

WYKORZYSTANIE METODY CHROMATOGRAFII GAZOWEJ DO OCENY PROCESU DENITRYFIKACJI W WODACH TRIASOWEGO ZBIORNIKA WÓD PODZIEMNYCH REJONU OPOŁA

Use of the gas chromatographic method for the denitrification process
assessment in groundwater of the Triassic aquifer in Opole region
(southern Poland)

Anna ŻUREK¹ & Paweł MOCHALSKI²

¹*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska;
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: zurek@agh.edu.pl*

²*Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk;
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków; e-mail: pawel.mochalski@ifj.edu.pl*

Treść: Badany zbiornik triasowy to Główny Zbiornik Wód Podziemnych (GZWP) 333, zlokalizowany w utworach węglanowych wapienia muszlowego w rejonie Opola. Warunki hydrogeologiczne w obszarze badań są zdeterminowane monoklinalnym układem warstw geologicznych. W obszarze wychodni utworów wapienia muszlowego panują warunki swobodne, a średni moduł zasilania, podobnie jak współczynnik filtracji, jest wysoki. W części północnej zbiornika, przykrytej izolującymi osadami kajpru, obserwuje się niższe wartości współczynnika filtracji i prędkości przepływu. Głównym wskaźnikiem zanieczyszczenia wód podziemnych są azotany. Wysokie stężenia azotanów, stwierdzone w obszarze wychodni, gwałtownie spadają w strefie przejściowej na granicy zasięgu kajpru. Głównymi przyczynami tego spadku są denitryfikacja i wiek wody. Do identyfikacji procesu denitryfikacji wykorzystano dane o stężeniach rozpuszczonych gazów, zmierzonych metodą chromatografii gazowej. Zarejestrowano oczekiwany efekt denitryfikacji w strefie przejściowej pomiędzy odkrytą i zakrytą częścią GZWP 333.

Słowa kluczowe: azotany, denitryfikacja, metoda chromatografii gazowej, GZWP 333, rejon Opola

Abstract: The studied aquifer – Major Groundwater Basin (MGWB) 333 is located near Opole in Muschelkalk carbonate rocks. The hydrological conditions of the investigated area are determined by monoclinical structure of the geological formations. On the outcrop of the Muschelkalk formation, the aquifer is unconfined and the recharge rate and conductivity are relatively high. In the northern part of the aquifer, which is covered with a confining unit of the Keuper formation, the average hydraulic conductivity and the flow velocity decrease. Nitrates have been the main indicator of groundwater contamination. The high NO₃ concentrations which are observed in the outcrop area decrease significantly in the zone near the border of the Kauper extent. There are two main reasons of the nitrate concentration decline: denitrification process and groundwater age. Denitrification was identified using data on dissolved gas concentrations which were detected and quantified by gas chromatographic method. The expected denitrification effects have been observed in the samples from transitional zone of the Triassic aquifer.

Key words: nitrate, denitrification, gas chromatographic method, MGWB 333, Opole region

WPROWADZENIE

Wiele odkrytych zbiorników wód podziemnych, zwłaszcza o charakterze szczelinowo-krasowym, jest narażonych na silną antropopresję, uwidaczniającą się trwałymi przekształceniami warunków hydrodynamicznych i pogarszaniem się jakości wody.

Jon azotanowy jest jednym z powszechnie występujących w wodach podziemnych wskaźników zanieczyszczenia. W warunkach naturalnych jedynym procesem istotnie obniżającym stężenia azotanów w wodach podziemnych jest proces denitryfikacji. W efekcie tego procesu powstaje azot gazowy – N_2 , którego podwyższone stężenia w wodzie podziemnej świadczą o zajściu procesu denitryfikacji. Głównym czynnikiem warunkującym proces denitryfikacji jest potencjał utleniająco-redukcyjny (Eh), a intensywność tego procesu jest uzależniona między innymi od działalności mikroorganizmów.

Problem zanieczyszczenia wód podziemnych azotanami dotyczy zbiornika zlokalizowanego w węglanowych utworach triasu środkowego w rejonie Opola i tworzącego Główny Zbiornik Wód Podziemnych (GZWP) 333 Opole-Zawadzkie (Żurek 1995, Kryza & Staśko 2000, Kuc *et al.* 2007). Zbiornik ten ma charakter szczelinowo-krasowy i charakteryzuje się znaczną zasobnością. W obszarze wychodni warstw triasowych obserwuje się podwyższone stężenia azotanów, które często przekraczają wartość dopuszczalną dla wód pitnych, równą $50 \text{ mg NO}_3/\text{dm}^3$ (Fig. 1 na wklejce). Stężenia azotanów gwałtownie spadają w strefie, gdzie węglanowe utwory wodonośne wapienia muszlowego (T_2) zapadają pod izolujące osady kajpru (T_3). Spadek ten jest spowodowany prawdopodobnie procesem denitryfikacji.

Ocena intensywności tego naturalnego procesu samooczyszczania wód z azotanów ma istotne znaczenie dla prognozowania przekształceń jakości wód podziemnych w badanym GZWP 333, tworzenia scenariuszy ochrony zbiornika i projektowania lokalizacji nowych ujęć wód podziemnych.

CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Główny Zbiornik Wód Podziemnych Opole-Zawadzkie (GZWP 333) budują utwory wapienia muszlowego, przede wszystkim wapienie i dolomity. Obecność szczelin i spękań oraz pustek krasowych w skałach zbiornika jest podstawowym czynnikiem warunkującym przepływ wody i determinującym charakter zbiornika GZWP 333 jako szczelinowo-krasowy. Do wodonośnego piętra triasowego w obszarze badań, oprócz analizowanego poziomu wapienia muszlowego, należą także zalegające poniżej poziomy retu oraz pstrego piaskowca. Pstry piaskowiec tworzy wspólny kompleks wodonośny z osadami klastycznymi czerwonego spągowca (Staśko 1992) (Fig. 2 na wklejce).

Warunki hydrogeologiczne na obszarze badań determinuje monoklinalny układ warstw geologicznych. Wychodnie poszczególnych warstw wodonośnych znajdują się na południe od Opola, w rejonie Strzelec Opolskich (Fig. 1). Naturalne warunki krążenia i wymiany wody w obrębie GZWP 333 są przestrzennie zróżnicowane, co wynika z budowy geologicznej oraz zmiennej przepuszczalności głównej warstwy wodonośnej. Zaznacza się wyraźna dwudzielność GZWP 333.

W części południowej (odkrytej) zbiornika, będącej silnie przepuszczalną strefą wchodni wapienia muszlowego, jedynie częściowo przykrytą cienkim nakładem czwartorzędowym i pozbawioną izolującej pokrywy kajprowej, występują dogodne warunki zasilania i przepływu, pozwalające na powstanie znacznych zasobów wód podziemnych. W części północnej (zakrytej) zbiornika, pokrytej ilastymi osadami kajpru, których miąższość wzrasta do ponad 100 m w rejonie Opola, warunki przepływu istotnie się pogarszają. W warunkach naturalnych, w okresie sprzed intensywnej eksploatacji wód zbiornika, strumień wód podziemnych był skierowany generalnie na północny zachód, ku Odrze (Fig. 1).

