

GENEZA SIARCZANÓW W GŁĘBOKIM PLEJSTOCENSKIM POZIOMIE WODONOŚNYM W REJONIE WYSOKIEJ NA PODSTAWIE BADAŃ IZOTOPOWYCH I MIKROBIOLOGICZNYCH

THE ORIGIN OF SULPHATES IN THE DEEP PLEISTOCENE AQUIFER NEAR WYSOKA BASED ON ISOTOPIC AND MICROBIOLOGIC RESEARCH

TOMASZ KOTOWSKI¹, ALEKSANDRA BURKOWSKA²

Abstrakt. Celem przeprowadzonych badań była identyfikacja źródła pochodzenia siarczanów w głębokim poziomie wodonośnym w rejonie Wysokiej. W pracy zaprezentowano wyniki badań składu izotopowego siarczanów oraz badań mikrobiologicznych w obszarze badań. Teren badań znajduje się w zachodniej części Pojezierza Krajeńskiego, gdzie głęboki poziom plejstoceniowy występuje w obrębie doliny kopalnej w rejonie Wysokiej. W obszarze doliny kopalnej wody podziemne głębokiego poziomu plejstoceniowego zawierają podwyższone zawartości jonów siarczanowych i chlorkowych. Podwyższone stężenie chlorków w głębokim plejstoceniowym poziomie wodonośnym jest związane z ascencją solanek z poziomów mezozoicznych, natomiast źródłem siarczanów jest utlenianie pirytu przez bakterie z gatunku *Thiobacillus denitrificans*.

Słowa kluczowe: wody podziemne, izotopy środowiskowe, siarczany, piryt, *Thiobacillus denitrificans*.

Abstract. The aim of this study was to identify the origin of sulphates in a deep Pleistocene aquifer in the Wysoka area. The isotopic composition of sulphates and microbiological conditions in the aquifer are presented in the paper. The study area is located in the western part of the Krajna Lakeland, where the deep Pleistocene sandy aquifer was found over an area of buried valley in the vicinity of Wysoka. The groundwater of the deep aquifer contains increased concentration of sulphate and chloride ions. The elevated chloride concentrations in the aquifer are related to the ascending brines from Mesozoic formations. However, the origin of sulphates in the deep Pleistocene aquifer is related to oxidation of pyrite by *Thiobacillus denitrificans*.

Key words: groundwater, environmental isotopes, sulphates, pyrite, *Thiobacillus denitrificans*.

WSTĘP

W obszarze doliny kopalnej w rejonie Wysokiej i Bądeca (zachodnia część Pojezierza Krajeńskiego) stwierdzono występowanie w latach 1970–2007 progresji stężeń jonów SO_4^{2-} i Cl^- w wodach głębokiego poziomu plejstoceniowego. Z uwagi na fakt, iż ujęcie w Wysokiej stanowi główne źródło zaopatrzenia w wodę dla znacznego obszaru, istotnym za-

gadnieniem jest określenie źródła pochodzenia tych jonów oraz dynamiki zmian ich stężeń. Wyniki badań przedstawione w artykule stanowią zakończenie prac nad kształtowaniem się składu chemicznego wód podziemnych w tym rejonie (Kotowski, 2007; Kotowski, Kachnic, 2007).

¹ Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, ul. Wybickiego 7, 31-261 Kraków; e-mail: kotowski.tomasz@gmail.com

² Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Biologii i Nauk o Ziemi, ul. Gagarina 9, 87-100 Toruń

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

W obrębie osadów plejstocenu w obszarze badań występują dwa lub trzy genetycznie odmienne, różnowiekowe poziomy wodonośne. Poziom głęboki, wykształcony w obrębie najstarszych w tym rejonie piaszczystych osadów plejstocenu, występuje jedynie w obrębie doliny kopalnej w rejonie Wysokiej na głębokości 100–120 m. W tym obszarze głęboki poziom plejstoceński wspólnie z poziomem miocenijskim tworzą jeden wspólny system krążenia wód podziemnych

(Kachnic, Kotowski, 2004). Spąg głębokiego plejstoceńskiego poziomu wodonośnego zalega na słabo przepuszczalnych osadach neogenu. Warstwy wodonośne, z których pochodzą analizowane próbki (tab. 1), pozostają w bezpośredniej łączności hydraulicznej. Obszerna charakterystyka warunków hydrogeologicznych występujących w obszarze badań została przedstawiona w pracach Kachnic i Kotowskiego (2004) oraz Kotowskiego (2005).

METODYKA BADAŃ I PREZENTACJA WYNIKÓW

W celu oznaczenia składu izotopowego jonów siarczanowych w głębokim plejstoceńskim poziomie wodonośnym pobrano trzy próbki wody. Dodatkowo, w celach porównawczych, pobrano jedną próbkę z poziomu miocenijskiego (Debrzno). Lokalizację pobranych próbek przedstawiono na fig. 1A.

