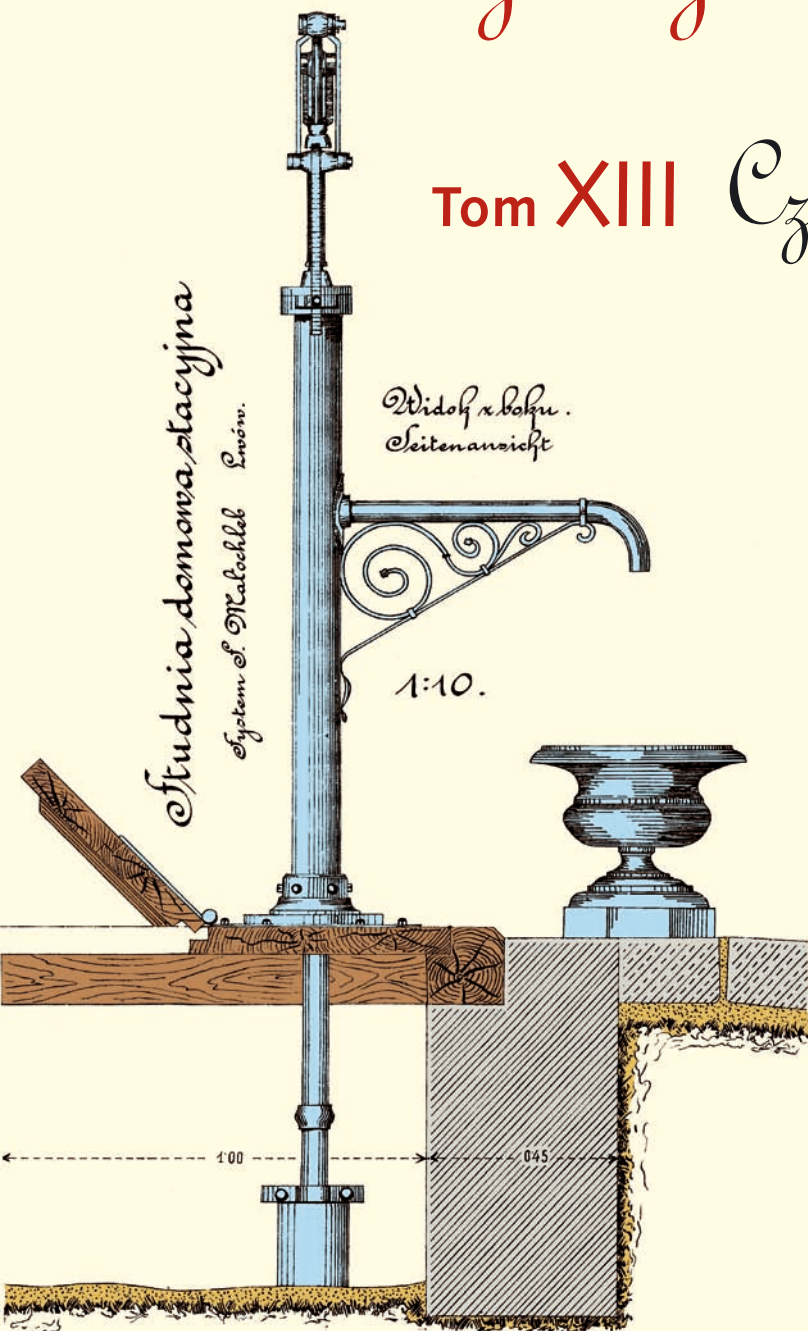


# Współczesne problemy hydrogeologii

Tom XIII Część 2.





Wydanie publikacji zostało sfinansowane przez  
Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska  
i Gospodarki Wodnej

Recenzenci:

Jadwiga Szczepańska  
Wojciech Ciężkowski  
Józef Górski  
Andrzej Kowalczyk  
Ewa Krogulec  
Grzegorz Malina  
Jerzy Małecki  
Marek Marciniak  
Jacek Motyka  
Marek Nawalany  
Jan Przybyłek  
Andrzej Rózkowski  
Andrzej Sadurski  
Andrzej Szczepański  
Stanisław Staśko  
Stanisław Witczak  
Andrzej Zuber

Redakcja: Andrzej Szczepański, Ewa Kmiecik, Anna Żurek

Teksty artykułów w częściach 2. i 3. zostały wydrukowane z wersji elektronicznej dostarczonej przez Autorów, metodą bezpośredniej reprodukcji (*camera ready*)

Projekt okładki i stron tytułowych: Andrzej Tomaszewski

Na okładce: fragment projektu studni miejskiej we Lwowie z 1906 roku  
— ze zbiorów prof. **Antoniego S. Kleczkowskiego** (1922–2006)

Korekta: Zespół

Skład komputerowy systemem  $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ : pre $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ t, [www.pretext.com.pl](http://www.pretext.com.pl)

Druk: ROMA-POL, [www.romapol.pl](http://www.romapol.pl)

ISBN-13 978-83-88927-16-4

Kazimierz Różański, Tadeusz Kuc,  
Wojciech Chmura, Monika Klish, Anna Żurek,  
Maria Chmiel

**Zanieczyszczenie azotanami zbiornika wód  
podziemnych GZWP 333 Opole-Zawadzkie  
w świetle badań izotopowych**

**Nitrates in the Opole-Zawadzkie Groundwater  
System — MGWB 333: an Isotopic Study**

**Słowa kluczowe**

wody podziemne, azotany, skład izotopowy azotanów, tryt

**Key words**

groundwater, nitrates, isotope composition of nitrates, tritium

**Abstract**

Origin of dissolved nitrates in Opole-Zawadzkie aquifer system (GZWP333) located in south-western Poland is discussed in the light of isotope data ( $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of nitrate, tritium content). Large variability of the measured parameters was observed. Nitrate content changes from ca. 0.5 to ca. 100 mg/dm<sup>3</sup>, whereas its isotopic composition changes from +1.1‰ do +32.8‰ and from -4.7‰ do +37.2‰, for  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ , respectively. Concentration of tritium ranges from 0 to ca. 13 TU. On the basis of isotope data a dominant role of diffuse source of nitrate (agriculture) was confirmed. In several cases, presence of the denitrification process was identified with the aid of isotope data. Waters with lack or low tritium content generally revealed very low nitrate content and signs of advanced denitrification process.

