

## Identyfikacja procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych poniżej torfowiska — Pożary, Kampinoski Park Narodowy

Dorota Porowska<sup>1</sup>, Paweł M. Leśniak<sup>2</sup>



D. Porowska

P.M. Leśniak

**Identification of processes controlling groundwater chemistry below peatland — Pożary, Kampinos National Park.** *Prz. Geol.*, 56: 982–990.

*Abstract.* The aim of this study was to identify hydrogeochemical processes controlling chemical composition of groundwater of the existing peatland. The site of the study is located within the Pożary Special Protection Area of the Kampinos National Park. Lithological profile consists mainly of varigrained sand, covered by organic matter constituting peatland. The groundwater table fluctuates between 0.6 m below and 0.3 m above ground level. Combination of high organic content of soil profile and shallow depth to the water table causes slightly reducing conditions, especially in the upper part of aquifer. There, oxidation of organic matter (and/or methane) as well as nitrate and sulphate reduction has been presumed while denitrification and/or dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) seems to control chemistry of groundwater in deeper part of the profile. The important differences in the chemical and isotopic composition of dissolved carbon have been found in the depth profile. Carbon isotopic composition of dissolved inorganic carbon in groundwater ( $\delta^{13}C_{DIC}$ ) indicates that carbonate carbon is derived mostly from the decomposition of organic matter, a small contribution being derived from the dissolution of carbonate minerals. The contribution of atmospheric  $CO_2$  to chemical and isotopic composition of dissolved carbon is negligible within all parts of aquifer.

**Keywords:** groundwater chemistry, hydrogeochemical processes, denitrification,  $\delta^{13}C_{DIC}$ , peatlands

Torfowiska stanowią nietrwały w czasie geologicznym, ale niesłychanie ważny element środowiska. Utrzymują równowagę wodną w środowisku glebowym, wodnym i atmosferycznym. Badania procesów hydrogeochemicznych przebiegających w warstwie wodonośnej bogatej w materię organiczną pozwalają na lepsze zrozumienie roli torfowisk i ich znaczenia jako bufora wodnego i chemicznego w środowisku.

Celem artykułu jest określenie procesów hydrogeochemicznych zachodzących w warstwie wodonośnej zasobnej w materię organiczną, która ulega rozkładowi i wpływa na zróżnicowanie składu chemicznego wód podziemnych, nawet w niewielkim przedziale głębokości. Badania składu fizykochemicznego i izotopowego węgla w wodach podziemnych zostały wykonane na terenie Kampinoskiego Parku Narodowego, w rejonie Pożar (ryc. 1), gdzie w strefie przypowierzchniowej występują torfy.

Wyniki dotychczas przeprowadzanych analiz składu chemicznego środowisk wodnych torfowisk wskazują na dominującą rolę procesów biogenicznych z udziałem materii organicznej ulegającej biodegradacji oraz oddychania glebowego w zasięgu strefy korzeniowej, a w mniejszym stopniu na rozpuszczanie faz węglanowych i wymianę gazową z atmosferą. Substancję organiczną charakteryzują wartości  $\delta^{13}C$  od  $-28,8\%$  do  $-26\%$  (Deines, 1980). Według G. Faure (1986) wartości  $\delta^{13}C$  torfu zawierają się w szerszym przedziale od  $-34\%$  do  $-24\%$ , średnio wynoszą  $-28\%$ . Wartości  $\delta^{13}C$  torfów występujących w Polsce południowo-zachodniej (Szrenica, Zielieniec) (Jędrysek i in., 1995; Jędrysek & Skrzypek, 2005) oraz północno-wschodniej (Suche Bagno) (Skrzypek & Jędrysek, 2005) kształtowały się na poziomie od  $-28,27\%$  do  $-22,87\%$ . Na zróżnicowanie składu izotopowego torfów wpływa skład