Poza rejonem Bądecz i Wysokiej stężenia jonów siarczanowych w analizowanym poziomie wodonośnym są bardzo niskie, co praktycznie uniemożliwia przeprowadzenie większej liczby oznaczeń (fig. 1B). We wszystkich badanych próbkach nie stwierdzono obecności trytu oraz typowych wskaźników antropopresji, co pozwoliło wykluczyć możliwość znacznego dopływu wód zanieczyszczonych antropogenicznie (Kotowski, 2008).

Preparatyka BaSO_4 , wykorzystywanego do badań izotopowych, została wykonana zgodnie z zaleceniami prezentowanymi w pracy de Groot (red., 2004). Skład izotopowy siarczanów został oznaczony w Pracowni Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 1.

Na figurze 2 przedstawiono skład izotopowy $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-}) badanych próbek w funkcji stężenia jonów SO_4^{2-} (A) oraz zmienność czasową stężeń jonów siarczanowych i chlorkowych dla próbek pochodzących z Bądecz (B).

Pomimo niewielkiej liczby oznaczeń widoczny jest wyraźny spadek zawartości jonów siarczanowych przy jednoczesnym wzroście wartości $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-}), co według licznych autorów wskazuje na występowanie procesów redukcji bak-

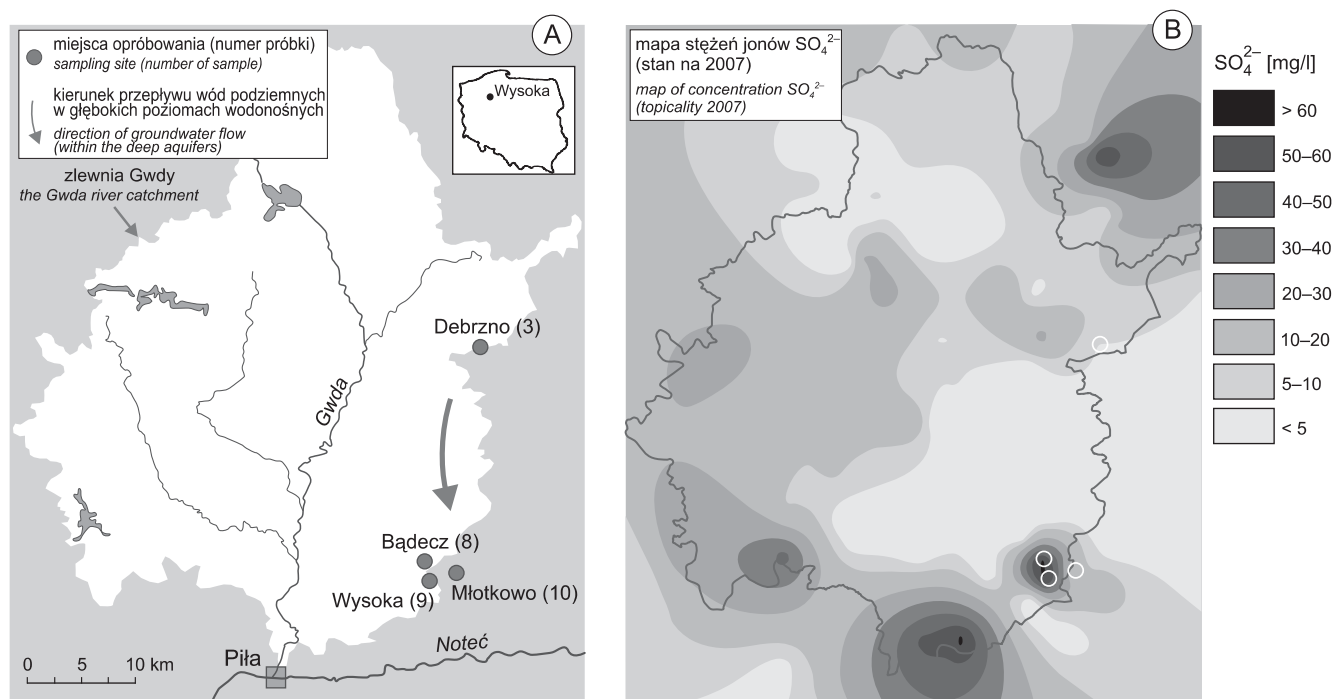


Fig. 1. Lokalizacja miejsc poboru próbek do badań oraz mapa stężeń jonów SO_4^{2-} w obszarze badań na tle zlewni Gwdy

Location sampling site and the map concentration of SO_4^{2-} ions at study area against Gwda catchments