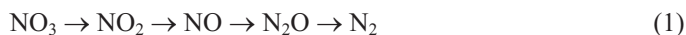
Naturalne warunki przepływu wód podziemnych zostały istotnie zaburzone przez rosnącą eksploatację wód studniami zasilającymi wodociągi oraz przez intensywne odwodnienie odkrywek dostarczających surowiec dla przemysłu cementowo-wapienniczego. Rozległe leje depresji, wyraźnie modyfikujące pierwotne kierunki przepływu, zaznaczają się w rejonie Tarnowa Opolskiego, Górażdży i Strzelec Opolskich.

W GZWP 333, głównie w jego odsłoniętej części, obserwuje się od ponad 30 lat niekorzystne zmiany jakości związane z podwyższoną zawartością azotanów (Kryza & Staśko 2000, Kuc *et al.* 2007). Problem ten jest szczególnie nasilony w części odkrytej zbiornika. Kilka większych ujęć w tym rejonie zostało wyłączonych z eksploatacji, ponieważ dostarczały wodę o stężeniach azotanów znacznie przekraczających dopuszczalne wartości ($50 \text{ mg NO}_3^-/\text{dm}^3$). Na potrzeby zaopatrzenia ludności wykonuje się nowe studnie eksploatacyjne zlokalizowane w obszarze zakrytej części GZWP 333 lub pobierające wodę z głębszego poziomu pstręgo piaskowca. Woda podziemna w tych nowych studniach nie zawiera azotanów, ale z powodu gorszych warunków zasilania i przepływu studnie te charakteryzują się znacznie niższymi wydatkami niż studnie w południowej części GZWP 333.

Za główne ogniska zanieczyszczeń związkami azotowymi na terenie badań uznaje się nawożone tereny rolnicze i nieskanalizowane obszary zabudowane (Fig. 1). Istotny wpływ ścieków hodowlanych i bytowych na jakość wód zbiornika wykazały badania składu izotopowego azotu i tlenu w azotanach występujących w wodach podziemnych zbiornika (Chmura *et al.* 2003, Róžański *et al.* 2007). Badania izotopowe wykazały także brak związku pomiędzy wysokimi stężeniami azotanów a ewentualnymi zanieczyszczeniami azotowymi z materiału strzelniczego stosowanego w kopalniach wapienia. W strefie przejściowej GZWP 333, blisko granicy zasięgu kajpru, obserwuje się wyraźny spadek stężeń azotanów. Celem niniejszej pracy było zidentyfikowanie przyczyn tego spadku, który może być efektem procesu denitryfikacji (sprzyjają mu warunki obniżonego Eh w północnej części GZWP 333) lub może wynikać z wieku wody, której prędkości przepływu w obszarze pod kajprem są wielokrotnie niższe niż w obszarze odkrytym i woda podziemna może pochodzić z infiltracji w okresie sprzed intensywnych wpływów antropogenicznych.

PROCES DENITRYFIKACJI W WODACH PODZIEMNYCH

Denitryfikacja jest warunkowanym obecnością bakterii procesem przekształcenia azotanów pośrednio w gazowe tlenki azotu i ostatecznie w azot cząsteczkowy, zachodzącym według poniższego schematu



Proces denitryfikacji może się w zależności od warunków redoks zatrzymać na którymś z etapów pośrednich (Feast *et al.* 1998).

W systemach hydrogeologicznych zamkniętych (Lowrance & Pionke 1989), zasilanych z infiltracji w strefie wychodni, a poza ich obszarem izolowanych od powierzchni utworami słabo przepuszczalnymi i odciętych od dopływu tlenu, główną rolę potencjałotwórczą (Eh) odgrywa substancja organiczna. Reakcją redoks, która nastąpi w pierwszej kolejności, jest w tych systemach proces rozkładu substancji organicznej przez jej utlenianie, najczęściej w procesach życiowych mikroorganizmów. Jeżeli w trakcie tego procesu wykorzystany zostanie cały tlen rozpuszczony w wodzie, to następuje obniżenie potencjału utleniająco-redukcyjnego (Eh), a do dalszego utleniania substancji organicznej jest wykorzystywany tlen z azotanów i ma miejsce proces **denitryfikacji** (Żurek 2002). Wyczerpanie zapasu azotanów powoduje dalsze obniżenie się Eh i stwarza możliwość redukcji związków manganu, a następnie żelaza. W przypadku braku substancji organicznej, w warunkach obniżonego Eh możliwa jest redukcja azotanów do azotu gazowego połączona z utlenianiem siarczków do siarczanów lub Fe^{2+} do $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Taki proces nazywany jest **denitryfikacją chemiczną**.

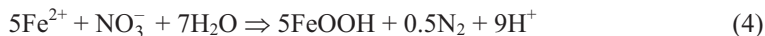
W sytuacji znacznego obniżenia Eh i nadmiaru substancji organicznej może mieć miejsce redukcja NO_3^- do NH_4^+ (Keeney 1989), tzw. proces DNRA (*Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium*) (Santoro 2009).

W systemie hydrogeologicznym otwartym, przy stałym dostępie tlenu do wód podziemnych (strefa aeracji, wody gruntowe), główną rolę odgrywają procesy utleniania, w tym nityfikacji (Stumm & Morgan 1981, Lowrance & Pionke 1989).

Denitryfikacja jest jedynym procesem mogącym istotnie obniżyć zawartość azotanów w wodach podziemnych. Równanie (2) to stechiometryczny zapis reakcji denitryfikacji zachodzącej z udziałem substancji organicznej (Kölle *et al.* 1993, Feast *et al.* 1998)



Denitryfikacja chemiczna w zapisie stechiometrycznym ma następującą postać (Kölle *et al.* 1983, Feast *et al.* 1998):



Proces denitryfikacji chemicznej tłumaczy sytuację, gdy przy znacznym dopływie azotanów do warstwy wodonośnej utrzymuje się stała niska ich koncentracja w wodzie podziemnej, przy jednoczesnym wzroście zawartości siarczanów lub obecności Fe^{2+} (Żurek 2002).

Identyfikacji procesu denitryfikacji w wodach podziemnych można, wg Feasta *et al.* (1998) za Mariottim (1986), dokonać, posługując się metodą termodynamiczną, metodą izotopów azotu oraz metodą „nadmiaru” azotu. Istnieją także metody mikrobiologiczne wykorzystywane do identyfikacji bakterii denitryfikacyjnych, warunkujących proces denitryfikacji (Barabasz 1985). W ostatnich latach zaczęto wykorzystywać zaawansowane badania genetyczne do celów identyfikacji białek wytwarzanych przez bakterie denitryfikacyjne (Santoro 2009).

W metodzie termodynamicznej bazuje się na ścisłej zależności pomiędzy wartością Eh wody podziemnej a możliwością wystąpienia denitryfikacji, która jest procesem redoks.

Metoda izotopów azotu bazuje na wyznaczeniu składu izotopowego $\delta^{15}\text{N}$, czyli stosunku $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. Efektem denitryfikacji może być wzbogacenie w cięższy izotop azotu, przy jednocześnie obserwowanym spadku zawartości azotanów. Potwierdzenie efektu denitryfikacji w wodach podziemnych umożliwia określenie składu izotopowego tlenu w azotanach, czyli $\delta^{18}\text{O}$ równego stosunkowi $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (Różański & Żurek 2001, Kendall *et al.* 2007).