## 1. Wprowadzenie

Zanieczyszczenie wód podziemnych azotanami występuje na wielu obszarach, zarówno w kraju jak i w Europie oraz na świecie. Zwiększona zawartość azotanów ( $\text{NO}_3^-$ ) stwarza zagrożenie dla zdrowia, szczególnie w przypadku dzieci. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) określiła maksymalne dopuszczalne stężenie azotanów w wodzie pitnej wynoszące  $50 \text{ mgNO}_3^-/\text{dm}^3$ . Ta sama wartość została przyjęta przez polskie prawodawstwo.

Liczne badania wskazują, że skażenie wód podziemnych azotanami może wynikać z nałożenia się kilku przyczyn, takich jak: nadmierne nawożenie nieorganicznymi nawozami azotowymi, dopływ ścieków i odchodów zwierzęcych, używanych niejednokrotnie jako nawóz, dopływ wycieków z silosów kiszonkowych lub ze składowisk i zbiorników ścieków hodowlanych. Zanieczyszczenie wód podziemnych azotanami było przedmiotem licznych publikacji w literaturze krajowej i zagranicznej (przykładowo: Żurek, 2002; Bogardi, Kuzelka, 1991). Dla zachowania odpowiedniej jakości wód pitnych, a także wdrożenia odpowiedniego postępowania w przypadku zaistnienia skażenia, konieczne jest zidentyfikowanie głównych ognisk zanieczyszczeń oraz określenie dróg dopływu azotanów ( $\text{NO}_3^-$ ).

Na obszarach o intensywnej eksploatacji rolniczej można wyróżnić dwa podstawowe źródła azotanów:

- proces mineralizacji organicznego azotu glebowego, powstałego głównie w efekcie rozkładu pozostałości roślinnych, do azotu amonowego ( $\text{NH}_4^+$ ), a następnie proces nityfikacji  $\text{NH}_4^+$  kolejno do azotynów ( $\text{NO}_2^-$ ) i azotanów ( $\text{NO}_3^-$ );
- nawożenie mineralne i organiczne terenów upraw. Nawozy organiczne dostarczane są także bezpośrednio na obszarach pastwisk oraz mogą dopływać ze składowisk nawozów naturalnych i z kanalizacji.

Proces nityfikacji zachodzi w warunkach utleniających, przy udziale bakterii. Tak powstałe azotany mogą łatwo ulegać wymyciu do wód podziemnych, gdyż są najbardziej trwałą i mobilną formą azotu. Jedynym procesem mogącym istotnie obniżyć stężenia azotanów w wodzie podziemnej jest proces denityfikacji, przekształcający azotany do form gazowych azotu ( $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ). Zwykle proces ten zachodzi w warunkach beztlenowych w glebie i w wodach gruntowych, przy udziale węgla organicznego, i jest warunkowany obecnością bakterii denityfikacyjnych (*Pseudomonas denitrificans*). Podobny proces redukcji jest możliwy, przy dostępie siarczków, na przykład biogenicznego pirytu ( $\text{FeS}_2$ ) (Batchelor, Lawrence, 1978; Böttcher i in., 1990; Postma i in., 1991). Przypadki znaczącego obniżenia koncentracji azotanów w wodach podziemnych w wyniku redukcji zostały dobrze udokumentowane w licznych pracach (m.in. Fukada i in., 2004; Heaton i in., 2005; Buzek i in., 2006).

W trakcie zachodzenia reakcji chemicznych związanych z utlenianiem jonów amonowych ( $\text{NH}_4^+$ ) (nityfikacja), bądź redukcją azotanów ( $\text{NO}_3^-$ ) (denityfikacja) występuje frakcjonowanie izotopowe preferujące lekkie molekuly. Produkt reakcji jest zubożony w  $^{15}\text{N}$  ( $^{18}\text{O}$ ) w stosunku do substratu. Obserwacje procesów denityfikacji zachodzących zarówno w warunkach naturalnych jak i laboratoryjnych, dla szerokiego zakresu współczynników wzbogacenia w izotopy  $^{15}\text{N}$  i  $^{18}\text{O}$  wykazały, że stosunek wielkości wzbogacenia w izotop  $^{15}\text{N}$  i  $^{18}\text{O}$  w azotanach, które nie przereagowały jest w przybliżeniu stały i wynosi 0,5 (Aravena, Robertson, 1998). Prowadzi to do liniowej zależności pomiędzy  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{15}\text{N}$  mierzonych w azotanach pozostałych po denityfi-

kacji, a przesunięcie w kierunku bardziej dodatnich wartości dla obu izotopów zwiększa się z postępuem tej reakcji. Szerszy opis efektów izotopowych towarzyszących reakcjom chemicznym związanym z przetwarzaniem związków azotu w glebie i w środowisku wodnym można znaleźć w pracach przeglądowych (np. Kendall, 1998; Kendall, Aravena, 2000; Różański, Żurek, 2001).

## 2. Obszar badań

Obiektem badań był Główny Zbiornik Wód Podziemnych Opole–Zawadzkie (GZWP 333). Zbiornik GZWP 333 budują twory wapienia muszlowego o charakterze szczelinowo–krasowym wynikającym z jego lokalizacji w skałach węglanowych, głównie wapieniach i dolomitach, w których obecność szczelin i spękań oraz pustek krasowych jest podstawowym czynnikiem warunkującym przepływ wody. Na wodonośne piętro triasowe w tym rejonie składają się także zalegające poniżej poziomy retu i pstrego piaskowca, które wraz z klastycznymi osadami czerwonego spągowca tworzą wodonośny kompleks permotriasowy (Staško, 1992; Kryza, Staško, 2000).

