymczasowy przytamek w poprzeczni <i>Provisional dam</i>	pulsacje wypływu: 0,0-300	22.05.92	-9,30	-66,0	0,5 ± 0,5	-15,0±0,2/9,5±1,0
Rura odpływowa Ø219mm <i>Discharge pipe Ø219mm</i>	0,5	11.08.92	-10,60	-74,0	0,1 ± 1,0	n.m.
Kawerna w stropie poprzeczni <i>Cavity in crosswise roof</i>	pulsacje wypływu: 0,0-5000	13.09.92	-10,30	-72,0	0,4 ± 1,0	n.m.
Kawerna w stropie poprzeczni <i>Cavity in crosswise roof</i>	ok. 5000	23.10.92	-9,85	-68,5	1,1 ± 1,0	n.m.
Kawerna w stropie poprzeczni <i>Cavity in crosswise roof</i>	pulsacje wypływu: 0,0-6000	25.10.92	-9,20	-67,0	0,7 ± 1,0	n.m.
D-2	2000	23.04.93	-9,40	-65,5	2,1 ± 0,5	
D-2	150,0	04.08.93	-10,00	-70,5	0,5 ± 0,5	-15,3±0,2/18,0±1,0
D-2	150,0	16.11.93	-9,75	-71,0	0,4 ± 0,5	n.m.
D-2	150,0	15.12.93	-9,90	-71,0	0,5 ± 0,5	n.m.
D-2	150,0	17.05.94	-9,40	-69,0	1,0 ± 0,5	n.m.
D-2	pulsacje wypływu: 1500-5000	06.08.94	-9,45	-68,0	7,1 ± 0,5	n.m.
D-2	150,0	30.12.94	-9,85	-70,0	1,1 ± 0,5	n.m.
D-2	150,0	20.04.95	-9,90	-71,5	1,2 ± 0,5	n.m.
D-2	135,0	20.09.95	-9,80	-69,5	2,1 ± 0,5	n.m.
D-2	135,0	11.03.96	-9,70	-68,0	2,6 ± 0,5	n.m.
D-2	130,0	15.10.96	-9,90	-69,0	3,2 ± 0,5	n.m.
D-1	150,0	28.08.97	-10,00	-70,5	3,8 ± 0,5	n.m.
D-2	1,5	27.08.98	-10,00	-69,3	4,8 ± 0,5	n.m.
D-1	180,0	27.08.98	-10,20	-72,4	1,1 ± 0,5	n.m.
D-2	7,5	26.10.99	-9,80	-69,9	5,6 ± 0,3	n.m.
D-1	20,0	26.10.99	-10,00	-73,0	3,4 ± 0,3	n.m.
D-2	1,3	22.09.00	-9,86	-69,0	6,3 ± 0,3	n.m.
D-1	150,0	22.09.00	-10,10	-70,7	4,3 ± 0,3	n.m.
D-1	120,0	08.10.01	-9,92	-70,3	6,8 ± 0,6	n.m.
D-2	30,0	09.10.02	-9,77	-69,0	5,9 ± 0,5	n.m.
D-1	90,0	09.10.02	-9,85	-69,7	5,9 ± 0,5	n.m.
D-1	120,0	16.10.03	-9,80	-70,3	7,0 ± 0,4	n.m.
D-1	130,0	04.06.04	-9,82	-66,5	7,9 ± 0,5	-13,8±0,2/36,0±1,0
D-1	120,0	30.09.05	-9,93	-67,9	7,1 ± 0,5	n.m.
D-1	150,0	22.09.06	-9,85	-69,4	7,9 ± 0,5	n.m.
D-2	19,0	1.10.07	-9,87	-69,9	5,7 ± 0,5	n.m.
D-3	0,5	1.10.07	-9,86	-68,4	9,5 ± 0,6	n.m.

n.m. – nie mierzono

**Tabela 2.** Skład izotopowy i stężenie trytu w wodach z otworów usytuowanych na północnym przedpolu poprzeczni Mina.  
**Table 2.** Stable isotope composition and tritium content in waters from boreholes located to the north of the Mina crosswise.