Metoda „nadmiaru” azotu została wykorzystana do celów niniejszej pracy, a jej szczegółową charakterystykę zawiera poniższy rozdział.

METODYKA BADAŃ

Charakterystyka metody nadmiaru azotu

Rozpuszczony w wodach podziemnych azot cząsteczkowy jest naturalnym znacznikiem zachodzących w nich procesów denitryfikacyjnych. Wody podziemne zazwyczaj zawierają podwyższone, w stosunku do stężeń wynikających z ich kontaktu z atmosferą, ilości azotu (Heaton *et al.* 1983, Cook & Herczeg 2000). Ten „nadmiar” azotu jest wynikiem akumulacji azotu pochodzącego z procesów denitryfikacyjnych, oraz nadmiarowego rozpuszczania uwieczonych w trakcie procesu infiltracji pęcherzyków powietrza (*excess air*). W rezultacie zmierzone stężenie azotu w wodach podziemnych C_m można wyrazić jako sumę trzech składowych

$$C_m = C_{\text{atm}} + C_{\text{np}} + C_{\text{na}} \quad (5)$$

gdzie:

C_{atm} – składowa atmosferyczna,

C_{np} – składowa nadmiaru powietrza,

C_{na} – składowa denitryfikacyjna (nadmiar azotu).

Prawidłowe oznaczenie azotu pochodzącego z procesów denitryfikacyjnych wymaga zatem znajomości składowej atmosferycznej i składowej nadmiaru powietrza. Składowe te można oszacować, znając temperaturę gazów szlachetnych NGT (*Noble Gas Temperature*) oraz nadmiar rozpuszczonego powietrza – wielkości odzwierciedlającej warunki istniejące na zwierciadle wody w trakcie procesu infiltracji. Oba te parametry wyznacza się przez analizę stężenia gazów szlachetnych rozpuszczonych w wodzie.

Temperatura gazów szlachetnych (NGT) to parametr określający temperaturę panującą w przeszłości na obszarze zasilania i zazwyczaj służy do uzyskiwania informacji paleoklimatycznych. W tym znaczeniu wartości NGT pomagają określić wiek wody w sensie epoki klimatycznej, w jakiej nastąpiło zasilanie. Nadmiar powietrza w wodzie jest wynikiem nadmiarowego rozpuszczania uwieczonych w trakcie procesu infiltracji banieczek powietrza. Jego obecność powoduje wzrost stężeń rozpuszczonych w wodzie gazów ponad stężenia wynikające z równowagi termodynamicznej pomiędzy atmosferą i zwierciadłem wody.

Metody wyznaczania NGT i nadmiaru powietrza wymagają znajomości stężeń Ne, Ar, Kr i Xe. Są one stosunkowo skomplikowane, przy czym stopień złożoności obliczeń zależy od przyjętego modelu rozpuszczania się nadmiarowego powietrza w wodzie (Aeschbach-Hertig *et al.* 1999, 2000, Porcelli *et al.* 2002). W praktyce, w większości przypadków parametry te można wyznaczyć z dobrą dokładnością za pomocą stężeń tylko dwóch gazów, np.: Ar i Ne, stosując znacznie prostszą metodę graficzną (Cook & Herczeg 2000, Zuber *et al.* 2005).

Na potrzeby niniejszej pracy składową atmosferyczną C_{atm} obliczono na podstawie temperatur NGT, stosując formułę podaną przez Weissa (1970), przy czym ciśnienie panujące na obszarze zasilania oszacowano na podstawie wysokości położenia studni nad poziomem morza (Cook & Herczeg 2000).

Do określenia składowej nadmiaru powietrza C_{np} zastosowano model rozpuszczania TD (*Total Dissolution Model*) (Aeschbach-Hertig *et al.* 1999, 2000). Model ten zakłada całkowite rozpuszczenie uwieczonych pęcherzyków powietrza i późniejszą całkowitą izolację wody od atmosfery lub powietrza glebowego. W takim wypadku skład nadmiarowego powietrza jest identyczny ze składem powietrza atmosferycznego czy glebowego i pozostaje stały w czasie.

Badania terenowe

W trakcie badań terenowych pobrano próby wody na zawartość gazów z ośmiu studni i piezometrów znajdujących się na obszarze GZWP 333 przykrytym osadami kajpru (Fig. 1). Studnie o numerach 1, 3, 5, 6, 7 są czynnymi ujęciami. Otwory nr 2 i 8 są z samowypływami i nie są użytkowane. Podobnie nieeksploatowana jest studnia nr 4, przy czym panują w niej warunki subartezyjskie. Dublowane próby na zawartość gazów pobierano do stalowych pojemników o objętości 2.9 dm³ wg ustalonej procedury (Śliwka & Lasa 2000, Mochalski *et al.* 2007), w sposób uniemożliwiający wymianę gazową pomiędzy próbką a atmosferą. Równoległe z poborem prób na zawartość gazów dokonano w terenie pomiarów podstawowych parametrów fizykochemicznych, zmierzono zawartość tlenu i pobrano próby do analizy chemicznej (Tab. 1). Ze studni nr 1, 2, 3 i 4 zostały dodatkowo pobrane próby wody na zawartość trytu, którą zmierzono w laboratorium Zespołu Fizyki Środowiska WFiIS AGH. Pomiary zawartości trytu w pozostałych studniach zostały wykonane w trakcie wcześniejszych badań na tym obszarze (Kleczkowski *et al.* 1988, Różański *et al.* 2007).

Pomiary laboratoryjne

Oznaczenia zawartości rozpuszczonych gazów przeprowadzono w laboratorium Zakładu Fizykochemii Ekosystemów IFJ PAN w Krakowie. Zastosowana technika analityczna oznaczania He, Ne, Ar i N₂ składała się z dwóch etapów: ekstrakcji gazów z próbki wody oraz analizy chromatograficznej. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na figurze 3.

Ekstrakcja gazów przeprowadzana była metodą fazy nadpowierzchniowej HS (*Head Space*) (Śliwka & Lasa 2000, Mochalski *et al.* 2007). Do naczynia pomiarowego całkowicie wypełnionego wodą wprowadzano wysokiej czystości tlen (99.9999%), tworząc nad

powierzchnią cieczy fazę gazową. Następnie doprowadzano do uzyskania stanu równowagi termodynamicznej, wstrząsając naczyniem pomiarowym przez 20 minut w warunkach kontrolowanej temperatury i ciśnienia. Gaz z przestrzeni nad próbką cieczy wprowadzany był do próżniowej linii ekstrakcyjnej, oznaczonej na figurze 3 pogrubioną linią, gdzie po usunięciu pary wodnej na membranie nafionowej (Fig. 3 – Nafion) wypełniał dwie pętle dozujące – P1 (2 ml) i P2 (1 ml).