Warunki hydrogeologiczne na obszarze badań determinuje monoklinalna struktura geologiczna warstw. Wychodnie poszczególnych warstw wodonośnych znajdują się na południe od Opola, w rejonie Strzelec Opolskich (rys. 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 wychodni wapienia muszlowego, częściowo przykrytą cienkim nakładem czwartorzędowym i pozbawioną izolującej pokrywy kajprowej, występują dogodne warunki zasilania i przepływu, pozwalające na powstanie znacznych zasobów wód podziemnych. W warunkach naturalnych, w okresie przedindustrialnym, strumień wód podziemnych był skierowany generalnie na północny-zachód, ku Odrze. W części północnej (zakrytej) zbiornika, pokrytej ilastymi osadami kajpru, warunki przepływu istotnie się pogarszają. Regionalny przepływ wód w tej części GZWP 333 odbywał się generalnie z południowego wschodu na północny zachód (rys. 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 Opola, Strzelec Opolskich, Tarnowa Opolskiego i Góraźdzy. Silna ingerencja górnicza w przeszłości dynamicznie zmienia aktualną sytuację hydrodynamiczną w rejonie Strzelec Opolskich, gdzie zalewaniu ulega kolejny poziom odkrywki nieczynnej cementowni w Rozmierce.

W GZWP 333, głównie w jego odsłoniętej części, obserwuje się od około 30 lat niekorzystne zmiany jakości związane z podwyższoną zawartością azotanów (Kryza, Staško, 2000; Pieczka, 2003). Problem ten jest szczególnie nasilony w części odkrytej zbiornika, głównie w rejonie Strzelec Opolskich i Tarnowa Opolskiego (rys. 1).



1 — 2 — 3 — 4 — 5 — 6 — 7 — 8 — 9 — 10 — 11 — 12 — 13 — 14  $10 \text{ mg NO}_3/\text{dm}^3$

**Rysunek 1.** Lokalizacja punktów poboru próbek na obszarze GZWP 333 Opole–Zawadzkie na tle warunków hydrogeologicznych i charakteru zagospodarowania terenu. Objaśnienia: 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 punktów pomiarowych (z numeracją wg tabeli 1); 9 — tereny rolnicze; 10 — lasy; 11 — tereny zabudowane, bez kanalizacji; 12 — tereny zabudowane z kanalizacją; 13 — granice rejonów: RTO — rejon Tarnowa Opolskiego, RK — rejon Kosic; 14 — stężenie azotanów (wysokość słupka w legendzie odpowiada  $10 \text{ mg NO}_3/\text{dm}^3$ )

**Figure 1.** Hydrogeological and land-use map of the study area — MGWB 333 Opole-Zawadzkie with the sampled points localization. Explanations: 1 — range of MGWB 333; 2 — range of Muschelkalk aquifer; 3 — range of Cretaceous aquifer; 4 — range of impermeable Keuper deposits; 5 — range of Quaternary cover; 6 — regional direction of groundwater flow; 7 — local directions of groundwater flow; 8 — sampling points (point numbers acc. table 1); 9 — agricultural areas; 10 — forests; 11 — rural areas without sewage system; 12 — towns with central sewage system; 13 — border of research regions: RTO — Tarnow Opolski region, RK — Kosice region; 14 — nitrate concentration in  $\text{mg NO}_3/\text{dm}^3$

Kilka większych ujęć w tym rejonie zostało wyłączonych z eksploatacji, ponieważ dostarczały wodę o stężeniach azotanów znacznie przekraczających dopuszczalne w Polsce wartości dla wód pitnych ( $50 \text{ mg NO}_3/\text{dm}^3$ ). Dla potrzeb zaopatrzenia ludności wykonuje się nowe studnie eksploatacyjne zlokalizowane w obszarze zakrytej części GZWP 333, lub pobierające wodę z głębszego poziomu pstrego 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 nie skanalizowane obszary zabudowane. Znacznie niższe zawartości azotanów w części zakrytej GZWP 333 mogą wynikać z wieku wody, (woda pochodzi sprzed okresu intensywnych wpływów antropogenicznych), lub być efektem procesu denitryfikacji, któremu w obszarze przykrytym osadami kajpru mogą sprzyjać warunki obniżonego Eh.

## 2. Metodyka pomiarowa

Pomiary połowe zawartości azotanów w badanych próbach wód wykonano za pomocą kolorymetru HACH DR/890, z precyzją na poziomie 7%. W laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej WGGiOŚ AGH dokonywano ponownych analiz zawartości  $\text{NO}_3^-$  stosując metodę fotometryczną o poziomie wykrywalności ok.  $0,5 \text{ mgNO}_3/\text{dm}^3$ .

Pomiar zawartości trytu w badanych próbach wód podziemnych prowadzono stosując wzbogacenie elektrolityczne i pomiar aktywności trytu przy pomocy niskotłowej spektrometrii scyntylacyjnej. Stężenie trytu wyrażane jest w jednostkach trytowych. Jedna jednostka trytowa (TU) odpowiada stosunkowi izotopowemu  $^3\text{H}/^1\text{H} = 10^{-18}$  (1 T.U. = 0,1192 Bq/kg wody). Typowe niepewności oznaczenia trytu (jedno odchylenie standardowe) podane są w tabeli 1.