Nazwa ujęcia <i>Sampling site</i>	Data poboru <i>Sampling date</i>	$d^{18}O$ (‰ VSMOW)	$d^2H$ (‰ VSMOW)	Stężenie trytu <i>Tritium content</i> (T.U.)
Otwór R-1, gł. 175 m <i>Borehole R-1, depth 175 m b.s.l.</i>	22.11.92	-10,4	-75	0,1±0,5
Otw. B-4, gł. 180 m <i>Borehole B-4, depth 180 m b.s.l.</i>	21.12.92	-11,5	-78	0,0±0,5
Otw. B-4, gł. 15 m <i>Borehole B-4, depth 15 m b.s.l.</i>	27.05.93	-9,85	-70	17,8±0,9
Otw. K-2, gł. 6,5 m <i>Borehole K-2, depth 6,5 m b.s.l.</i>	27.05.93	-9,85	-70	15,1±0,8
Otw. B-3, gł. 88 m <i>Borehole B-3, depth 88 m b.s.l.</i>	20.10.2009	-9,82	-70,8	7,8 ± 0,6
	19.10.2010	-9,38	-67,2	4,5 ± 0,5
	20.09.2011	-9,67	-68,2	8,6 ± 0,6
	24.05.2012	-9,67	-72,2	7,4 ± 0,5
	18.04.2013	-9,83	-68,9	7,9 ± 0,5
	6.06.2014	-9,72	-71,0	9,0 ± 0,6
	29.05.2015	-9,64	-67,4	9,1 ± 0,6
	16.05.2016	-9,81	-67,9	8,1 ± 0,5
	B-3 średnie: <i>B-3 average:</i>		-9,70±0,06	-69,4±0,8

Uwaga: próby z otworu B-3 pobrano w latach 2009-2016, przy poziomie zwierciadła wody systematycznie wznoszącym się od 5,7 m p.p.t. (2009) do 0,0 m p.p.t. (2016)

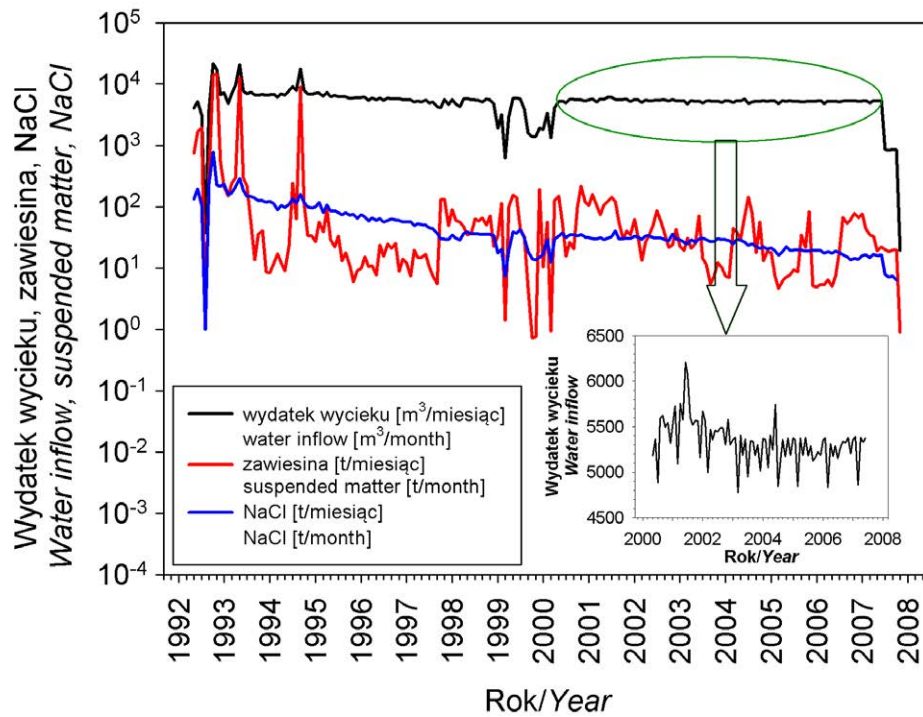
Remark: water in borehole B-3 was sampled between 2009 and 2016 during systematic increase of the water table level from 5,7 m b.s.l. (2009) to 0,0 m b.s.l. (2016)

-24,7‰ oraz  $^{14}C = 11,8 \pm 2,9$  pMC (Geyer et al., 1993). Wyniki te potwierdzają znaczny wiek materii organicznej i jej rolę w rozcieńczaniu rezerwuaru rozpuszczonego radiowęglu. Trudno jest jednoznacznie określić wiek wody, która 14 kwietnia 1992 roku wdarła się do poprzeczni Mina. Mogła to być woda ze znaczącym udziałem wody ze schyłku ostatniego zlodowacenia, ale również woda zasilana w jakimś chłodniejszym okresie holocenu. Nie ulega jednak wątpliwości, że w tym czasie w sąsiedztwie poprzeczni przebywała woda stagnująca w warstwach chodenickich, o zróżnicowanych z głębokością parametrach izotopowych.