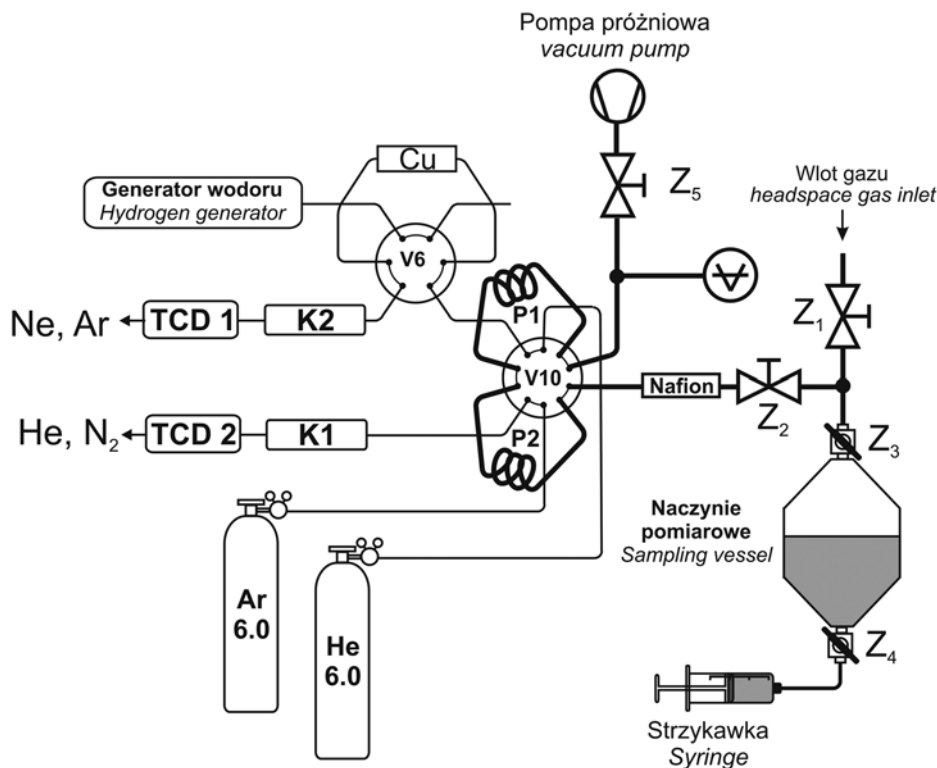


Fig. 3. Schemat układu pomiarowego

Fig. 3. Scheme of the measurement system

Analizy He, Ne, Ar i N₂ przeprowadzono za pomocą chromatografu gazowego Simadzu GC-17A wyposażonego w dwa detektory ciepłoprzewodnościowe (TCD) (Fig. 3). Pomiar Ne i Ar odbywał się za pomocą detektora TCD1 pracującego z helem (99.9999%) jako gazem nośnym, oraz 30-metrowej kolumny kapilarnej wypełnionej sitem cząsteczkowym 5A, czyli o efektywnej średnicy porów równej 5 angströmów. Problem rozdzielania argonu od tlenu rozwiązany został przez katalityczne usunięcie tego drugiego z próbki (Mochalski *et al.* 2006). He i N₂ oznaczano w kanale detektora TCD2 zasilanego argonem (99.9999%) jako gazem nośnym, stosując drugą 30-metrową kolumnę kapilarną wypełnioną także sitem cząsteczkowym 5A (Fig. 3).

INTERPRETACJA WYNIKÓW POMIARÓW I ICH DYSKUSJA

Wyniki pomiarów terenowych, uzupełnionych o wynik pomiaru trytu, przedstawiono w tabeli 1. Wartości oznaczonych stężeń rozpuszczonych gazów wraz z interpretacją wielkości ilości azotu pochodzącego z denitryfikacji i odpowiadających mu stężeń azotanów, które uległy denitryfikacji zestawiono w tabeli 2.

Tabela (Table) 1

Podstawowe parametry fizykochemiczne pobranych prób wody wraz z wielkościami stężeń tlenu, azotanów i trytu

Physico-chemical parameters of sampled groundwater with oxygen, nitrate and tritium concentrations

Nr No.	Studnia Well	Temperatura Temperature [°C]	pH	Eh [mV]	PEW [μ S/cm]	O ₂ [mg/dm ³]	NO ₃ [mg/dm ³]	³ H [TU]
1	Kadłub	12.7	7.61	n. m.	305	0.00	2.4	0.0
2	Grodzisko 9P	9.8	8.03	325	390	0.35	2.7	0.6
3	Krośnica S1	11.8	7.33	285	355	0.30	0.6	0.4
4	Jędrynie J1	10.3	7.83	218	224	0.26	<0.1	0.0
5	Grotowice 1B	11.8	7.39	344	744	6.40	12.5	6.9*
6	Raszowa 35	12.8	7.48	318	624	9.00	22.3	3.7*
7	Opole VIIa	20.1	7.40	197	641	4.50	<0.1	0.0**
8	Groszowice 3P	11.1	7.75	-45	585	0.09	<0.1	0.0**

* Różański *et al.* 2007; ** Kleczkowski *et al.* 1988.

Temperatura wody we wszystkich studniach z wyjątkiem studni nr 7 była zbliżona. Wyraźnie podwyższona temperatura w studni nr 7 jest związana głównie z głębokością studni wynoszącą około 350 m. Odczyn pH nie wykazuje widocznego zróżnicowania. Redukcyjny potencjał Eh zarejestrowano w studni nr 8. Wyraźnie obniżoną wartość Eh (warunkom utleniającym odpowiada Eh bliskie wartości 450 mV) zanotowano w studniach nr 4, 7 i 3. W większości studzien obniżonej wartości Eh odpowiadają niskie stężenia rozpuszczonego tlenu. Wyjątek stanowi studnia nr 7. Zaznacza się wyraźne zróżnicowanie przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW). W studniach o numerach 1–4 jest ona średnio dwukrotnie niższa niż w pozostałych. Stężenia azotanów wyraźnie korelują z zawartością trytu w wodzie. Podwyższone stężenia NO₃ obserwujemy w wodzie ze studzien 5 i 6, gdzie są najwyższe stężenia trytu. W wodach bez trytu nie ma zanieczyszczeń azotanowych. Generalnie, stężenia azotanów w obszarze GZWP 333 pokrytym kajprem są wielokrotnie niższe niż te obserwowane na wychodniach (Fig. 1), w których stwierdzono także wyższe stężenia trytu (Różański *et al.* 2007).