Skład izotopowy azotu i tlenu w azotanach określono stosując tradycyjną procedurę konwersji  $\text{NO}_3^-$  do  $\text{N}_2$  i  $\text{CO}_2$ , a zmierzone stosunki izotopowe  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  i  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  wyrażono przy pomocy wielkości ‘ $\delta$ ’ zdefiniowanej jako względne odchylenie od przyjętego standardu. Formułę dla  $\delta^{15}\text{N}$  przedstawia wzór (1). Dla  $\delta^{18}\text{O}$  zapis jest analogiczny.

$$\delta^{15}\text{N} = \left[ \frac{\left( \frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right)_{sa}}{\left( \frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right)_{st}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

Indeksy ‘sa’ i ‘st’ odnoszą się odpowiednio do stosunków izotopowych dla próbki i standardu. Wartości liczbowe  $\delta^{15}\text{N}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  podawane są względem standardów, którymi są odpowiednio: dla azotu — skład izotopowy azotu atmosferycznego (Mariotti, 1983), dla tlenu — międzynarodowy wzorzec V-SMOW (Coplen, 1996). Typowa niepewność pomiaru  $\delta^{15}\text{N}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  (jedno odchylenie standardowe) wynosi odpowiednio 0,1‰ i 0,2‰. Dla prób zawierających niewielkie stężenia azotanów może być ona wyższa, nie przekracza jednak z reguły 1‰.

Pomiary stężenia trytu oraz składu izotopowego azotanów wykonano w Zespole Fizyki Środowiska WFiŚ AGH.

**Tabela 1.** Stężenia azotanów, ich skład izotopowy oraz zawartość trytu w wodach podziemnych GZWP333 w latach 2005–2006. Objaśnienia: wiek utworów wodonośnych: Tm — wapień muszlowy; Tr — ret; Tp — pstry piaskowiec; P — perm; C — karbon. W nawiasach podano głębokość studzien i otworów

**Table 1.** Nitrate content,  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of nitrate, and tritium concentration in the sampled point in MGWB 333. Explanation: Tm — Muschelkalk; Tr — Roeth; Tp — Bunter Sandstone; P — Perm; C — Carbon. In brackets the well depths are signed

Kod	Miejsce poboru	Data poboru	Warstwa wodonośna	Głębokość zafiltrowania [m]	$\delta^{15}\text{N}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\text{NO}_3^-$ [mg/dm <sup>3</sup> ]	Tryt [TU]
St-01	Szczepanek	02-11-05	Tm	77-87 (90)	+4,5±0,1	+14,3±0,2	42,0	10,5±0,6
St-02	Jemielnica	02-11-05	Tm	73-103 (108)	+5,4±0,1	+14,3±0,2	100,5	10,3±0,6
St-03	Kosice 2A	02-11-05	Tm	40-70 (85)	+3,9±0,1	+14,1±0,2	29,0	10,2±0,6
St-04	Kosice 3A	02-11-05	Tm	40-70 (85)	-	+20,0±0,3	<0,5	1,8±0,5
		28-07-06			+23,5±0,1	+37,2±0,9	0,6	2,1±0,3
		02-11-06			+22,8±0,9	+26,4±0,2	6,7	3,0±0,4
St-05	Rozmierka	02-11-05	Tm	68-87 (90)	+5,4±0,1	+14,5±0,2	41,5	11,3±0,7
St-06	Sucha	02-11-05	Tm	42-57 (59)	+7,1±0,1	+17,0±0,2	45,0	11,7±0,7
St-07	Kalinowice	02-11-05	Tm+Tr	50-68 (70)	+1,1±0,2	+14,2±0,2	45,5	11,0±0,7
St-08	Izbicko	08-11-05	Tm	33-48 (57)	+4,9±0,1	+15,1±0,2	93,0	13,0±0,8
St-09	Poznowice	08-11-05	Tm+Tr	22-60 (60,5)	+3,6±0,1	+14,2±0,2	69,0	10,8±0,7
St-10	Raszowa	08-11-05	Tm	85-105, 115-135 (185)	+6,1±0,1	+15,5±0,2	23,0	3,7±0,5
St-11	Tarnów Opolski	08-11-05	Tm	48-58 (60)	+1,2±0,1	+14,5±0,2	90,0	12,9±0,8
St-12	Grotowice 1B	08-11-05	Tp+P	100-180 (182)	+6,0±0,1	+16,6±0,2	11,8	6,9±0,5
St-13	Lutnia – ciek	08-11-05			+6,2±0,1	+15,0±0,2	81,0	12,8±0,8
St-14	Grotowice 6B	08-11-05	Tm	120-156 (160)	+5,5±0,1	+15,5±0,2	40,0	12,5±0,7
		28-07-06			+5,8±0,1	+16,0±0,2	46,0	9,5±0,5
St-15	Malnia-źródło	08-11-05	Tr	-	+5,1±0,2	+16,5±0,2	58,0	9,8±0,7
St-16	Jemielnica (p.p.)	02-11-05	Tp	190-250 (266)	+16,2±0,3	+15,5±0,2	<0,5	-
St-18	Żlinice S3	28-07-06	Tm	82-104, 116-150 (160)	+17,5±0,1	+3,2±0,4	27,0	10,4±0,6
St-19	Krośnica 46	28-07-06	Tm	95-135, 140-160 (185)	+32,8±1,1	+32,5±0,5	<0,5	0,0±0,3
St-21	Blotnica Strzelecka	02-11-06	Tr	20-37 (40)	+5,8±0,2	+6,7±0,9	30,0	10,6±0,6
St-22	Farska Kolonia	02-11-06	Tm	28-38 (42)	+25,5±0,1	+11,5±0,2	24,0	8,8±0,6
St-23	Cementownia (S-2)	02-11-06	Tm	20-24 (26)	+8,9±0,1	+4,4±0,4	30,0	11,4±0,6
St-25	Kosice 5A	02-11-06	Tp+P+C	250-300	+29,8±0,1	-	<0,5	1,1±0,3
St-26	Rejon Tarnów Op.	11-11-06	Tm	39-41 (51)	+25,1±0,1	+12,6±0,5	86,0	9,9±0,6
St-27	Rejon Tarnów Op.	11-11-06	Tm	30-32 (36)	+3,3±0,1	+1,3±0,2	58,0	10,2±0,6
St-28	Rejon Tarnów Op.	11-11-06	Tm	35-37 (41)	+32,7±1,4	+18,6±0,3	20,0	9,5±0,6
St-29	Rejon Tarnów Op.	11-11-06	Tm	47-49 (51)	+4,9±0,1	+6,9±0,2	35,0	8,5±0,5
St-30	Rejon Tarnów Op.	11-11-06	Tm	45-47 (51)	+5,9±0,1	+10,9±0,5	32,0	12,4±0,6



Tabela 1. cd

Table 1. cont.