W tabeli 2 zestawiono wyniki pomiarów izotopowych wykonanych dla wód z otworów znajdujących się na północnym przedpolu poprzeczni Mina, bezpośrednio w jej sąsiedztwie. Lokalizacja otworów została podana w publikacjach Garlickiego i in. (1996) oraz d'Obyrna i in. (1995). Zarówno skład izotopowy jak i stężenie trytu wykazują wyraźną stratyfikację pionową. Wody płytkie (otwór B-4 w obrębie otworów czwartorzędowych oraz K-2) charakteryzują się składem izotopowym typowym dla wód współczesnych oraz stężeniem trytu zgodnym z wartościami wynikającymi z funkcji wejścia tego izotopu w tamtym okresie. Pod nimi znajdują się wody o podobnym składzie izotopowym i niższym, ale wciąż wysokim stężeniu trytu. Zostały one nawiercone otworem B-3 o całkowitej głębokości 88 m, oraz przedziale zafiltrowania 63,0-73,5 m.

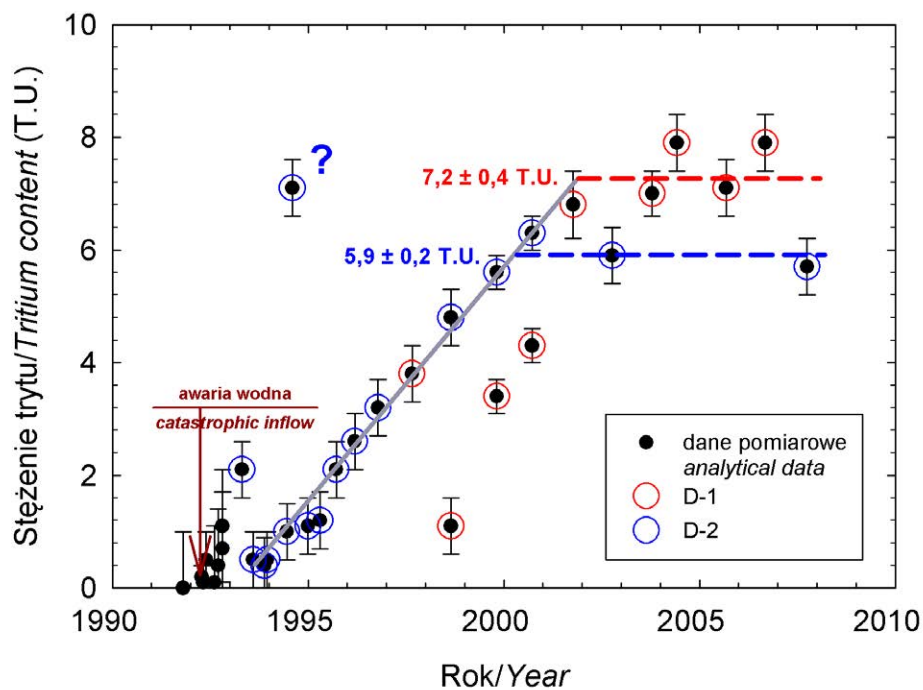
Na większych głębokościach występują wody starsze, pozbawione trytu, o składach izotopowych sugerujących zasilanie w warunkach wyraźnie chłodniejszego klimatu (odwiert B-4 w dolnej strefie), lub domieszkę tego typu wód (studnia R-1).

W początkowym okresie po awarii w zasadzie wszystkie parametry wycieku gwałtownie fluktuowały. Prawdopodobnie stanowiło to odzwierciedlenie przynajmniej dwóch systemów przepływu wody, udowodnionych badaniami znacznikowymi na przedpolu poprzeczni Mina (d'Obyrn i in., 1995), oraz zmiennością dróg jej dopływu. W tym stadium awarii obserwowano bardzo wysokie stężenia zawiesiny a nawet rumoszu skalnego, których wymywanie musiało prowadzić do otwierania jednych i częściowego zamykania innych dróg przepływu wody w obrębie warstw chodenickich. Na ryc. 3 przedstawiono skumulowane, miesięczne wartości wydatku dopływu, zawartości zawiesiny oraz stężenia NaCl w wodzie dopływającej do poprzeczni Mina. Prezentowane wykresy ilustrują gwałtowność procesów zachodzących w początkowej fazie awarii oraz stopień skorelowania zawartości zawiesiny i NaCl z wydatkiem dopływu. W późniejszym okresie zarówno wydatek wody jak i stężenie zawiesiny i NaCl wykazują stałą, choć niewielką tendencję spadkową z fluktuacjami o wyraźnie mniejszej amplitudzie. Na początku awarii wartości  $\delta^{18}O$  (ryc. 2) również zmieniły się gwałtownie sta-



Ryc. 3. Wahania wydatku dopływu, stężenia zawiesiny oraz NaCl w dopływie do poprzeczni Mina.