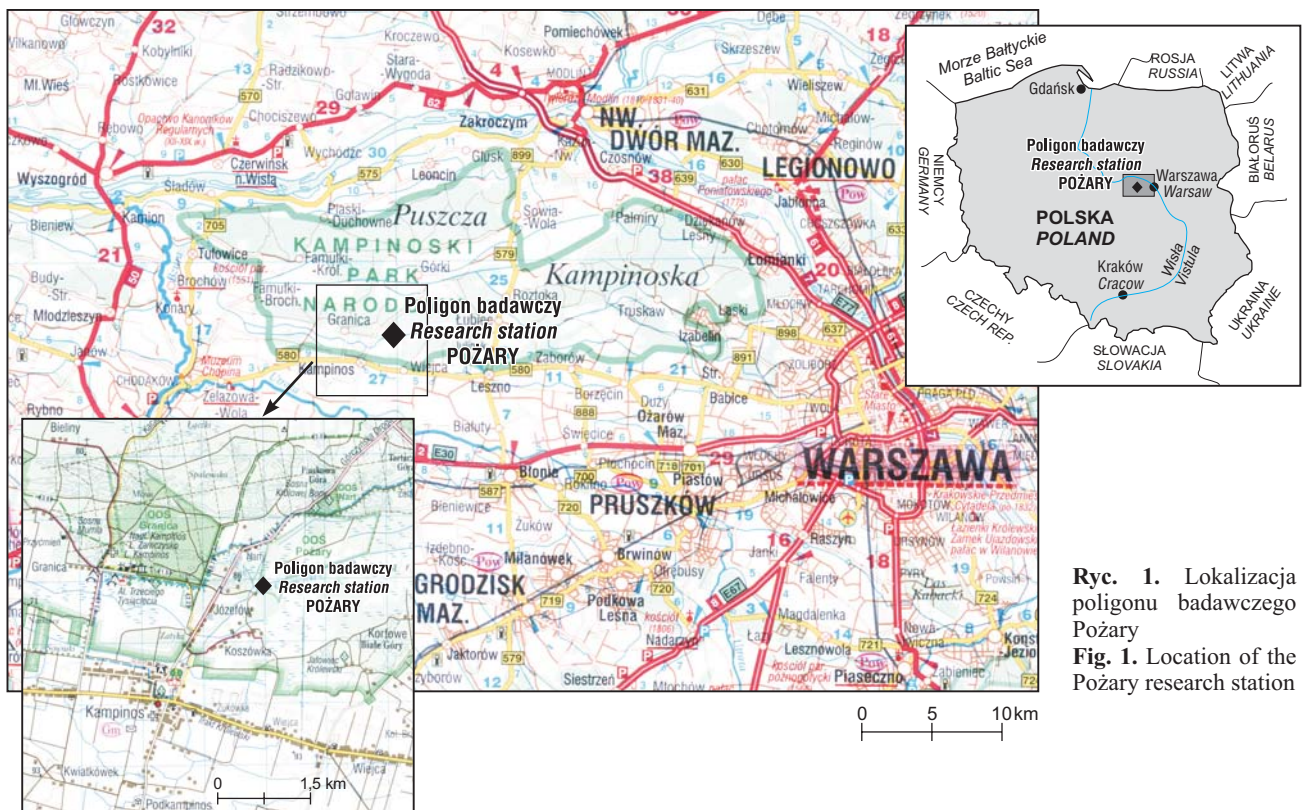
izotopowy roślin, z których powstały, oraz warunki degradacji materii organicznej (Deines, 1980). Podobnie niskie wartości  $\delta^{13}C$  wykazuje węgiel pochodzenia glebowego, dlatego ze względu na trudności w rozróżnieniu składu izotopowego węgla pochodzenia roślinnego i glebowego często jest traktowany łącznie jako węgiel biogeniczny. Z uwagi na wyższe ciśnienie cząstkowe  $CO_2$  w strefie glebovej niż w powietrzu atmosferycznym zwykle obserwuje się dyfuzję tego gazu do atmosfery oraz znikomy wpływ na skład izotopowy wód podziemnych. Duży wzrost wartości izotopu węgla nieorganicznego  $\delta^{13}C_{DIC}$  powoduje rozpuszczanie węglanów obecnych w warstwie wodonośnej z uwagi na wartości izotopu węgla węglanowego  $\delta^{13}C_{CaCO_3}$  ok.  $0\%$  (Salomons & Mook, 1980). Dotyczy to jednak węglanów pochodzenia morskiego. W glebach występują najczęściej węglany glebowe o wartościach  $\delta^{13}C < 0$  ( $\%$ ).