Kod	Miejsce poboru	Data poboru	Warstwa wodonośna	Głębokość zafiltrowania [m]	$\delta^{15}\text{N}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\text{NO}_3^-$ [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	Tryt [TU]
St-31	Rejon Tarnów Op.	03-11-06	Tm	44-46 (51)	+22,8±0,1	+10,4±0,2	64,0	12,8±0,7
St-32	Rejon Tarnów Op.	11-11-06	Tm	46-48 (51)	+19,0±0,1	+20,0±0,2	78,0	12,0±0,6
St-33	Tarnów Op. rzapie	15-11-06	Tm	—	+24,9±0,1	+14,1±0,5	76,0	10,5±0,6
St-34	MW P-1	11-11-06	Tm	23-25 (27)	+19,6±0,1	-4,7±0,2	80,5	12,6±0,6
St-35	Kosorowice	11-11-06	Q+Tm	(18)	+25,5±0,1	+12,2±0,2	29,0	13,1±0,7
St-36	Kamień Śląski 1	11-11-06	Tm	(70)	+23,9±0,3	+27,1±0,2	<0,5	9,2±0,6

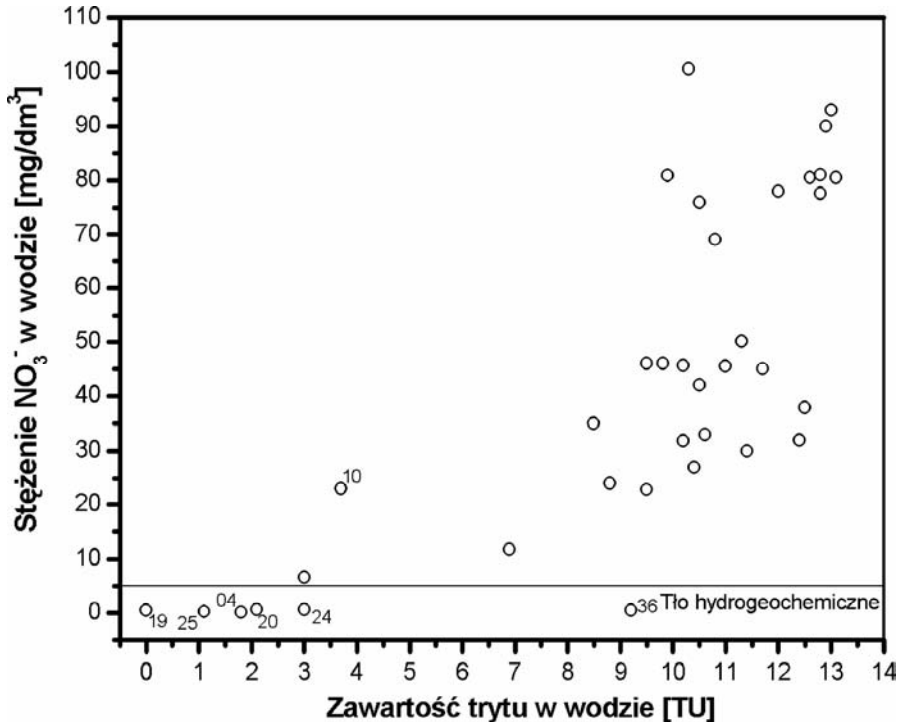
#### 4. Wyniki badań i dyskusja

W trakcie serii pomiarowych przeprowadzonych w 2005 i 2006 roku opróbowano ogółem 33 punkty pomiarowe na obszarze GZWP 333. Z wyjątkiem St-33 (rzapie w kopalni odkrywkowej Tarnów Opolski), St-13 (ciek Lutnia) i St-15 (źródło w Malni), pozostałe punkty stanowią studnie eksploatacyjne lub otwory piezometryczne. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 1 oraz na rysunkach 2 i 3. W Tabeli 2 porównano wyniki pomiarów zawartości azotanów, ich składu izotopowego oraz stężenia trytu dla dziewięciu studzien, uzyskane w 2002 oraz 2005 i 2006 roku.

W próbkach wód pobranych w 2005 i 2006 roku obserwuje się szeroki zakres stężeń  $\text{NO}_3^-$ ; od wartości poniżej progu wykrywalności (ok.  $0,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) do ponad  $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Również szeroki jest zakres zmian składu izotopowego azotanów:  $\delta^{15}\text{N}$  zmienia się od +1,1‰ do +32,8‰ a  $\delta^{18}\text{O}$  od -4,7‰ do +37,2‰. Stężenie trytu zmienia się od 0 TU do 13,1 TU. Generalnie, próby o niskiej zawartości trytu mają również niskie stężenia azotanów (rys. 2). Śladowe stężenia azotanów ( $< 0,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) wystąpiły w pięciu studniach (St-4, St-16, St-19, St-25, St-36). Skład izotopowy azotanów w tych studniach (zależność  $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$  — por. rys. 3) sugeruje daleko posunięty proces denitryfikacji. Stężenia azotanów w wodach podziemnych do ok.  $4 \text{ mg}/\text{dm}^3$  uznawane są za naturalne tło hydrogeochemiczne (Witczak, Adamczyk, 1995).

Studnie wykazujące znaczne stężenia trytu (powyżej 10 TU) posiadają z reguły skład izotopowy azotanów plasujący się w zakresach odpowiadających azotanom glebowym lub typowy dla gleb nawożonych (rys. 3). Studnie te charakteryzują się również znacznymi stężeniami azotanów (powyżej  $10 \text{ mg NO}_3/\text{dm}^3$ ).