Fig. 3. Fluctuations of water discharge, concentration of suspended matter and dissolved NaCl in the water inflow to the Mina crosswise.



Ryc. 4. Wyniki pomiarów stężenia trytu z wycieku w poprzeczni Mina. Na rycinie zaznaczono wartości średnie w końcowych latach pracy odwiertów drenazowych D-1 i D-2.

Fig. 4. Temporal changes of tritium content in water inflow to the Mina crosswise. Mean values are shown for the final stages of D-1 and D-2 drainage boreholes operation.



nowiąc dowód złożonego charakteru dopływu wód różnego pochodzenia do poprzeczni. Skład izotopowy wody pobranej 22 maja 1992 roku charakteryzował się wartościami  $\delta^{18}\text{O} = -9,3\text{‰}$  oraz  $\delta^2\text{H} = -66\text{‰}$ . Jeśli uwzględnić fakt, że woda ta mogła przed infiltracją ulec nieznacznemu odparowaniu, podany skład lokuje ją w górnej strefie wód współczesnej infiltracji (wód holocenijskich?). Pozostaje to w jaskrawej sprzeczności z obserwowanym poziomem radiowęglu sugerując, że „automatyczne” zaliczanie wód z niską aktywnością  $^{14}\text{C}$  do kategorii wód glacialnych jest błędne. Począwszy od 1995 roku obserwowany skład izotopowy wody z poprzeczni Mina mieścił się w zasadzie w zakresie typowym dla wód współczesnej infiltracji.

### STĘŻENIE TRYTU

Wyniki wszystkich pomiarów stężenia trytu wykonanych w obrębie poprzeczni Mina zestawiono w tabeli 1 oraz zilustrowano na ryc. 4, na której oprócz punktu reprezentującego próbę sprzed awarii (z 1991 roku) wyodrębniono trzy grupy danych: z początkowego okresu po awarii, oraz wyniki dotyczące prób pobieranych z otworów drenażowych D-1 i D-2 w późniejszym okresie czasu.

Przed awarią, w roku 1991, do poprzeczni Mina dopływała woda pozbawiona trytu co oznacza, że była ona zasilana w całości przed 1952 rokiem. Jak wspomniano wcześniej, jej skład izotopowy sugeruje albo domieszkę wód glacialnych, albo zasilanie w chłodniejszym okresie holocenu. W tych warunkach musiał w obrębie warstw chodenickich istnieć gradient stężenia trytu ku powierzchni. Z chwilą awarii uruchomiony został przepływ pionowy stagnującego słupa wody. Jego efektem było stosunkowo szybkie wyczerpanie wody o niskim składzie izotopowym z bezpośredniego sąsiedztwa poprzeczni, oraz narastające w czasie stężenie trytu. Obserwowany trend czasowy zmian stężenia trytu stał się podstawą do próby matematycznego opisu przepływu wody w oparciu o modele komorowe przepływu znaczników (Małoszewski, Zuber, 1996). Wyniki obliczeń modelowych można znaleźć np. w pracach Zuber (2007) czy Dulińskiego i in. (2014). W obydwóch przypadkach do modelowania użyto wszystkich dostępnych w danej chwili danych pomiarowych. Obliczenia wskazywały, że najlepsze dopasowanie uzyskuje się dla modelu dyspersyjnego przepływu (DM) o następujących parametrach: udział wody starszej, beztrytowej  $\beta = 0,8 \div 0,9$ ; tzw. parametr dyspersyjny  $P_D = 0,008 \div 0,01$ ; średni wiek składowej trytowej: 42-46 lat. Dokładny wgląd w strukturę danych i okoliczności w jakich zostały pobrane próby do analiz nakazuje jednak dużą ostrożność w ocenie wiarygodności wyników obliczeniowych i ich zgodności z realiami zarówno w okresie awarii jak i w latach następnych.

Jednym z podstawowych założeń teorii modeli komorowych jest istnienie przepływu ustalonego. Jak pokazują dane

z tabeli 1, w całym okresie funkcjonowania wycieku po roku 1991 założenie to nie było spełnione. Potwierdzają to także dane zawarte na ryc. 3. Nawet w okresach względnej stabilizacji wydajności wycieku w poprzeczni Mina eksperymenty znacznikowe dowiodły dużej zmienności warunków przepływu wody w górotworze (d'Obyrn i in., 1995). Dodatkowo z ryc. 4 wynika, że dopływy do rur drenażowych D-1 i D-2 różniły się stężeniem trytu w czasie. Fakty te sugerują konieczność modyfikacji oceny znaczenia zmienności stężenia trytu jako narzędzia służącego określeniu wieku wody dopływającej do poprzeczni.