Powszechnie występujące w glebach i bagnach metanotrofy i bakterie denitryfikujące rozkładają azotany i jednocześnie utleniają metan (Modin i in., 2007). Metanotrofy powodują rozkład materii organicznej do prostszych związków węgla, które następnie są wykorzystywane przez bakterie denitryfikujące (Knowles, 2005). Jeśli utlenianie metanu przebiega w środowisku beztlenowym, to źródłem tlenu są nie tylko azotany (np. Islas-Lima i in., 2004), ale również siarczany (Valentine, 2002).

Brak azotanów w wodach podziemnych świadczy o denitryfikacji jonu  $NO_3^-$  do cząsteczkowego azotu i/lub redukcji do  $NH_4^+$  (DNRA — *dissimilatory nitrate reduction to ammonium*). Procesom tym sprzyjają: 1) warunki beztlenowe lub minimalna koncentracja tlenu, 2) dostępność tlenowych związków azotu ( $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $N_2O$ ) będących akceptorami elektronów, 3) obecność potencjalnych donorów elektronów (Korom, 1992). W środowiskach zasobnych w materię organiczną rozkład azotanów następuje głównie na skutek procesu DNRA, natomiast denitryfikacja zachodzi w środowiskach o niskiej zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (rzędu

<sup>1</sup>Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; dorotap@uw.edu.pl

<sup>2</sup>Instytut Nauk Geologicznych, Polska Akademia Nauk, ul. Twarda 51/55, 00-818 Warszawa; lesniak@twarda.pan.pl



**Ryc. 1.** Lokalizacja poligonu badawczego Pożary  
**Fig. 1.** Location of the Pożary research station

0,5–2 mg/dm<sup>3</sup>) i warunkach średnio redukcyjnych ( $E_h$  ok. 150 mV) (Robertson i in., 1996). Łatwo dostępna materia organiczna w środowisku torfowisk jest wykorzystywana jako źródło węgla przez heterotroficzne bakterie denitryfikujące (np. Korom, 1992). Należy mieć na uwadze, że redukcja azotanów może następować również na skutek autotroficznej (litoautotroficznej) denitryfikacji, w której donorem elektronów są związki nieorganiczne, np. silnie reaktywny piryt.

#### Lokalizacja terenu badań

Poligon badawczy Pożary jest położony w Obszarze Ochrony Ścisłej Pożary (OOS Pożary), znajdującym się na terenie Kampinoskiego Parku Narodowego (ryc. 1). Piezometry, w których prowadzono badania wód podziemnych, są zlokalizowane na północ od miejscowości Kampinos (oddalonej o ok. 40 km od Warszawy). Teren badań jest odwadniany przez Kanał Olszowiecki, który po połączeniu z Łasicą uchodzi do Bzury.

#### Zarys geologii i hydrogeologii

Poligon Pożary znajduje się na tarasie rzeczny Wisły, który w północnej części jest też nazywany kampinoskim. Najmłodsze osady w tym rejonie mają charakterystyczne pasowe ułożenie o równoleżnikowej rozciągłości (ryc. 2). Dwa wały wydymowe tworzą elewacje, dwa pozostałe pasy zaś to podmokłe obniżenia z torfowiskami. W południowym pasie torfowisk został założony poligon Pożary.

Występująca w przypowierzchniowej strefie warstwa torfów osiąga ok. 0,5 m miąższości. Poniżej znajdują się piaski pylaste i drobnoziarniste, które wraz z głębokością przechodzą w utwory o większej granulacji — piaski średnio- i gruboziarniste ze żwirem (ryc. 2). Głębokość ich spągu nie jest znana.