Dane te wskazują na niedawną infiltrację i słaby stopień przetworzenia azotanów. Wcześniejsze badania prowadzone na terenie GZWP 333 (Chmura i in., 2003) również wskazały możliwość istnienia stosunkowo szybkich składowych przepływu, mimo że na podstawie opracowań modelowych średni wiek wody jest znaczny (pow. 50 lat).



**Rysunek 2.** Zależność stężenia rozpuszczonych azotanów od zawartości trytu dla ujęć wody obszaru GZWP 333 w latach 2005–2006. Wyróżniono zakres tła hydrogeochemicznego (linia ciągła). Studnia St-10 wykazuje cechy wody mieszanej

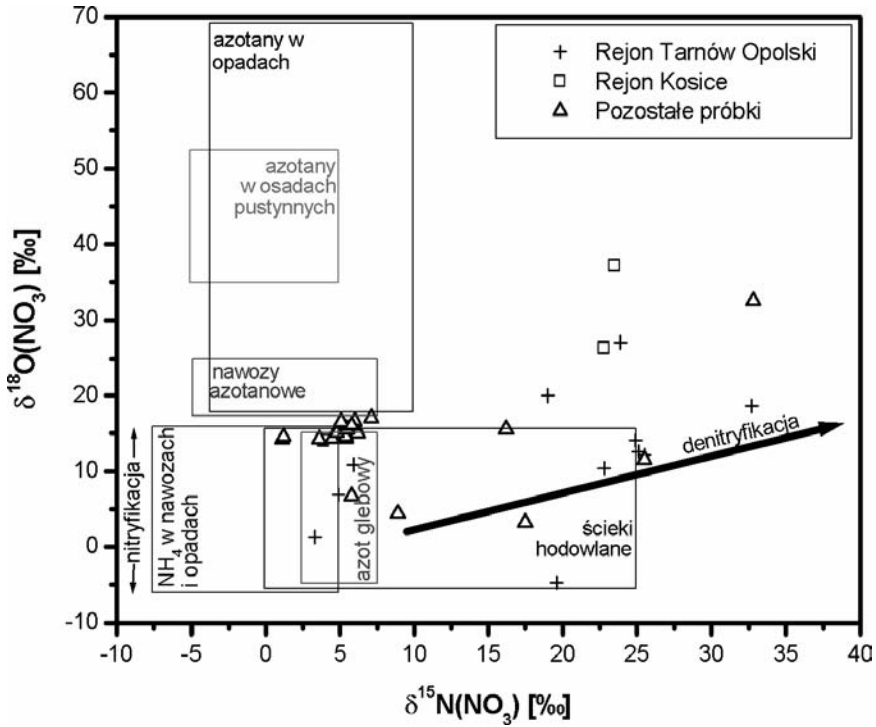
**Figure 2.** Nitrate concentration versus tritium content in the sampled wells of MGWB 333 in 2005 - 2006. Heavy line indicates the upper limit of natural hydrogeochemical background of  $\text{NO}_3^-$  in groundwater. Mixed water is identified in St-10 well

W studniach obserwacyjnych w rejonie leja depresyjnego Kopalni Tarnów Opolski (RTO na rysunku 1) występuje bardzo silne zróżnicowanie stężenia azotanów. Największe stężenia obserwuje się w centrum leja, czyli w rząpiu (St-33), i na N oraz NW od niego (rys. 1). Skład izotopowy azotanów dla zdecydowanej większości studzien tego rejonu odpowiada skażeniom ściekami i nawozami naturalnymi. Zmierzone wartości stężeń  $\text{NO}_3^-$  dla S i SE skraju leja (St-28, St-29) są niższe i zawierają się w przedziale 20–35  $\text{mgNO}_3^-/\text{dm}^3$ . Skład izotopowy dla studni St-29 jest charakterystyczny dla azotu glebowego natomiast dla studni St-28 wskazuje na obecność zaawansowanego procesu denitryfikacji. Rejon NE leja depresyjnego (St-11, St-26, St-27, St-32) charakteryzuje się wysokimi zawartościami azotanów (między 58 i 90  $\text{mgNO}_3^-/\text{dm}^3$ ), przy czym ich skład izotopowy odpowiada bądź warunkom glebowym (St-11), bądź zaawansowanemu procesowi denitryfikacji (pozostałe studnie). Studnie tej grupy usytuowane są na terenach rolniczych, w obszarze wschodni GZWP 333, nie osłoniętym izolującą pokrywą kajpru.

W zachodniej, otwierającej się w kierunku Odry, części leja mierzone parametry badanych studzien (St-30, St-31, St-34, St-35) zbliżone są do obserwowanych w centrum leja, przy

czym studnia St-34 może być dodatkowo zanieczyszczona w wyniku domieszania się młodej wody silnie skażonej ściekami komunalnymi z pobliskich Kosorowic.

Punkt St-33 (rzapie), znajdujący się w centralnej części odkrywki Kopalni Tarnów Opolski, charakteryzuje się wodą o zbliżonych parametrach do wody ze studzien w NE części leja depresyjnego. Skład izotopowy saletry amonowej ( $\delta^{15}\text{N} = -0,38\text{‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O} = +14,4\text{‰}$ ) używanej jako składnik materiałów wybuchowych do kruszenia złoża jest odmienny od składu izotopowego azotanów występujących w okolicznych studniach. Wyklucza to hipotezę, że materiały wybuchowe mogą być przyczyną skażenia azotanami w rejonie kopalni.