Tabela (Table) 2

Stężenia rozpuszczonych w wodzie gazów: argonu, neonu, azotu, wraz z obliczonymi wartościami temperatury zasilenia (NGT), nadmiaru powietrza, azotu pochodzącego z denitryfikacji i odpowiadających mu stężeń azotanów dla opróbowanych studni
Concentrations of dissolved gases: argon, neon, nitrogen, recharge temperature (NGT), excess air, nitrogen from denitrification and equivalent nitrate concentrations in sampled wells

Nr No.	Studnia Well	Zmierzone stężenia rozpuszczonych gazów Measured dissolved gas concentrations			Temperatura zasilenia Recharge temperature NGT [°C]	Nadmiar powietrza Excess air [cm ³ /dm ³]	N _{2den} · 10 ⁻³ [cm ³ STP/cm ³]	NO _{3den} [mg/dm ³]
		Ar · 10 ⁻⁴ [cm ³ STP/cm ³]	Ne · 10 ⁻⁷ [cm ³ STP/cm ³]	N ₂ · 10 ⁻² [cm ³ STP/cm ³]				
1	Kadłub	4.42±0.08	2.99±0.08	2.04±0.06	8.4±0.6	5.5±0.7	0.74±0.53	4.1±3.1
2	Grodzisko 9P	4.26±0.09	2.77±0.06	1.82±0.06	9.2±0.6	4.5±0.8	<0.60	<3.5
3	Krośnica S1	3.95±0.1	2.28±0.08	1.62±0.06	9.9±0.6	1.8±0.5	<0.60	<3.5
4	Jędrynie J1	4.12±0.04	2.39±0.06	1.66±0.02	8.3±0.4	2.3±0.4	<0.60	<3.5
5	Grotowice 1B	4.04±0.05	2.26±0.06	1.97±0.03	8.6±0.6	1.5±0.4	3.23±0.61	17.0±3.5
6	Raszowa 35	4.18±0.09	2.25±0.07	1.71±0.01	7.0±0.9	1.3±0.4	<0.60	<3.5
7	Opole VIIa	4.76±0.06	2.77±0.06	1.98±0.02	3.6±0.6	3.7±0.4	<0.60	<3.5
8	Groszowice 3P	4.06±0.03	2.43±0.10	1.72±0.02	9.5±0.5	2.6±0.8	<0.60	<3.5

Uzyskane wartości temperatury NGT we wszystkich badanych studniach z wyjątkiem studni nr 7 mieszczą się w zakresie 7–9.9°C (Tab. 2, Fig. 4). Ich wartość przeciętna – 8.7°C, jest około 0.7°C wyższa od średniej rocznej temperatury powietrza w rejonie zasilania wynoszącej około 8.0°C (Lorenc 2005). Jest to typowa różnica dla wielu zbiorników wód podziemnych, spowodowana brakiem lub ograniczeniem zasilania w okresie zimowym (Singleton *et al.* 2007). W przypadku studni nr 7 uzyskano znacznie niższą wartość NGT, równą 3.6°C świadczącą o zasilaniu w chłodniejszej niż obecnie epoce klimatycznej (woda glacialna). Podwyższone w tej studni stężenie helu, wynoszące $113 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$, zdaje się potwierdzać tę hipotezę, a sugestia o glacialnym wieku wody jest zgodna z wnioskami z wcześniejszych badań izotopowych wykonanych dla tego obszaru (Kleczkowski *et al.* 1988).

Wartości nadmiaru powietrza w większości ujęć zawierających wodę współczesną wahają się od 1.3–2.6 cm^3/dm^3 (Fig. 4). Biorąc pod uwagę fakt że nadmiar powietrza w wodach podziemnych wynosi zazwyczaj 1–4 cm^3/dm^3 , wartości te należy uznać za typowe (Plummer *et al.* 1993). W studniach nr 1 i 2 zanotowano nieco większe ilości nadmiaru powietrza, odpowiednio: 4.5 i 5.5 cm^3/dm^3 . Trudno jest jednoznacznie określić tego przyczynę. Być może lokalne warunki geologiczne pozwalają na nieco bardziej intensywne zasilanie.

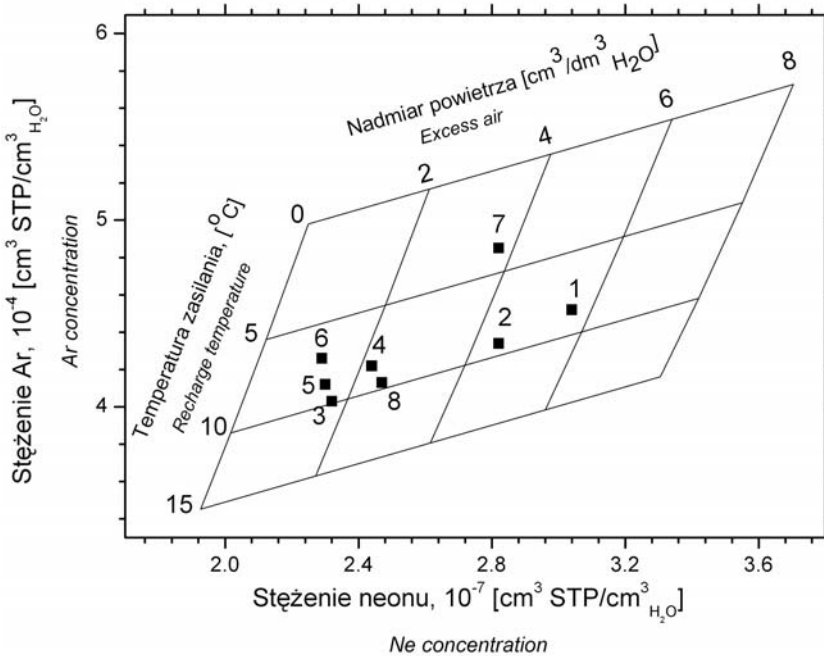


Fig. 4. Graficzne zobrazowanie zależności pomiędzy stężeniami argonu, neonu a NGT i nadmiarem powietrza dla oznaczonych prób

Fig. 4. Graphical presentation of Ar i Ne contents and derived NGT and air excess for measured samples

Składową denitryfikacyjną C_{na} obliczano wg wzoru (5), jako różnicę pomiędzy całkowitym stężeniem azotu zmierzonym w wodzie C_m i jego składowymi: atmosferyczną C_{atm} i nadmiaru powietrza C_{np} obliczonymi na podstawie uzyskanych wartości NGT i nadmiaru rozpuszczonego powietrza – *excess air* (Tab. 2).

Podwyższone zawartości azotu z denitryfikacji uzyskano jedynie w przypadku dwóch studzien – nr 1 i 5, przy czym w studni nr 1 jest to wartość niewielka, bliska dokładności oznaczenia. Efekt denitryfikacji zaobserwowany w studni nr 5 odpowiada obniżeniu stężenia azotanów o $17 \text{ mg NO}_3/\text{dm}^3$. Po dodaniu tej wartości do stężenia rejestrowanego w ujęciu daje to wielkość około $30 \text{ mg NO}_3/\text{dm}^3$. Jest to wartość realna, gdyż w najbliższej studni leżącej poza zasięgiem osadów kajpru stężenie azotanów zmienia się w granicach $40\text{--}46 \text{ mg NO}_3/\text{dm}^3$ (Fig. 1). W studni nr 6 nie stwierdzono efektu denitryfikacji, pomimo że leży ona na granicy zasięgu kajpru. Jest to studnia eksploatowana z przeciętnym wydatkiem $800 \text{ m}^3/\text{dobę}$ i prawdopodobnie krótki czas dopływu wody z odkrytego obszaru zbiornika nie pozwala na wystąpienie procesu denitryfikacji.

Zgodnie z oczekiwaniami nie stwierdzono wyraźnych efektów denitryfikacji w studniach odległych od granicy zasięgu kajpru. Wiek tych wód świadczy o tym, że są to wody zasilane ponad 50 lat temu, w okresie przed intensyfikacją nawożenia w rolnictwie i intensywną urbanizacją obszaru zbiornika GZWP 333.