Tabela 1

Skład izotopowy siarczanów, parametry studni, stężenia jonów SO_4^{2-} i Cl^- oraz liczebność bakteriiIsotopic composition of sulfates, concentration of SO_4^{2-} and Cl^- ions, well's parameters and abundance of microorganisms

Nr próbki	Data poboru	Lokalizacja	Głębokość stropu warstwy wodonośnej oraz zafiltrowania ¹⁾ [m]	SO_4^{2-} [mg/l]	Cl^- [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰] NBS-127 ²⁾	$\delta^{18}\text{O}$ [‰] VSMOW ³⁾	Ogólna liczba bakterii ⁴⁾ / liczebność ⁵⁾ <i>Thiobacillus denitrificans</i>
3	07.08.2007	Debrzno	149/177	7,9	6,4	4,57	10,48	–
8	03.11.2006	Bądecz	103/108	105,0	51,8	-2,66 -3,29	7,52	3,5×104/210
9	07.08.2007	Wysoka	40/67	63,2	37,3	0,33	6,12	10,2×104/150
10	03.11.2006	Młotkowo	70/84	11,2	10,8	6,95	13,04	–

1) – podano głębokość środka filtra opróbowanej studni

2) – wzorzec dla siarczanów pochodzenia oceanicznego

3) – wzorzec dla izotopów trwałych tlenu i wodoru w wodzie

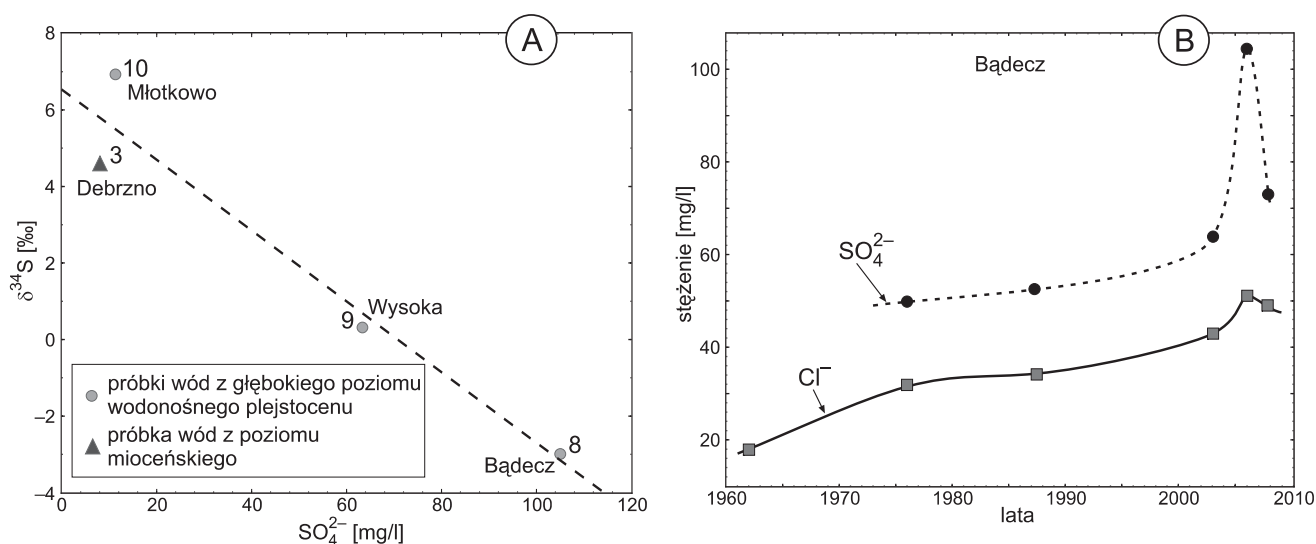
4) – podano w jednostkach ilości komórek na cm^3 

Fig. 2. Zmienność składu izotopowego siarczanów w obszarze badań (A) oraz zmienność czasowa stężeń siarczanów i chlorków dla próbek z Bądecza (B)

Variability of the isotopic composition of sulfates within the study area (A) and the time variability of the chloride and sulfate ions concentration for samples from Bądecz (B)

teryjnej jonów SO_4^{2-} (Krouse, Grinienko, red., 1991; Robertson, Schiff, 1994; Krouse, Mayer, 2000).

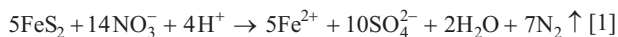
Obserwowane zmiany stężeń jonów siarczanowych i chlorkowych nie wykazują zależności od wielkości eksploatacji ujęcia w Bądeczu, którą można określić jako bardzo zbliżoną w latach 2004–2007 (inf. własna).