**Rysunek 3.** Skład izotopowy azotu i tlenu w azotanach rozpuszczonych w wodach podziemnych GZWP 333. Zaznaczono zakresy składu izotopowego dla różnych typów skażeń. Strzałka wskazuje kierunek zmian powodowanych denityfikacją

**Figure 3.**  $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3)$  versus  $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3)$  for the MGWB 333 groundwater. The isotopic composition ranges for the different nitrate sources are signed. The arrow indicates direction of the denitrification process

Studnie eksploatacyjne (St-03, St-04, St-25) zlokalizowane w rejonie Kosic (RK na rys. 1), w centralnej części badanego zbiornika GZWP 333, znajdują się w niewielkiej odległości od siebie i sięgają do różnych poziomów wodonośnych. Dostarczają one wodę znacznie różniącą się stężeniami trytu i zawartością rozpuszczonych azotanów (tab. 1). Otwór St-03 charakteryzuje się młodą wodą pochodzącą z płytkich warstw wapienia muszlowego (stężenie trytu 10.2 TU), pośrednią wartością stężenia azotanów (29  $\text{mgNO}_3/\text{dm}^3$ ), oraz składem izotopowym

odpowiadającym nie przetworzonym azotanom wyplukiwanym bezpośrednio z gleby i nawożonych pól uprawnych. W studni St-04, opróbowanej trzykrotnie w okresie 2005–2006, zaobserwowano stopniowy wzrost stężenia azotanów, przy wzrastającym stężeniu trytu. Wskazuje to na rosnący udział młodej składowej w wodzie dopływającej do tej studni. Skład izotopowy azotanów sugeruje daleko posunięty proces denitryfikacji. Badania mikrobiologiczne wykazały obecność dużej ilości bakterii denitryfikacyjnych w tym otworze. Inne studnie zlokalizowane w centralnej, odkrytej części GZWP 333 (St-01, St-02, St-05, St-21, St-22, St-23) charakteryzują się stężeniem trytu między 8 a 11 TU, znacznymi zawartościami azotanów oraz składem izotopowym charakterystycznym dla azotanów glebowych. Studnia St-16 czerpiąca wodę z głębszych poziomów, zawiera tylko śladowe ilości azotanów o składzie izotopowym wskazującym na obecność procesu denitryfikacji (stężenie trytu nie było mierzone).

Studnia St-19 zlokalizowana w północnej części GZWP 333 czerpie wodę z warstwy wapienia muszlowego położonej głęboko pod izolującą pokrywą kajpru. Śladowe stężenie azotanów, ich skład izotopowy, oraz brak trytu jednoznacznie wskazują na wodę starą (>50 lat), z silnie zredukowaną zawartością azotanów poprzez denitryfikację. Zupełnie odmienny skład izotopowy, charakterystyczny dla azotanów glebowych występuje dla studni St-10, która dostarcza wodę również spod pokrywy kajprowej, ale znajduje się blisko granicy zasięgu tej pokrywy. Zmierzone stężenie trytu wynoszące 3,7 TU, przy stężeniu azotanów 23 mgNO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>, sugerują wodę mieszaną, ze składową będącą wodą współczesną, skażoną azotanami, które nie podlegały procesowi denitryfikacji.

**Tabela 2.** Zmiany stężenia azotanów, ich składu izotopowego i stężenia trytu w wybranych studniach GZWP333 w latach 2002–2006

**Table 2.** Changes of nitrate content,  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of nitrate and tritium concentration in the MGWB 333 at 2002–2006

Kod próbki	Miejsce poboru	Pobór próbek w XI 2002					Pobór próbek w XI 2005–XI 2006				
		Data poboru	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]	$\delta^{15}\text{N}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	Tryt [TU]	Data poboru	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]	$\delta^{15}\text{N}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	Tryt [TU]
St-01	Szczepanek	22/11/02	93,9	+0,2	+13,3	13,1	02/11/05	42,0	+4,5	+14,3	10,5
St-02	Jemielnica	22/11/02	116,0	+2,6	+13,8	11,7	02/11/05	100,5	+5,4	+14,3	10,3
St-04	Kosice 3A	22/11/02	6,6	+4,3	+14,6	1,1	02/11/05	<0,5	-	+20,0	1,8
							28/07/06	0,6	+23,5	+37,2	2,1
							02/11/06	6,7	+22,8	+26,4	3,0
St-05	Rozmierka	22/11/02	75,7	+3,7	+16,6	13,7	02/11/05	41,5	+5,4	+14,5	11,3
St-06	Sucha	22/11/02	91,6	+5,0	+17,2	13,5	02/11/05	45,0	+7,1	+17,0	11,7
St-07	Kalinowice	22/11/02	127,0	+2,1	+16,1	12,7	02/11/05	45,5	+1,1	+14,2	11,0
St-12	Grotowice 1B	22/11/02	24,3	+3,3	+13,4	9,5	08/11/05	11,8	+6,0	+16,6	6,9
St-14	Grotowice 6B	22/11/02	85,4	+4,3	+14,5	14,7	08/11/05	40,0	+5,5	+15,5	12,5
							28/07/06	46,0	+5,8	+16,0	9,5
St-25	Kosice 5A	22/11/02	2,2	+4,4	-	0,0	02/11/06	<0,5	+29,8	-	1,1

W tabeli 2 porównano stężenia trytu, zawartości azotanów i ich skład izotopowy dla 9 studzien zlokalizowanych w centralnej części zbiornika, uzyskane w czasie serii pomiarowej w 2002 roku z wartościami zmierzonymi w tych studniach w trakcie serii w 2005 i 2006 roku.

W próbach pobranych w 2005 i 2006 roku zaobserwowano generalnie niższe stężenia azotanów w porównaniu z sytuacją w 2002 roku. Zmienność w czasie stężenia azotanów, składu izotopowego i zawartości trytu obserwowana dla niektórych studzien wskazuje na dużą dynamikę systemu.

Wielokrotnie opróbowywana studnia St-4 zmieniła skład izotopowy z odpowiadającego azotanom glebowym na wykazujący znacznie posunięty proces denitryfikacji, przy równoczesnym fluktuowaniu stężenia azotanów. Zwiększająca się zawartość trytu sugeruje dopływ młodszej wody, co daje niejednoznaczny obraz zachowania się systemu. Zmiany zawartości trytu w latach 2002–2006 dla wszystkich studzien z wyjątkiem St-4 wykazują spadek. Dalsza obserwacja, przynajmniej niektórych studzien, powinna pozwolić na pełniejszy opis dynamiki przyływu wód i trendów zmian stopnia zanieczyszczenia azotanami zbiornika GZWP 333.