Stężenie trytu w dopływie do rury drenażowej D-2 zaczęło narastać praktycznie liniowo od roku 1993, by w 2000 roku i latach następnych ustabilizować się na średnim poziomie ok. 6 T.U. Okres narastania stężenia tego izotopu trwał w przybliżeniu 7 lat. Podobny okres czasu był potrzebny na ustabilizowanie się stężenia trytu w dopływie do rury D-1, a jego wartość średnia była zbliżona do obserwowanej w rurze D-2 i wynosiła ok. 7 T.U. Z ryc. 4 wynika dodatkowo, że stężenia w rurze D-1 na poziomie obserwowanym w rurze D-2 występowały z ok. 3 letnim opóźnieniem. Dowodzi to zróżnicowania dróg dopływu wody do rur drenażowych, pomimo ich bliskiego wzajemnego usytuowania. Stabilizacja sygnału trytowego oznacza dopływ wód współczesnych z górnej strefy warstw chodenickich, w których stężenie trytu zostało częściowo zredukowane wskutek skończonego czasu przejścia wody przez strefę nienasyconą. Wyznaczenie tego czasu jest trudne jeśli nie posiada się studni ujmujących poziom zwierciadła wód podziemnych.

Do pewnego stopnia można oszacować długość okresu przebywania wody w strefie nienasyconej, opierając się na danych z dostępnych studni. Dla poprzeczni Mina największe znaczenie mają otwory na jej północnym przedpolu, oraz studnie Kraków S6 i S10 zlokalizowane ok. 2 km na północ od poprzeczni, w obszarze zasilania zbiornika GZWP-451 Piaski Bogucickie. Przedziały zafiltrowania wynoszą 21,2-50 m dla studni S6 oraz 32,8-55,4 m dla studni S-10. Dla wód z tych studni wykonano odpowiednio 4 i 6 pomiarów stężenia trytu. Pomiędzy rokiem 2000 oraz 2012 stężenie trytu w studni S6 zmalało od 15,7 do 7,3 T.U., natomiast w analogicznym okresie czasu w studni S10 zaobserwowano spadek stężenia trytu od 17,2 do 7,0 T.U. Spadki te w ponad 80% wynikają z rozpadu promieniotwórczego trytu, związanego z czasem migracji wody do strefy ujęcia. Końcowe stężenia są porównywalne z obserwowanymi, ustabilizowanymi wartościami w wodzie dopływającej do poprzeczni Mina. Obliczenia numeryczne przeprowadzone w oparciu o dyspersyjny model przepływu pokazały, że wody dopływające do tych studni praktycznie nie zawierają komponenty beztrytowej (starszej) a średni wiek wody wynosi ok. 20 lat. Mniej więcej tyle czasu potrzebuje woda by dotrzeć na średnią głębokość ok. 36-44 m. Jeżeli warunki zasilania są podobne, to wody o podobnym

wieku powinny występować w górnych partiach strefy nasyconej warstw chodenickich.

Otwór B-3 położony jest w strefie zapadliska, jakie powstało na północnym przedpolu poprzeczni Mina po awarii wodnej. Średnie stężenie trytu stwierdzone w tym otworze wynosi 7,8 T.U (8,3 T.U bez uwzględniania wyniku z 2010 roku) i jest nieco wyższe od występującego w studniach S6 i S10. Jest to prawdopodobnie spowodowane szczypaniem wód pierwotnie występujących na jego poziomie i napływem w ich miejsce wód młodszych, z wyższych partii warstw chodenickich. Uwzględniając obserwowany ok. siedmioletni okres wzrostu stężenia trytu i opóźnienie pomiędzy sygnałem w obydwóch otworach drenażowych można wysunąć wniosek, że w końcowym stadium istnienia wycieku do poprzeczni dopływała woda, której średni wiek wyznaczony w oparciu o zawartość trytu wynosił ok. 30 lat.

### RADIOWĘGIEL

W okresie istnienia dopływu do poprzeczni Mina wykonano trzy analizy izotopowe węgla ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) w latach 1992, 1993 i 2004. Ich rezultaty przedstawiono w tabeli 1.