PODSUMOWANIE

Identyfikacja naturalnego procesu denitryfikacji w zbiornikach wód podziemnych, zwłaszcza w bardzo podatnych na zanieczyszczenia azotanami zbiornikach szczelinowo-krasowych, ma istotne znaczenie dla prognozowania przemian jakościowych i tworzenia najbardziej optymalnych scenariuszy eksploatacji i ochrony wód podziemnych.

Określenie „nadmiaru azotu” z wykorzystaniem chromatografii gazowej bazuje na oznaczeniu stężenia rozpuszczonych w wodzie gazów: Ar, Ne i N_2 . Metodyka tego oznaczenia jest szczegółowo opisana w literaturze, a uzyskiwane wyniki są wiarygodne. Metoda ta wymaga właściwego poboru prób wody.

Wyniki pomiarów uzyskane w odniesieniu do triasowego zbiornika GZWP 333 potwierdziły występowanie procesu denitryfikacji w strefie, gdzie zanieczyszczone wody wpływają pod izolującą pokrywę kajpru. Pomiary te powinny być powtórzone z uwzględnieniem dodatkowych punktów próbowania.

Ocena intensywności procesu denitryfikacji metodą nadmiaru azotu powinna być realizowana wraz z pełnym rozpoznaniem parametrów fizykochemicznych i wspomagana innymi metodami badawczymi, głównie izotopowymi.

Praca sfinansowana głównie za środków MNiSW w ramach projektu badawczego nr NN 525 2058 33, a także z funduszu statutowego Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej WGGiOŚ AGH (umowa nr 11.11.140.139).

LITERATURA

- Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Beyerle U. & Kipfer R., 1999. Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resources Research*, 35 (9), 2779–2792.
- Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Beyerle U. & Kipfer R., 2000. Paleotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. *Nature*, 405, 1040–1044.
- Barabasz W., 1985. Denitryfikacja w świetle współczesnych badań mikrobiologicznych i ekologicznych. *Postępy Mikrobiologii*, 24, 1–2, 83–101.
- Chmura W., Duliński M., Różański K., Żurek A., Kryza J. & Weise S., 2003. Wstępne wyniki pomiarów składu izotopowego azotanów rozpuszczonych w wodach podziemnych GZWP 333. *Współczesne problemy hydrogeologii*, 11, 2, 73–80.
- Cook G.P. & Herczeg A.L., 2000. *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Boston, Kluwer Academic Publishers.
- Feast N.A., Hiscock K.M., Dennis P.F. & Andrews J.N., 1998. Nitrogen isotope hydrochemistry and denitrification within the Chalk aquifer system of north Norfolk, UK. *Journal of Hydrology*, 211, 233–252.
- Heaton T.H.E., Talma A.S. & Vogel J.C., 1983. Origin and history of nitrate in confined groundwater in the western Kalahari. *Journal of Hydrology*, 62, 243–262.
- Keeney D.R., 1989. Sources of nitrate to ground water. W: Follett R.F. (Ed.), Nitrogen management and ground water protection, *Ser. Developments in agricultural and managed – forest ecology*, No 21, Elsevier, 23–33.
- Kendall C., Elliott E.M. & Wankel S.D., 2007. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems, W: Michener R. & Lajtha K. (Eds), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, Blackwell Publishing, 375–449.
- Kleczkowski A.S. *et al.*, 1988. *Ochrona środowiska wód podziemnych regionu kredy opolskiej*. IHiGI AGH, Kraków (materiały archiwalne).
- Kölle W., Werner P., Strebel O. & Böttcher J., 1983. Denitrifikation in einem reduzierten Grundwasserleiter. *Vom Wasser*, 61, 125–147.
- Kryza J., & Staško S., 2000. Groundwater flow rate and contaminant migration in fissure-karstic aquifer of Opole Triassic System. *Environmental Geoogy*, 39 (3–4), 384–389.
- Kuc T., Rozanski K., Chmura W., Klisch M., Żurek A. & Chmiel M., 2007. Nitrates in the Opole-Zawadzkie Groundwater System, South-Western Poland: an Isotopic Study, *Polish Journal of Environmental Studies*, 16, 3B, 261–266.
- Lorenc H. (red.), 2005. *Atlas klimatu Polski*. IMGW, Warszawa.
- Lowrance R.R. & Pionke H.B., 1989. Transformations and movement of nitrate in aquifer systems. W: Follett R.F. (Ed.), Nitrogen management and ground water protection, *Ser. Developments in agricultural and managed – forest ecology*, No 21, Elsevier, 374–392.

- Mariotti A., 1986. La denitrification dans les eaux souterraines. Principes et methodes de son identification – une revue. *Journal of Hydrology*, 88, 1–23.
- Mochalski P. & Śliwka I., 2008. Simultaneous Determination of Ne, Ar, CFC-11, CFC-12 and SF6 in Groundwater Samples by Gas Chromatography. *Chemia Analityczna – Chemical Analysis*, 53, 651–658.
- Mochalski P., Lasa J. & Śliwka I., 2006. Simultaneous Determination of Ne, Ar, and N₂ in Groundwater by Gas Chromatography. *Chemia Analityczna – Chemical Analysis*, 51, 825–831.
- Mochalski P., Śliwka I. & Lasa J., 2007. Chromatograficzna metoda jednoczesnego oznaczania Ne, Ar, SF6, freonu 11 i freonu 12 w wodach podziemnych. *Współczesne problemy hydrogeologii*, 13, 2, 285–292.
- Plummer L.N., Michel R.L., Thurman E.M. & Glynn P.D., 1993. Environmental tracers for dating young ground water. W: Alley W.M. (Ed.), *Regional Ground-Water Quality*, Van Nostrand Reinhold, New York, 255–294.
- Poprawski L., 1987. *Wpływ budowy geologicznej na kształtowanie się warunków hydrogeologicznych w dolinie Odry między Krapkowicami a ujściem Nysy Kłodzkiej*. Instytut Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław (praca doktorska).
- Porcelli D., Ballentine C.J., & Wieler R., 2002. Noble gases in geochemistry and cosmochemistry. *The Mineralogical Society of America*, Washington.
- Różański K. & Żurek A., 2001. Identyfikacja pochodzenia azotanów w wodach podziemnych na podstawie ich składu izotopowego. *Współczesne problemy hydrogeologii*, 10, 2, 403–412.
- Różański K., Kuc T., Chmura W., Klisch M., Żurek A. & Chmiel M., 2007. Zanieczyszczenie azotanami zbiornika wód podziemnych GZWP 333 Opole-Zawadzkie w świetle badań izotopowych. *Współczesne problemy hydrogeologii*, 13, 2, 313–324.
- Santoro A.E., 2009. Microbial nitrogen cycling at the saltwater-freshwater interface. *Hydrogeology Journal*, 18, 187–202.
- Singleton M.J., Esser B.K., Moran J.E., Hudson G.B., McNab W.W. & Harter T., 2007. Saturated Zone denitrification: Potential for natural attenuation of nitrate contamination in shallow groundwater under dairy operations. *Environmental Science & Technology*, 41, 759–765.
- Śliwka I., & Lasa J., 2000. Optimisation of the head-space method in measurements of SF6 concentration in water. *Chemia Analityczna – Chemical Analysis*, 45, 59–72.
- Staśko S., 1992. Wody podziemne w węglanowych utworach triasu Opolskiego. *Prace Geologiczno-Mineralogiczne, XXXII, Acta Universitas Wratislaviensis*, 1407, 1–74.
- Stumm W. & Morgan J.J., 1981. *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. Wiley InterScience, New York.
- Weiss R.F., 1970. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep-Sea Research*, 17, 721–735.