## 5. Wnioski

Przedstawiona praca ilustruje wykorzystanie składu izotopowego azotanów rozpuszczonych w wodzie do identyfikacji ich pochodzenia. W przebadanych ujęciach wody zbiornika GZWP 333 stwierdzono silne zróżnicowanie stężenia i składu izotopowego azotanów. Stężenie azotanów zmienia się w przedziale od ok. 0,5 do ok. 100 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>, natomiast jego skład izotopowy w granicach od +1,2‰ do +32,8‰ dla δ<sup>15</sup>N i od -4,7‰ do +37,2‰ dla δ<sup>18</sup>O.

Pomiar składu izotopowego rozpuszczonych azotanów w badanych ujęciach umożliwił rozpoznanie pochodzenia azotanów występujących w badanym systemie. Potwierdzono dominującą rolę rozproszonego ogniska obszarowego związanego z rolnictwem (nawozy mineralne). W kilku przypadkach uzyskane dane izotopowe sugerują dominującą rolę nawożenia organicznego bądź wpływu ognisk punktowych zanieczyszczenia. W wodach, w których występują znaczne ilości trytu sugerujące niedawną infiltrację, skład izotopowy NO<sub>3</sub><sup>-</sup> odpowiada azotanom naturalnie występującym w glebie lub w nawozach.

W kilku badanych studniach, na podstawie analiz składu izotopowego azotanów możliwe było wykazanie obecności procesu denitryfikacji. Dla wód o znacznym stopniu denitryfikacji obserwowano z reguły niewielkie stężenie trytu bądź jego brak.

Obserwacja czasowych zmian badanych parametrów w systemie wskazuje na dużą dynamikę przepływu wód, która usprawiedliwia występującą zmienność składu izotopowego. Zmierzone w latach 2002–2006 zawartości trytu będą wykorzystane do wyznaczenia średniego czasu przejścia znacznika i wieku wód.

Badania wykonane dla zbiornika GZWP 333 potwierdziły znaczny potencjał metod izotopowych dla rozpoznania pochodzenia podwyższonych stężeń azotanów w wodach, jak również dla identyfikacji i scharakteryzowania dynamiki procesów denitryfikacji zachodzących w systemach wód podziemnych.

## Literatura

- Aravena R., Robertson W.D., 1998: *Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: Study of nitrate from a large-flux septic system plume*. Ground Water 36(6),975-982.
- Barchelor B., Lawrence A., 1978: *A kinetic model for autotrophic denitrification using elemental sulfur*. Water Resour. Res. 12(12), 1075-1084.
- Bogardi, I., Kuzelka, R.D., (Eds), 1991: *Nitrate Contamination*. Springer, Berlin.
- Böttcher J., Strobel O., Voerkelius S., Schmidt H.L., 1990: *Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer*. J. Hydrol. 114 (3-4), 413-424.
- Buzek F., Kadlecova R., Knezek M., 2006: *Model reconstruction of nitrate pollution of riverbank filtration using  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  data*, Karany, Czech Republic. Appl. Geochem. 21(4), 656-674.
- 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*. [w] Współczesne Problemy Hydrogeologii, Tom XI, cz. 2, 73-80.
- Coplen T.B., 1996: *New guidelines for reporting stable hydrogen, carbon and oxygen isotope-ratio data*. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 3359-3360.
- Fukada T., Hiscock K.M., Dennis P.F., 2004: *A dual-isotope approach to the nitrogen hydrochemistry of an urban aquifer*. Appl. Geochem. 19(5), 709-719.
- Heaton T.H.E., Trick J.K., Williams G.M., 2005: *Isotope and dissolved gas evidence for nitrogen attenuation in landfill leachate dispersing into a chalk aquifer*. Appl. Geochem. 20(5), 933-945.
- Kendall, C., 1998: *Tracing nitrogen sources and cycling in catchments*. [w] Isotope Tracers in Catchments Hydrology. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 519-576.
- Kendall, C., Aravena, R., 2000: *Nitrate isotopes in groundwater systems*. [w] Environmental Tracers in Subsurface Hydrology, Cook, W.P., Herczeg, A.L., Kluwer Academic Publishers, Boston, 261-297.
- Kryza J., Staško S., 2000: *Groundwater flow rate and contaminant migration in fissure-karstic aquifer of Opole Triassic System*. Environ. Geol. 39 (3-4), 384-389.
- Pieczka D., 2003: *Zmiany jakości wód podziemnych na obszarze GZWP 333 Opole Zawadzkie*. Praca magisterska, Wydz. Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, AGH, Kraków.
- Postma D., Boesen C., Kristiansen H., Larsen F., 1991: *Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling*. Water Res. 27(8), 2027-2045.
- Różański K., Żurek A., 2001: *Identyfikacja pochodzenia azotanów w wodach podziemnych na podstawie ich składu izotopowego*. [w] Współczesne problemy Hydrogeologii, t.2; SUDETY, ISBN 83-87320-91-9, Wrocław, str.403 – 412.
- Staško S., 1992: *Wody podziemne w węglanowych utworach triasu Opolskiego*. Prace Geol.-Mineral., Acta Univers. Wratislaviensis, Wrocław.
- Witezak S., Adameczyk A., 1995: *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*. T.2. PIOŚ. Warszawa.
- Żurek A., 2002: *Azotany w wodach podziemnych*. Biuletyn PIG, 400, 114 – 141.

*Niniejsza praca została sfinansowana głównie za środków MNiSW (grant nr 18.25.220.520), a także z funduszu statutowego Katedry Zastosowań Fizyki Jądrowej WFiIS AGH (umowa nr 11.11.220.01) oraz Zakładu Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej WGGiOŚ AGH (umowa nr 11.11.140.139).*