Pierwszego pomiaru aktywności radiowęgla w wycieku z poprzeczni Mina dokonano na próbie pobranej 22 maja 1992 roku, czyli nieco ponad miesiąc po awarii. Uzyskano wartości  $\delta^{13}\text{C} = -15\%$  oraz  $A^{14}\text{C} = 9,5$  pMC, przy zerowym (w ramach niepewności pomiarowej) stężeniu trytu. Dysponując wartościami początkowymi składu izotopowego  $\delta^{13}\text{C}_0$  i aktywności  $A^{14}\text{C}_0$  można na podstawie uzyskanych wyników oszacować wiek radiowęglowy wody, wykorzystując wzór reprezentujący prosty model tłokowy z poprawką Pearsona (Zuber, 2007):

$$t = 8268 \cdot \ln \left( \frac{A^{14}\text{C}_0}{A^{14}\text{C}} \frac{\delta^{13}\text{C}}{\delta^{13}\text{C}_0} \right) \quad (2)$$

W charakterze wartości początkowych wykorzystano dane z zachodniej części obszaru zasilania zbiornika GZWP-451. W obszarze tym średnie wartości wynoszą:  $A^{14}\text{C}_0 = 62,6$  pMC,  $\delta^{13}\text{C}_0 = -14,3\%$  (Kapusta, 2012). Wyznaczony w oparciu o przytoczone wartości wiek badanej próby wody wynosi ok. 16 000 lat i jest niewątpliwie zawyżony biorąc pod uwagę holocenijski skład izotopowy tlenu i wodoru. To zawyżenie wieku, podobnie jak w przypadku innych wycieków, tłumaczono wymianą izotopową z matrycą skalną (Zuber, Duliński, 2004; Zuber, 2007). Interpretacja taka była wygodna zwłaszcza w przypadkach, kiedy w wodach obserwowano znaczne stężenia trytu, przy niskich aktywnościach  $^{14}\text{C}$  (np. w komorze Z-32). Jednak w świetle późniejszych badań i obliczeń takie podejście musi zostać zrewidowane.

Wielkość rezerwuaru rozpuszczonego w wodzie węgla zależy od temperatury, ciśnienia gazowego  $\text{CO}_2$  w glebie, dostępności skał węglanowych oraz stopnia otwartości systemu względem gazowego dwutlenku węgla w trakcie roz-

puszczania węglanów. W rejonie Krakowa, przy średniej temperaturze powietrza równej  $8,6^\circ\text{C}$  oraz ciśnieniu cząstkowym glebowego  $\text{CO}_2$  na poziomie ok. 0,01 atm, stężenie jonów wodorowęglanowych w układach otwartych względem fazy gazowej powinno wynosić ok. 250 mg/dm<sup>3</sup>. Znaczące przekroczenia tej wartości świadczą o istnieniu dodatkowego strumienia dwutlenku węgla. W warunkach układu otwartego wzgl. glebowego  $\text{CO}_2$  o wartości  $\delta^{13}\text{C} = -22\%$  i przy założeniu obecności węglanów pochodzenia morskiego, skład izotopowy całkowitego rozpuszczonego węgla powinien wynosić ok. -13%, a aktywność  $^{14}\text{C}$  ok. 100 pMC. Istniejące od końca 1992 roku dane świadczą, że zawartość jonów wodorowęglanowych w dopływie do poprzeczni Mina wynosiła średnio ok. 700 mg/dm<sup>3</sup> (Garlicki i in., 1996), a więc znacznie przekraczała wartości wynikające z przeciętnych warunków fizykochemicznych. Dodatkowo, wartość  $\delta^{13}\text{C}$  była o 2% niższa od spodziewanej. Na obszarze Wieliczki i okolic jedynym źródłem dodatkowego dwutlenku węgla jest martwa materia organiczna ulegająca rozkładowi wskutek sukcesywnych reakcji z udziałem rozpuszczonego w wodzie tlenu, oraz redukcji azotanów i siarczanów. Produktem tych reakcji jest gazowy dwutlenek węgla, który redukuje stopień nasycenia wód i czyni je agresywnymi względem minerałów węglanowych. Proces ten w naturalny sposób podwyższa stężenie jonów wodorowęglanowych w wodzie, obniża wartość  $\delta^{13}\text{C}$  oraz redukuje aktywność  $^{14}\text{C}$  rozpuszczonego węgla nieorganicznego. Obliczenia przeprowadzone dla wód podziemnych zbiornika GZWP-451 pokazały słuszność takiego modelu koncepcyjnego (Duliński i in., 2013). Wykonano je dla reprezentatywnych stężeń azotanów i siarczanów w tych wodach na poziomie odpowiednio 20 i 180 mg/dm<sup>3</sup>, oraz dla wyjściowego stężenia rozpuszczonego tlenu (11,8 mg/dm<sup>3</sup>), wynikającego z równowagi termodynamicznej z atmosferą. Uzyskane rezultaty wskazują, że przy stężeniu jonów  $\text{HCO}_3^-$  dochodzących do 500 mg/dm<sup>3</sup> możliwe jest osiągnięcie wartości  $\delta^{13}\text{C}$  całkowitego rozpuszczonego węgla nieorganicznego na poziomie -15%. Aktywność  $^{14}\text{C}$  zależy od stopnia równowagi względem  $\text{CaCO}_3$  osiągniętej przed wejściem w strefę nasyconą i wynosi od 17,7 przez 49,4 do 61,5 pMC odpowiednio dla 1, 50 oraz 100% nasycenia względem  $\text{CaCO}_3$  w dolnej partii strefy nienasyconej. Pierwsza z wymienionych aktywności  $^{14}\text{C}$  może reprezentować wg równania (2) okres preborealny, druga i trzecia – odpowiednio wieki ok. 2600 oraz 800 lat. W tej sytuacji holocenijski skład izotopowy tlenu i wodoru jest w pełni uzasadniony. Wnioski te obowiązują przy założeniu parametrów chemicznych w obrębie zbiornika GZWP-451. Jednak w dopływie do poprzeczni Mina średnie stężenie jonów siarczanowych było na poziomie 1,5-3,5 g/dm<sup>3</sup>. Oznacza to zwiększone możliwości utleniania materii organicznej w reakcji z jonami siarczanowymi i dodatkową redukcję aktywności  $^{14}\text{C}$ . W tym świetle niska aktywność radiowęgla przy wysokim stężeniu jonów wodorowęglanowych i niskiej