Badania mikrobiologiczne przeprowadzono dla próbek wód podziemnych z Bądecza i Wysokiej. Analizy wykonano w dniu poboru próbek w laboratorium Zakładu Mikrobiologii Środowiskowej i Biotechnologii UMK. Ogólną liczbę

bakterii w badanych próbkach oznaczano stosując metodę Zimmermanna (1981). W obrazach mikroskopowych w obu próbkach dominowały niewielkie gram-ujemne pałeczki. Liczebność *Thiobacillus denitrificans* sprawdzano stosując metodę najbardziej prawdopodobnej liczby (NPL), hodowlę bakterii prowadzono w temp. 25°C przez 21 dni w pożywkę Lieskiego (Spandowska i in., 1979). Liczebność bakterii redukujących siarczany badano na podłożu Tausona w modyfikacji Szturma (Rodina, 1979).

INTERPRETACJA WYNIKÓW

Dla próbek z Bądęcza ogólną liczebność bakterii określono na $3,5 \times 10^4$ komórek/cm³. Jest to wartość niska w porównaniu do wyników prezentowanych w literaturze. Według wielu autorów ogólna liczba bakterii w wodach podziemnych, oznaczana metodą mikroskopową, zwykle waha się w granicach od 10^3 do 10^7 komórek/cm³ (m.in. Wilson i in., 1983; Alfreider i in., 1997; Gołaś, 1998). Próbki z Bądęcza zostały przebadane mikrobiologiczne w celu stwierdzenia obecności bakterii z gatunku *Thiobacillus denitrificans*, które pospolicie występują w środowisku naturalnym (Holt red., 1994; Olańczuk-Neyman, 2001). Według wspomnianych autorów bakteria *Thiobacillus denitrificans* jest ścisłym autotrofem, czyli energię potrzebną do asymilacji CO₂ i syntezy własnych substancji organicznych czerpie z utleniania zredukowanych związków siarki (np. pirytu) do siarczanów. Bakteria *Thiobacillus denitrificans* w warunkach anaerobowych może w procesie denitryfikacji wykorzystywać tlen z azotanów, redukując je do azotu cząsteczkowego, i jednocześnie utleniać siarczki zgodnie z poniższą reakcją (Spadowska i in., 1979; Leśniak, 2006):



Liczebność bakterii *Thiobacillus denitrificans* w próbce z Bądęcza wynosi 210 NPL w 100 cm³. Jest to wartość wysoka w porównaniu z wynikami badań przeprowadzonych przez innych autorów. Przykładowo, Niewolak i in. (2006) stwierdzili obecność bakterii *Thiobacillus denitrificans* w 19–73% badanych próbek wód pochodzących z omulewskiego zbiornika wód podziemnych. Występowanie i liczebność bakterii *Thiobacillus denitrificans* w poszczególnych studniach były zmienne w czasie. Liczebność tych bakterii w próbkach nie przekraczała 240 NPL w 100 cm³, a najczęściej wynosiła tylko ok. 23 NPL w 100 cm³.

Oznaczone ujemne wartości $\delta^{34}\text{S}$ (SO₄²⁻) wskazują, że źródłem siarczanów w Bądęczu jest utlenianie związków siarki występujących na niższych stopniach utlenienia. Uwzględniając wyniki badań mikrobiologicznych przyjęto, że źródłem podwyższonych stężeń jonów SO₄²⁻ jest utlenianie syngenetycznego pirytu, który powszechnie występuje w osadach oligocenu i neogenu w obszarze badań (Listkowska i in., 1978; Maksiak i in., 1978). Z uwagi na bardzo niską zawartość tlenu w analizowanych głębokich poziomach wodonośnych (<1 mg O₂/l) i stwierdzone występowanie azotanów, utlenianie pirytu zachodzi zapewne w przeważającym stopniu zgodnie z reakcją [1]. Otrzymane wartości $\delta^{34}\text{S}$ (SO₄²⁻) dla próbek z Bądęcza są porównywalne z wartościami uzyskanymi dla siarczanów powstałych z utleniania pirytu w zbliżonych warunkach hydrogeologicznych w Elk Valley Aquifer (północno-wschodnia Dakota, USA) (Schuh i in., 2006). Hipotezę o utlenianiu pirytu potwierdza obserwowany w Bądęczu wzrost zawartości jonów Ca²⁺ (buforowanie przez kalcyt reakcji utleniania) oraz podwyższona zawartość jonów Fe_{og}, która dwukrotnie przekracza wartości

obserwowane dla głębokiego poziomu plejstocenijskiego w obszarze badań (Kotowski, Kachnic, 2007).