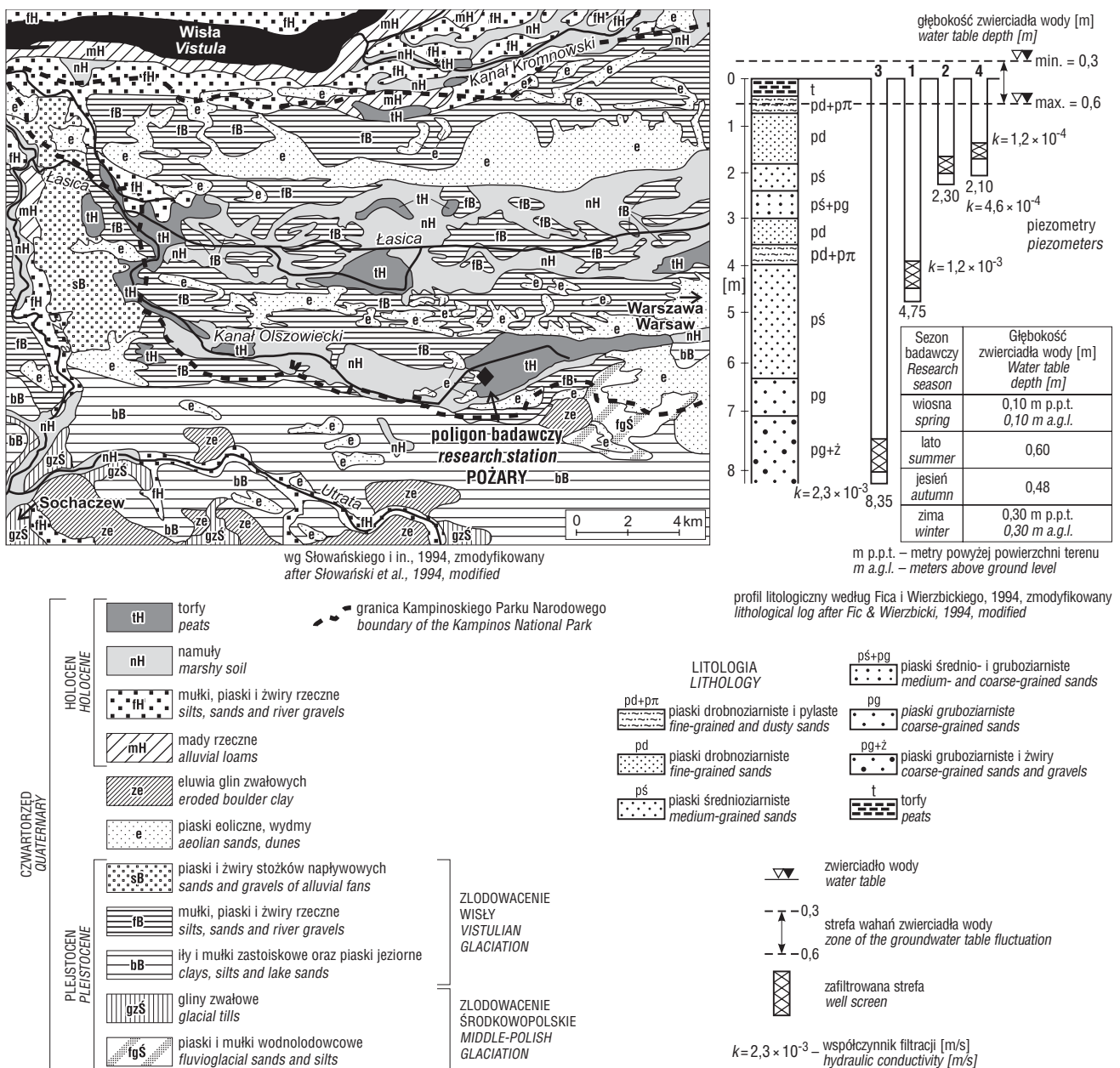
Najpłytszy piezometr (głęb. 2,10 m) ujmuje wody z pogranicza piasków drobno- i średnioziarnistych, dwa kolejne (głęb. 2,30 m i 4,75 m) — z piasków średnioziarnistych, najgłębszy zaś (głęb. 8,35 m) — z piasków gruboziarnistych i żwirów. Położenie zwierciadła wody podczas pobierania próbek było zróżnicowane — od głębokości 0,60 m w lecie do 0,30 m powyżej powierzchni terenu w zimie (ryc. 2). Z badań klimatycznych i hydrogeologicznych prowadzonych na terenie Kampinoskiego Parku Narodowego wynika, że długotrwałe i intensywne opady atmosferyczne powodują podniesienie zwierciadła wody ponad powierzchnię terenu (Lenartowicz, 2005). W miejscu badań zwierciadło wody znajduje się na ok. 72 m n.p.m., a przepływ wód podziemnych odbywa się na zachód, w kierunku Bzury.