wartości  $\delta^{13}\text{C}$  w próbce wody pobranej 22 maja 1992 roku nie jest sprzeczna z holoceniowym składem izotopowym tlenku i wodoru. Kolejne pomiary izotopów węgla potwierdzają dopływ do poprzeczni wód coraz młodszych. W końcowej fazie istnienia dopływu w roku 2004, skład izotopowy węgla  $\delta^{13}\text{C} = -12,8\text{‰}$  oraz aktywność  $^{14}\text{C}$  na poziomie 36 pMC, przy stężeniu jonów  $\text{HCO}_3^-$  równym  $530 \text{ mg/dm}^3$ , świadczyły o dopływie wód współczesnych, o parametrach zbliżonych do wód nasyconych względem  $\text{CaCO}_3$  w układzie otwartym, ze stropowych warstw strefy nasyconej. Pozostaje to w zgodzie z wnioskami opartymi na obserwacjach stężenia trytu.

#### PODSUMOWANIE

Badania izotopowe wycieku w poprzeczni Mina, w ciągu całego okresu czasu po awarii wodnej w październiku 1992 roku pozwoliły określić rodzaj i wiek wód, które dopływały do tego chodnika. Tuż po awarii do poprzeczni dopływały głównie wody zawierające w mniejszym lub większym stopniu składową zasilaną w klimacie chłodniejszym od obecnego. W okresie tym obserwowano duże fluktuacje wszystkich parametrów, w tym także izotopowych, przejawiające się okresowym dopływem wód holoceniowych o składzie zbliżonym do wód współczesnych lecz pozbawionych trytu. W późniejszym stadium istnienia wycieku dopływały do niego w coraz większym stopniu wody współczesne. Okres ten charakteryzował się narastającym stężeniem trytu aż do jego stabilizacji począwszy od roku 2000. Taki przebieg ewolucji czasowej stężenia trytu w wycieku jest zgodny z hipotezą o istnieniu początkowo stagnującej kolumny wody w obrębie warstw chodenickich, uruchomionej w wyniku awarii w poprzeczni. Pomiary radiowęglu pokazały narastającą w czasie aktywność tego izotopu w rozpuszczonych węglanach, począwszy od wartości 9,5 pMC, przy bardzo wysokiej zawartości wodorowęglanów. Aktywność ta pozostaje w jaskrawej sprzeczności z równoległe mierzonym składem izotopowym wody na poziomie typowym dla wód holoceniowych. Poprzez analogię do obszaru przyległego zbiornika GZWP-451 „Piaśki Bogucieckie” zarówno wysokie stężenie wodorowęglanów jak i niską aktywność  $^{14}\text{C}$  tłumaczyć można rozcieńczeniem rozpuszczonego rezerwuaru węgla nieorganicznego w wyniku procesów rozkładu martwej materii organicznej. Systematyczny wzrost aktywności  $^{14}\text{C}$  w późniejszym okresie dowodzi napływu coraz to młodszych wód. W roku 2004 do poprzeczni mogła dopływać wyłącznie woda infiltracji współczesnej, o czym zdaje się świadczyć podwyższona wartość  $\delta^{13}\text{C}$  i niższe stężenie jonów  $\text{HCO}_3^-$ . Dokładna analiza wyników pomiarów izotopowych, przy uwzględnieniu parametrów wycieku w całym okresie jego występowania, umożliwiła spójną interpretację danych izotopowych. W szczególności pozwoliła ona na oszacowanie średniego czasu przejścia wody z obszaru zasilania do poprzeczni Mina w okresie funkcjonowania wycieku. Czas ten oceniono na ok. 30 lat.