- Zuber A., Witczak S., Róžański K., Śliwka I., Opoka M., Mochalski P., Kuc T., Karlikowska J., Kania J., Jackowicz-Korczyński M. & Duliński M., 2005. Groundwater dating with ^3H and SF_6 in relation to mixing patterns, transport modeling and hydrochemistry. *Hydrological Processes*, 19, 2247–2275.
- Żurek A., 1995. *Kształtowanie się jakości wody w dużym zbiorniku wód podziemnych w warunkach intensywnej eksploatacji*. Wydział GGiOŚ AGH, Kraków (praca doktorska).
- Żurek A., 2002. Azotany w wodach podziemnych. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 400, 114–141.

Summary

The studied aquifer – Major Groundwater Basin No. 333 – is located in southwestern Poland with Muschelkalk sediments represented by carbonate and dolomite rocks. The hydrological conditions in the investigated area are determined by monoclinical structure of the geological formations (Fig. 2). The studied aquifers are dual because of groundwater flow conditions. On the outcrop of the Muschelkalk water-bearing formation, which is only partly covered with thin permeable Quaternary sediments, the aquifer is unconfined and the recharge rate as well as conductivity are relatively high. In that part of the aquifer, which is covered with a confining unit of the Keuper formation, the average hydraulic conductivity and the flow velocity decrease (Fig. 1).

The similar duality as for hydraulic conditions is observed in physico-chemical parameters of groundwater. The groundwater quality is determined mainly by nitrate concentrations. The high NO_3 concentrations which are observed in the outcrop area decrease significantly in the zone where groundwater flows into the northern part of the aquifer confined by Keuper sediments. One of the reasons of the nitrate concentrations decline are denitrification processes resulting in the formation of N_2 gas.

Within this study denitrification was detected and quantified using dissolved gases data (Ne, Ar and N_2). The Ne, Ar and N_2 concentrations were measured by gas chromatography with the head-space extraction technique (Fig. 3). Ne and Ar were employed to determine noble gas temperatures (NGT) and excess air contents – essentials for the calculations of equilibrium N_2 concentrations and N_2 concentrations resulting from the excess air respectively.

Eight wells were sampled in the covered part of MGWB 333 (Tab. 1, Fig. 1).

As it was expected, the denitrification effects have not been observed in the outcrop area while the nitrogen excess was measured in samples from the transitional zone of the aquifer. In that zone distinct changes in NO_3 concentration and redox potential are observed (Tab. 1). In the part of MGWB 333 far from outcrop, where the absence of nitrate is observed, no denitrification process was identified. It results from groundwater age. The absence of tritium (Tab. 1) and noble gas temperature (NGT) (Tab. 2, Fig. 4) indicate that groundwater infiltrated before agriculture intensification and urbanization and had not been contaminated by nitrates.