W trakcie identyfikacji źródła pochodzenia jonów siarczanowych odrzucono hipotezę zakładającą rozkład materii organicznej jako główne źródło tych jonów. Jest ona mało prawdopodobna z uwagi na uzyskane wyniki oznaczeń $\delta^{13}\text{C}$ (od -13,6 do -12,8‰) oraz zawartości TOC (średnia zawartość węgla organicznego TOC = 2,8 mg/l, n = 55) w wodach podziemnych głębokich poziomów wodonośnych w rejonie obszaru badań (Kotowski, 2008).

Wpływ mikrobiologicznych procesów redukcji na skład izotopowy siarczanów jest w przypadku próbek z Bądęcza trudny do określenia. Najprawdopodobniej, uwzględniając bardzo dużą dynamikę wzrostu stężeń jonów (fig. 2), jest on niewielki, pomimo wysokiego współczynnika frakcjonowania (15–25‰) obserwowanego podczas takich reakcji (Krouse, Grinienko red., 1991). W próbkach z Bądęcza nie wykryto występowania bakterii redukujących siarczany. Szybko rosnące w czasie stężenie jonów SO₄²⁻ obserwowane w Bądęczu pozwala na założenie, że dominują tam siarczany o składzie izotopowym niezmiennym lub przekształconym w nieznacznym stopniu.

W Bądęczu stwierdzono występowanie ascencji wód z poziomów mezozoicznych i jest tam obserwowane najwyższe stężenie jonów chlorkowych w wodach głębokiego poziomu plejstocenijskiego w analizowanym obszarze (Kotowski, Kachnic, 2007). Analiza mieszania się wód (przeprowadzona dla próbek z Bądęcza na podstawie zawartości chlorków) wskazuje, że udział wody z poziomów jurajskich nie przekracza 1,5%, czyli nie może mieć istotnego wpływu na stężenia jonów i skład izotopowy jonów siarczanowych w tym rejonie. Ponadto stężenia jonów siarczanowych oznaczone w zalegającym głębiej (ok. 900 m) poziomie jurajskim (Krawiec, 2005) są niższe od obserwowanych w głębokim poziomie plejstocenijskim w obszarze badań.

Wykonane dla próbek z Wysokiej oznaczenia mikrobiologiczne pozwoliły określić ogólną liczebność bakterii na $10,2 \times 10^4$ komórek/cm³. Jest to wartość bardzo zbliżona do wartości określonej dla próbki z Bądęcza. W próbkach z ujęcia Wysoka nie stwierdzono obecności bakterii redukujących jony siarczanowe. Jednakże tutaj, podobnie jak w Bądęczu, stwierdzony podczas jednorazowego badania brak obecności bakterii redukujących jony SO₄²⁻ nie wyklucza ich występowania w przeszłości. Przykładowo, podczas trzyletnich, cyklicznych badań wód podziemnych Zbiornika Omulewskiego prowadzonych przez Niewolaka i in., (2006) stwierdzano obecność bakterii redukujących jony SO₄²⁻ w 50–80% badanych próbek. W poszczególnych studniach bakterie redukujące siarczany występowały okresowo i ich występowanie oraz liczebność były bardzo zmienne w czasie. Z uwagi na bardzo wysoki współczynnik frakcjonowania izotopowego podczas procesów bakteryjnej redukcji jonów siarczanowych, nawet stosunkowo krótki okres działania i/lub niewielka ilość bakterii redukujących te jony może w zauważal-

ny sposób modyfikować skład izotopowy siarczanów (Krouse, Grinienko, red., 1991; Krouse, Mayer, 2000).

Widoczny wzrost $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-}) w próbce z Wysokiej w porównaniu do wartości oznaczonej dla próbki z Bądecza wskazuje na prawdopodobne wzbogacenie siarczanów z Wysokiej w ciężkie izotopy siarki w wyniku procesów redukcji siarczanów. Z uwagi na fakt, iż procesy redukcji siarczanów bez udziału bakterii zachodzą w wysokich temperaturach i charakteryzują się niskim współczynnikiem frakcjonowania izotopowego (Mikołajczuk, 1999), należy odrzucić możliwość redukcji siarczanów wyłącznie przez czynniki abiotyczne. Biorąc pod uwagę powyższe spostrzeżenia uznano, że skład izotopowy jonów siarczanowych w próbce z Wysokiej został zmodyfikowany w wyniku procesów bakteryjnej redukcji siarczanów.