#### LITERATURA/REFERENCES

- BRUDNIK K., CZOP M., MOTYKA J., d'OBYRN K., ROGOŹ M., WITCZAK S., 2010. The complex hydrogeology of the unique Wieliczka salt mine. *Prz. Geol.*, 59(9/1): 787-796.
- DULIŃSKI M., ROZANSKI K., KUC T., GORCZYCA Z., KANIA J., KAPUSTA M., 2013. Evolution of radiocarbon in a sandy aquifer across large temporal and spatial scales: case study from southern Poland. *Radiocarbon*, 55(2-3): 905-919.
- DULIŃSKI M., RÓŻAŃSKI K., BRUDNIK K., KOLONKO P., TADYCH J., 2014. Isotope monitoring of water appearances in salt mines: The Polish experience. [In:] *Natural Analogues for Safety Cases of Repositories in Rock Salt. "Salt Club" Workshop Proceedings*, Braunschweig, Germany, 5-7 September 2012. NEA/RWM/R(2013)10: 123-131.
- d'OBYRN K., PRZYBYŁO J., ZUBER A., 1995. Wyniki badań znacznikowych w otworach na przedpolu poprzeczni „Mina” kopalni soli w Wieliczce. *Współczesne Problemy Hydrogeologii*, tom VII, Kraków-Krynica: 135-142.
- d'OBYRN K., BRUDNIK K., 2011. Wyniki monitoringu hydrogeologicznego w Kopalni Soli „Wieliczka” po zamknięciu dopływu wody w poprzeczni Mina na poz. IV. *Przegląd Górniczy*, 6: 90-96.
- GARLICKI A., WILK Z., 1993. Geologiczne i hydrogeologiczne tło awarii na poziomie IV Kopalni Soli Wieliczka. *Prz. Geol.*, 41(3): 183-192.
- GARLICKI A., PULINA M., RÓŻKOWSKI J., 1996. Wpływ zjawisk krasowych na zagrożenie wodne kopalni soli Wieliczka. *Prz. Geol.*, 44(10): 1032-1038.
- GEYER S., GRABCZAK J., ŚLIWKA I., ZUBER A., 1993. Zastosowanie C-14 w substancjach organicznych oraz związków chlorowcowych do identyfikacji wieku wód na przykładzie kopalni soli „Wieliczka”. (w) *Współczesne problemy hydrogeologii*. Wyd. „SUDETY”, Wrocław, 353-357.
- KAPUSTA M., 2012. Datowanie wód podziemnych z wykorzystaniem radiowęglu – zagadnienia metodyczne i zastosowanie. Praca doktorska, WGGiOŚ AGH Kraków: str. 87.
- MAŁOSZEWSKI P., ZUBER A., 1996. Lumped parameter models for the interpretation of environmental tracer data. [In:] *Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrology*. IAEA-TEC-DOC-910, IAEA Vienna: 9-58.
- MOTYKA J., BORCZAK S., 1992. Wykonanie badań laboratoryjnych własności hydrogeologicznych piaskowca z warstw chodenickich z otworu R-II. Maszynopis Archiwum Działu Geologicznego Kopalni Soli „Wieliczka”.
- NAŁĘCKI P., 1995. Warunki hydrogeologiczne. [w:] Mazurkiewicz M., red. *Kompleksowa koncepcja zabezpieczenia zabytkowej kopalni soli Wieliczka przed zagrożeniem wodnym. Studium możliwości likwidacji zagrożenia wodnego dla zabytkowej kopalni soli Wieliczka za pomocą bariery drenażowej lub ekranu izolującego*. PBZ 066-01. Maszynopis Archiwum Działu Geologicznego Kopalni Soli „Wieliczka”.
- RÓŻAŃSKI K., ZUBER A., 2000. Wody infiltracji glacialnej w Europie — mit czy rzeczywistość. *Prz. Geol.*, 48(9): 796-803.
- ZUBER A., DULIŃSKI M., 2004. Badania izotopowe wód kopalnianych Wieliczki wykonane w latach 1973 – 2004: rezultaty i ich interpretacja. WFiIS AGH Kraków, opracowanie dla KS „Wieliczka” S.A. (niepubl.): 36 str.
- ZUBER A. (red.), 2007. *Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych*. Poradnik metodyczny. Oficyna Wyd. Pol. Wrocław, Wrocław 2007: 402 str.