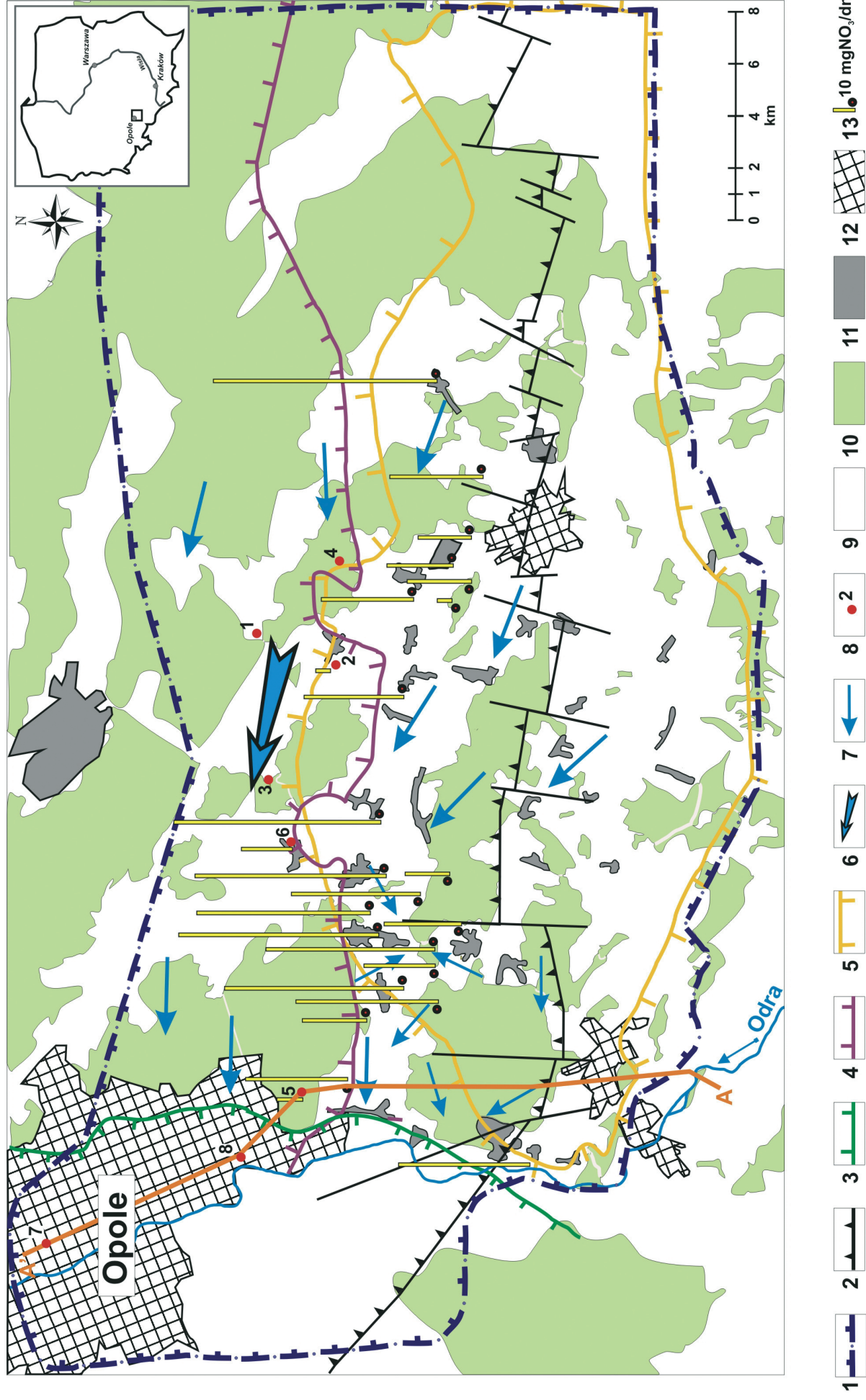


Fig. 1. Lokalizacja opróbowanych studzien na obszarze GZWP 333 Opole-Zawadzkie na tle warunków hydrogeologicznych i charakteru zagospodarowania terenu. Objasnienia: 1 – granica GZWP 333; 2 – zasięg utworów wapienia muszlowego (Tm); 3 – zasięg utworów kredy (Cr); 4 – zasięg izolujących utworów kajpru (Tk); 5 – zasięg pokrywy utworów czwartorzędowych (Q); 6 – regionalny kierunek przepływu wód podziemnych; 7 – lokalne kierunki przepływu wód podziemnych; 8 – lokalizacja studzien badawczych (z numeracją wg tabeli 1); 9 – tereny rolnicze; 10 – lasy; 11 – tereny zabudowane, bez kanalizacji; 12 – tereny zabudowane z kanalizacją; 13 – punkty monitoringu jakości wód GZWP 333 i stężenie azotanów (wysokość słupka w legendzie odpowiada 10 mg NO₃/dm³)

Fig. 1. Hydrogeological and land-use map of the study area – MGWB 333 Opole-Zawadzkie with the sampled wells localization. Explanations: 1 – range of Muschelkalk aquifer; 2 – range of Cretaceous aquifer; 3 – range of impermeable Keuper deposits; 4 – range of Quaternary cover; 5 – range of Quaternary cover; 6 – regional direction of groundwater flow; 7 – local directions of groundwater flow; 8 – sampling wells (well numbers acc. table 1); 9 – agricultural areas; 10 – forests; 11 – rural areas without sewage system; 12 – towns with central sewage system; 13 – quality monitoring points with nitrate concentration in mg NO₃/dm³

A - A'

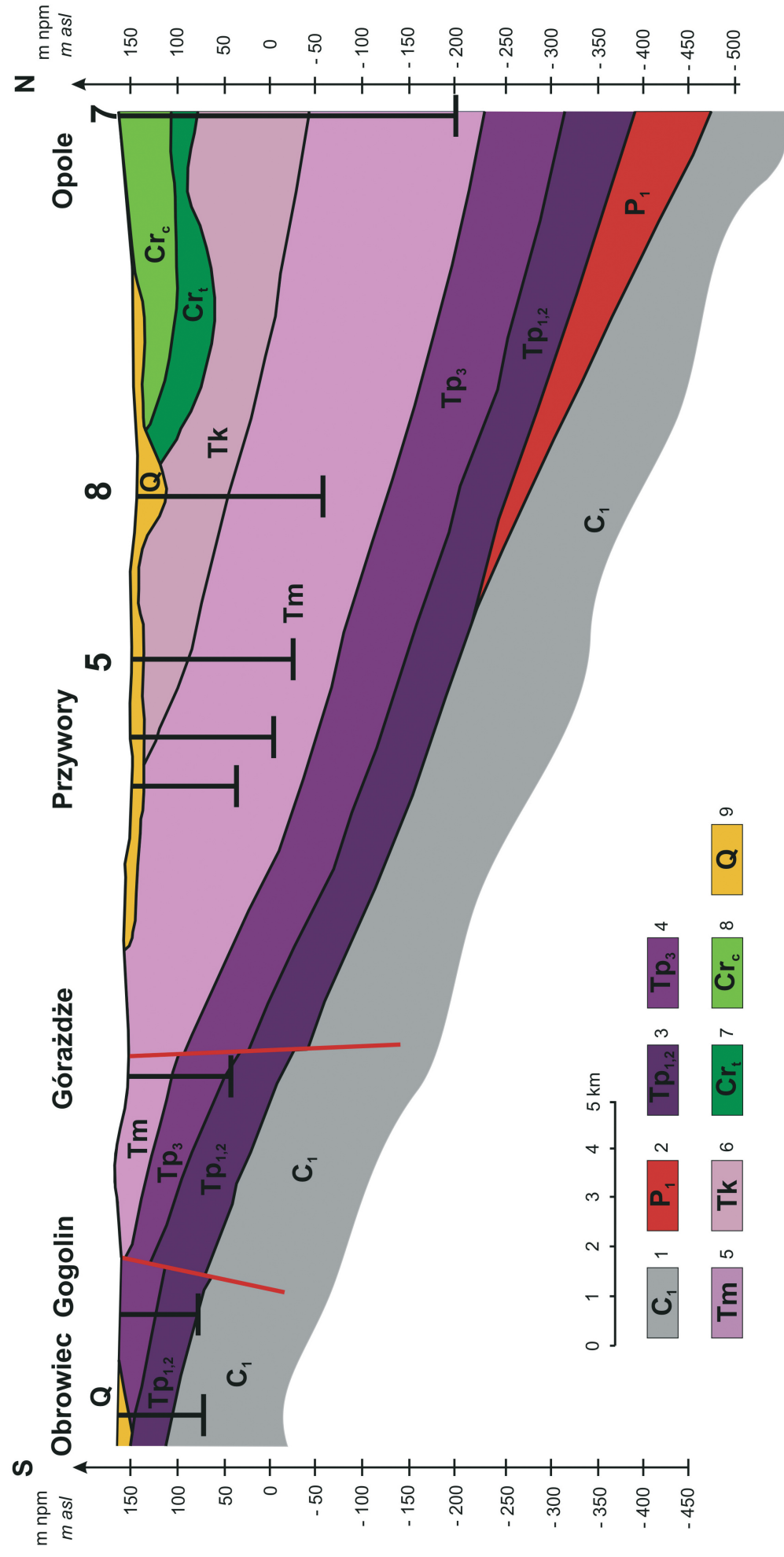


Fig. 2. Przekrój geologiczny A-A' (wg Poprawskiego 1987, Staśki 1992, ze zmianami). Objasnienia: 1 – karbon dolny: szarogłazy, łupki i zlepienice; 2 – perm dolny: zlepienice i piaskowce; 3–6 – trias: 3 – pstry piaskowiec dolny i środkowy: piaskowce, mułowce i zlepienice; 4 – ret: dolomity, margle i wapień z ewaporatami; 5 – wapień muszlowy: wapień, margle, dolomity; 6 – kajper: ilowce, mułowce; 7–8 – kreda: 7 – turon: margle i ilowce; 8 – cenoman: piaski i piaskowce; 9 – czwartorzęd: piaski, żwir, gliny

Fig. 2. Geological cross-section A-A' (acc. Poprawski 1987, Staśki 1992, modified). Explanations: 1 – Lower Carboniferous: grauwackes, schists, conglomerates; 2 – Lower Permian: conglomerates and sandstones; 3–6 – Triassic: 3 – Lower and Middle Bunter Sandstones: sandstones, mudstones, conglomerates; 4 – Roethian: dolomites, marls, limestones with evaporites; 5 – Muschelkalk: limestones, marls and dolomites; 6 – Keuper: claystones, mudstones, marls and sandstones; 7–8 – Cretaceous: 7 – Turonian: marls and sandstones; 8 – Cenomanian: sands and sandstones; 9 – Quaternary: sands, gravels, glacial till