Stwierdzony brak trytu w próbkach wody z Wysokiej wyklucza możliwość dopływu wód o wysokim stężeniu siarczanów pochodzenia antropogenicznego. W próbce wody z Wysokiej wykryto także bakterie gatunku *Thiobacillus denitrificans*, których liczebność określono na 150 NPL w 100 cm³. Jednak w rejonie Wysokiej procesy utleniania piryty nie mogą występować z uwagi na brak piryty w osadach plejstocenu. Dlatego z dużym prawdopodobieństwem można przyjąć, że źródłem podwyższonego stężenia jonów siarczanowych w Wysokiej jest dopływ wód o wysokim stężeniu tych jonów z rejonu Bądecza. Hipotezę tę potwierdzają zbliżone wartości $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4^{2-}) i $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-}) dla próbek z Bądecza i Wysokiej (tab. 1). Także stwierdzone wyraźnie podwyższone (w stosunku do tła hydrochemicznego) stężenia jonów chlorkowych w próbce z Wysokiej wskazują na istotne znaczenie dopływu wód z rejonu Bądecza (Kotowski, 2008).

Oznaczona wartość $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4^{2-}) w próbce pochodzącej z Młotkowa jest zbliżona do wartości $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4^{2-}) oznaczonych dla wód wzbogaconych w siarczany w wyniku rozpuszczania ewaporatów pochodzących z poziomów triasowych w bezpośrednim sąsiedztwie obszaru badań (Krawiec i in., 2003). Jednak niska wartość $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-}) dla próbki z Młotkowa praktycznie wyklucza mezozoiczne ewaporaty jako źródło jonów siarczanowych. Według Clarka i Fritza (1997) można odrzucić hipotezę o pochodzeniu siarczanów z rozpuszczania morskich ewaporatów, jeżeli w jonie siarczanowym wartości $\delta^{34}\text{S}$ wynoszą poniżej 10‰. Uwzględniając powyższe spostrzeżenia uznano, że wyraźne przesunięcie $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-}) w kierunku wartości dodatnich, oznaczonych w próbce pochodzącej z Młotkowa, wskazuje na wzbogacenie siarczanów w ciężkie izotopy siarki wskutek bardzo prawdopodobnych mikrobiologicznych procesów redukcji siarczanów.

Zinterpretowanie składu izotopowego jonów siarczanowych i wskazanie na tej podstawie źródła pochodzenia siarczanów w próbce wody z ujęcia w Debrznie jest znacznie utrudnione. Wartość $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-}) w próbce z Debrzna jest wyższa od obserwowanych typowych wartości oznaczanych dla utleniania zredukowanych form siarki, a jednocześnie zbyt niska, aby przyjąć proces rozpuszczania się mezozoicznych ewaporatów jako główne źródło jonów siarczanowych (Clark, Fritz, 1997). Zawartość izotopów $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4^{2-}) i $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-}) wskazuje na znaczną modyfikację składu izotopowego jonów siarczanowych, co zapewne jest wynikiem frakcjonowania izotopów siarki wskutek mikrobiologicznych procesów redukcji siarczanów lub efektem mieszania się siarczanów pochodzących z kilku źródeł.

PODSUMOWANIE

Pomimo skromnej liczby danych podjęto próbę identyfikacji źródła pochodzenia jonów siarczanowych występujących w głębokim plejstocenijskim poziomie wodonośnym w obszarze badań. Na podstawie badań stężeń trytu stwierdzono brak istotnego dopływu wód z płytszych poziomów znacznie zanieczyszczonych antropogenicznie. Uzyskane wyniki oznaczeń $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4^{2-}) i $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-}) pozwalają także na odrzucenie hipotezy o ascenzyjnym dopływie wód wzbogaconych w siarczany w wyniku rozpuszczania mezozoicznych ewaporatów. Uwzględniając powyższe wnioski, założono, że pierwotnie źródłem jonów siarczanowych w warstwach wodonośnych głębokiego poziomu plejstocenijskiego mogło być utlenianie piryty i/lub substancji organicznej. Zarówno piryty, jak i substancje organiczne powszechnie występują w osadach paleogenu i neogenu w obszarze badań. Jednakże, analizując wyniki oznaczeń $\delta^{13}\text{C}$, odrzucono hipotezę zakładającą, że źródłem siarczanów jest rozkład substancji organicznych. W próbkach pochodzących z ujęć, w których

notowano najwyższe stężenia siarczanów, stwierdzono występowanie wysokiej liczebności bakterii *Thiobacillus denitrificans*. Bakterie te, jako źródło energii potrzebnej do własnej aktywności życiowej wykorzystują utlenianie zredukowanych związków siarki (np. piryty) do siarczanów. Uzyskane we wszystkich próbkach wyniki oznaczeń $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4^{2-}) i $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-}) są charakterystyczne dla siarczanów powstających w wyniku utleniania związków siarki na niższych stopniach utlenienia i/lub następnie zmodyfikowanych w wyniku redukcji bakteryjnej. W następstwie podanych powyżej rozważań uznano, że jony siarczanowe powstają i/lub powstawały w głębokim poziomie wodonośnym plejstocenu w obszarze badań głównie w wyniku utleniania piryty przy udziale bakterii *Thiobacillus denitrificans*. Widoczna duża dynamika zmian stężeń jonów siarczanowych wskazuje na istotny wpływ procesów mikrobiologicznych na kształtowanie stężeń tych jonów w głębszych poziomach wodonośnych plejstocenu.