#### Metodyka badań

Terenowe i laboratoryjne badania wód podziemnych były prowadzone z kwartalną częstotliwością w okresie od maja 2006 r. do lutego 2007 r. z zastosowaniem tej samej aparatury pomiarowej i metodyki analitycznej. Sezon wiosenny reprezentowały wyniki analiz próbek pobranych 22.05.2006 r., sezon letni — 23.08.2006 r., sezon jesienny — 9.11.2006 r., a sezon zimowy — 15.02.2007 r. Badania wód podziemnych były wykonywane w piezometrach systemu *multi-level*, ujmujących tę samą warstwę wodonośną na czterech różnych głębokościach: 2,10 m; 2,30 m; 4,75 m i 8,35 m.

Każde badania terenowe obejmowały pomiar głębokości występowania zwierciadła wody podziemnej oraz pobranie próbki wody i jej wstępne analizy. Kilkakrotne pompowanie zapewniło uzyskanie próbki z warstwy wodonośnej. W celu ograniczenia kontaktu próbki z otoczeniem zastosowano komorę przepływową. Stosując metodykę podaną w polskich normach, bezpośrednio w terenie mierzono: 1) temperaturę wody — pomiar czuj-





Ryc. 2. Sytuacja geologiczna i hydrogeologiczna poligonu badawczego Pożary  
Fig. 2. Geological and hydrogeological setting of the Pożary research station

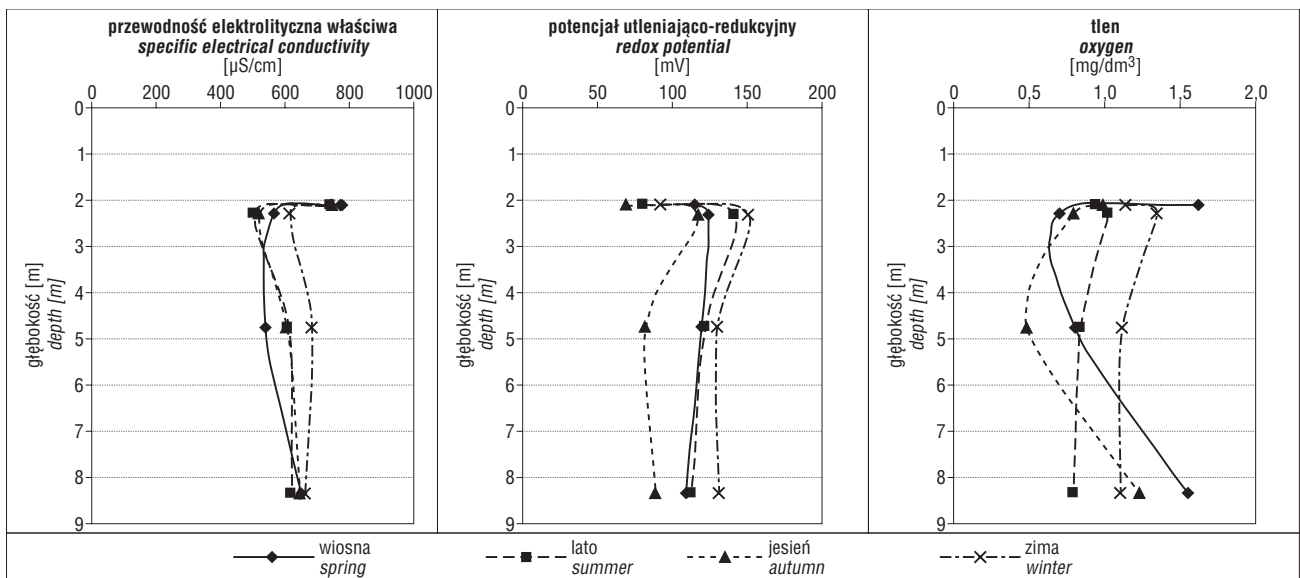
nikiem temperatury wmontowanym w elektrodę do pomiaru zawartości tlenu, 2) pH — pehametr *pH 330i (WTW)* z elektrodą *SenTix 41-3*, 3) potencjał utleniająco-redukcyjny — pehametr *pH 330i (WTW)* z elektrodą redox *PolyPlast ORP Hamilton*, 4) przewodność elektrolityczną właściwą — konduktometr *CC-401 (Elmetron)*, 5) zawartość tlenu — tlenomierz typu *Oxi 197 (WTW)* z sondą tlenową *CelloX 325*. Pomiar potencjału utleniająco-redukcyjnego podano względem elektrody wodorowej po uwzględnieniu potencjału elektrody odniesienia (Weight & Sonderegger, 2001).