LITERATURA

- ALFREIDER A., KRÖSSBACHER M., PSENNER R., 1997 – Groundwater samples do not reflect bacterial densities and activity in subsurface system. *Wat. Res.*, **31**: 832–840.
- CLARK I.D., FRITZ P., 1997 – Environmental isotopes in hydrogeology. CRS Press, Boca Raton.
- DE GROOT P.A. (red.), 2004 – Handbook of stable isotope. Analytical techniques. Elsevier Science, Amsterdam.
- GOŁAŚ I., 1998 – Ocena wpływu działalności antropogenicznej, poziomu intensyfikacji gospodarki rolniczej i czynników środowiskowych na stan bakteriologiczny i sanitarno-higieniczny wód podziemnych Zbiornika Omulewskiego. Praca doktorska. Arch. Wydz. Ochrony Środowiska i Rybactwa, ART Olsztyn.
- HOLT J.G., (red.), 1994 – Bergey's manual of determinative bacteriology. Lippincott, Williams & Wilkins, Baltimore.
- KACHNIC M., KOTOWSKI T., 2004 – Mapa hydrogeologiczna Polski w skali 1:50 000, ark. Złotów wraz z objaśnieniami. Centr. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- KOTOWSKI T., 2005 – Chemizm wód podziemnych w północnej części GZWP 127. *W: Współczesne problemy hydrogeologii* (red. A. Sadurski, A. Krawiec), t. 12: 353–361. Toruń.
- KOTOWSKI T., 2007 – Skład izotopowy wody oraz siarczanów w głębokim plejstocenijskim poziomie wodonośnym w obrębie struktury kopalnej w pobliżu Wysokiej (Pojezierze Krajeńskie). *W: Współczesne problemy hydrogeologii* (red. A. Szczepański, E. Kmiecik, A. Żurek), t. 13: 95–103. Kraków–Krynica.
- KOTOWSKI T., 2008 – Chemizm wód podziemnych w regionalnym systemie krążenia wód podziemnych w zlewni Gwdy. Praca doktorska. Arch. Wydz. Biologii i Nauk o Ziemi UMK, Toruń.
- KOTOWSKI T., KACHNIC M., 2007 – Formowanie składu chemicznego wód podziemnych w warstwach miocenu i plejstocenu w rejonie występowania głębokiej doliny kopalnej w pobliżu Wysokiej. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **427**: 47–60.
- KRAWIEC A., 2005 – Wyniki badań izotopowych i hydrochemicznych wód leczniczych z otworu wiertniczego Piła IG 1 w Kotuniu. *W: Współczesne problemy hydrogeologii* (red. A. Sadurski, A. Krawiec), t. 12: 815–818. Toruń.
- KRAWIEC A., HAŁAS S., PLUTA I., 2003 – Skład izotopowy siarki i tlenu w siarczanach wód leczniczych antyklinorium pomorskiego. *W: Współczesne problemy hydrogeologii* (red. H. Piekarek-Jankowska, B. Jaworska-Szulc), t. 11: 193–200. Gdańsk.
- KROUSE H.R., GRINIENKO V.A. (red.), 1991 – Stable isotopes: natural and anthropogenic sulphur in the environment. SCOPE 43. John Wiley & Sons, Singapore.
- KROUSE H.R., MAYER B., 2000 – Sulphur and oxygen isotope in sulphate. *W: Environmental tracers in subsurface hydrology* (red. P.G. Cook, A.L. Herczeg): 195–231. Kluwer Academic Publishers, Boston.
- LEŚNIAK P.M., 2006 – Frakcjonowanie trwałych izotopów azotu w obiegu naturalnym – implikacje dla badań zanieczyszczeń wód podziemnych. *Prz. Geol.*, **54**, 7: 594–596.
- LISTKOWSKA H., MAKSIK S., NOSEK M., 1978 – Objąsnienia do Mapy geologicznej Polski w skali 1:200 000, ark. Piła. Wyd. Geol., Inst. Geol., Warszawa.
- MAKSIK S., MRÓZ W., NOSEK M., 1978 – Objąsnienia do Mapy geologicznej Polski w skali 1:200 000, ark. Szczecinek. Wyd. Geol., Inst. Geol., Warszawa.
- MIKOŁAJCZUK A., 1999 – Efekty izotopowe siarki w reakcjach chemicznych. Raport Inst. Chem. i Tech. Jądrowej, Seria B, nr 7.
- NIEWOLAK S., GOŁAŚ I., KOCHAŃSKA E., CHOROSZEWSKA J., 2006 – Bacteria Active in sulfur cycle in the underground waters of Omulewski Aquifer in the Mazurian Lake District. *Pol. J. Natur. Sc.*, **21**: 885–904.
- OLAŃCZUK-NEYMAN K., 2001 – Mikroorganizmy w kształtowaniu jakości i uzdatnianiu wód podziemnych. Wyd. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk.
- ROBERTSON W.D., SCHIFF S.L., 1994 – Fractionation of sulphur isotopes during biogenic sulphate reduction below a sandy forested recharge area in south-central Canada. *J. Hydrol.*, **158**: 123–134.
- RODINA A., 1979 – Mikrobiologiczne metody badania wód. PWRiL. Warszawa.
- SCHUH W., BOTTRELL S., KOROM F., GALLAGHER J., PATCH J., 2006 – Sources and processes affecting the distribution of dissolved sulfate in the Elk Valley aquifer in Grand Forks Country, Eastern North Dakota. Water Resources Investigation no. 38. North Dakota State Water Commission.
- SPANDOWSKA S., DANIELAK K., ZIEMKOWSKI A., 1979 – Metodyka bakteriologicznego badania wód podziemnych i gruntów. Wyd. Geol., Warszawa.
- WILSON J.T., MCNABB J.F., BALKWILL D.L., GHIORSE W.C., 1983 – Enumeration and characterization of bacteria indigenous to a shallow water-table aquifer. *Ground Water*, **21**: 134–142.
- ZIMMERMANN R., 1981 – Determination of the total number and biomass of aquatic bacteria. *W: Recommendations on methods for marine microbiological studies in the Baltic Sea* (red. M. Maciejowska, J. Becker-Birck, G.H. Hoppe, J. Schneider): 9–12. Warszawa.

SUMMARY

The study area is located in northern Wielkopolska, where the homogeneous Miocene aquifer was found over a wide area. This aquifer is intersected by a buried valley that is located in the vicinity of Wysoka and Badecz. In this area, the Miocene deposits were partially or entirely removed. The deep Pleistocene aquifer was found at very similar elevations to the Miocene aquifer elevations. There is a direct hydraulic connection between the deep Pleistocene and Miocene aquifers in the buried valley. Despite distinctive lithology and origin of the aquifer deposits, the deep Pleistocene aquifer was considered together with the Miocene aquifer as a common element of the groundwater flow system. The area of the buried valley contains higher concentrations of chloride and sulphate ions in groundwater of the deep Pleistocene

draulic connection between the deep Pleistocene and Miocene aquifers in the buried valley. Despite distinctive lithology and origin of the aquifer deposits, the deep Pleistocene aquifer was considered together with the Miocene aquifer as a common element of the groundwater flow system. The area of the buried valley contains higher concentrations of chloride and sulphate ions in groundwater of the deep Pleistocene

aquifers than the changeability range of these ions observed beyond the buried valley area. The analysis of hydrogeological conditions and their relation to the concentration of tritium, SO_4^{2-} and Cl^- ions observed in the regions of strong anthropopressure indicates that anthropogenic pollutants do not make up any major source of additional loads of chloride and sulphate ions. The maps of SO_4^{2-} concentrations were made without interpolation by the kriging method (Fig. 1). Within the buried valley area there is a tectonic fault which is found directly over the salt anticline. Hence, it favours the ascent of brines from Mesozoic rocks. However, the observed results of the isotopic composition of sulphates (Tab. 1 and Fig. 2) are impossible for Mesozoic brines. The $\delta^{34}\text{S}$ value, which in fact characterises the brines from Mesozoic rocks, is higher than +10‰. The groundwater of the deep Pleistocene aquifer (samples from Badecz and Wysoka) contains abundant *Thiobacillus denitrificans* bacteria (Tab. 1). The results of the investigations and analyses made it possible to identify and estimate the influence of the geological

processes upon the formation of the chemical composition of groundwater within the deep Pleistocene aquifers.

The differentiated formation processes of chemical composition of the deep Pleistocene aquifers are of natural geological character and are conditioned by the current groundwater flow system. The occurrence of the ascent within the buried valley is related to hydrogeological conditions in this area. The increased concentration of chloride ions is mainly associated with the ascent of brines from the deep Mesozoic aquifers and, to a lesser extent, with the increased contents of sulphate ions. The origin of sulphates in the deep Pleistocene aquifer is related to the oxidation of pyrite by *Thiobacillus denitrificans*. Taking into account the conditions of hydrogeochemical environment, the microbiological processes are very important. The changes of sulphate ions concentrations within the deep Pleistocene aquifer are directly related to the oxidation of pyrite by *Thiobacillus denitrificans* and reduced by bacterial process.