Podczas badań terenowych pobrano próbki wody do oznaczeń laboratoryjnych, zgodnie z ogólnie przyjętymi zasadami (Witczak & Adamczyk, 1994, 1995; Hermanowicz i in., 1999; Weight & Sonderegger, 2001). Za każdym razem określano zawartości następujących składników: 1) kationów ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), 2) anionów ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), 3) rozpuszczonego węgla organicznego oraz 4) składu izotopowego węgla nieorganicznego w wodzie

w odniesieniu do międzynarodowego wzorca *vPDB* [ $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  (‰) vs. *vPDB*].

Próbki zostały przefiltrowane w terenie (jednorazowymi, sterylnymi filtrami firmy *Millipore* o średnicy porów 0,45  $\mu\text{m}$ ) oraz utrwalone kwasem azotowym, a następnie w laboratorium Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) zostały oznaczone kationy (spektrometrem firmy *Perkin Elmer*).

Próbki do oznaczeń anionów:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  były filtrowane, natomiast do analizy  $\text{HCO}_3^-$  nie były poddawane ani filtracji, ani utrwalanu, aby uniknąć kontaktu próbki z powietrzem atmosferycznym. W dniu pobrania próbki wykonano analizy anionów w laboratorium Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego, stosując do wodorowęglanów i chlorków metody miareczkowe, natomiast w do siarczków i azotanów — metody spektrofotometryczne z wykorzystaniem testów poduszkowych i spektrofotometru *Slandi LF*.



**Ryc. 3.** Pionowe zróżnicowanie przewodności elektrolitycznej właściwej, potencjału utleniająco-redukcyjnego oraz zawartości tlenu  
**Fig. 3.** Vertical variations of the electrical conductivity, redox potential and oxygen content

Analizy zawartości rozpuszczonego węgla organicznego ( $C_{org}$ ) w próbkach wody zostały wykonane metodą spektrofotometryczną w Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie.

Próbki wody do oznaczeń izotopowych węgla pobierano do 1000 ml szklanych butelek firmy *Simax* (pominięto filtrowanie, żeby uniknąć dostępu powietrza atmosferycznego), jeszcze w terenie dodawano roztwór  $SrCl_2-NH_4OH$ . W trakcie pobierania próbek i przygotowania do badań starano się ograniczać niedoskonałości metody, na które zwracają uwagę: Gleason i in. (1969), Bishop (1990), Szykiewicz i in. (2006), i wykonano badania sprawdzające przyjętą metodykę. Porównywane wartości obliczonej masy osadu z wynikiem ważenia wysuszonych próbek świadczyły o kompletnym wytrąceniu osadu, a analiza wybranych próbek metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazała, że jedyną fazą krystaliczną jest stromcjanit i nie dochodzi do niekontrolowanego współwytrącania innych związków chemicznych. Oznaczenia izotopowe węgla w próbkach wody zostały wykonane w Laboratorium Izotopów Trwałych Instytutu Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

### Wyniki badań

Na podstawie przeprowadzonych analiz wód stwierdzono, że pomimo w miarę jednolitego wykształcenia litologicznego warstwy wodonośnej występowanie torfowiska w jej nadkładzie powoduje, że najpłytsza strefa (na głębokości 2,10 m) wykazuje wyraźną odrębność w porównaniu z wodami głębszych stref tej samej warstwy wodonośnej (2,30 m; 4,75 m i 8,35 m). Najpłytsza strefa bez względu na porę roku charakteryzowała się najwyższą w całym profilu wartością przewodności elektrolitycznej właściwej (rzędu 739–778  $\mu S/cm$ ) (ryc. 3) oraz najwyższą koncentracją: wodorowęglanów (442,4–463,8  $mg/dm^3$ ), wapnia (88,8–120,3  $mg/dm^3$ ), magnezu (22,0–24,1  $mg/dm^3$ ), sodu (12,6–17,1  $mg/dm^3$ ) i potasu (1,3–1,6  $mg/dm^3$ ) (ryc. 4). W całym analizowanym przedziale głębokości koncentracja azotanów zawsze była niższa od granicy oznaczalności, wynoszącej 0,5  $mg/dm^3$ . Pomimo sezonowego zróżnicowania potencjał utleniająco-redukcyjny osiągał najniższą

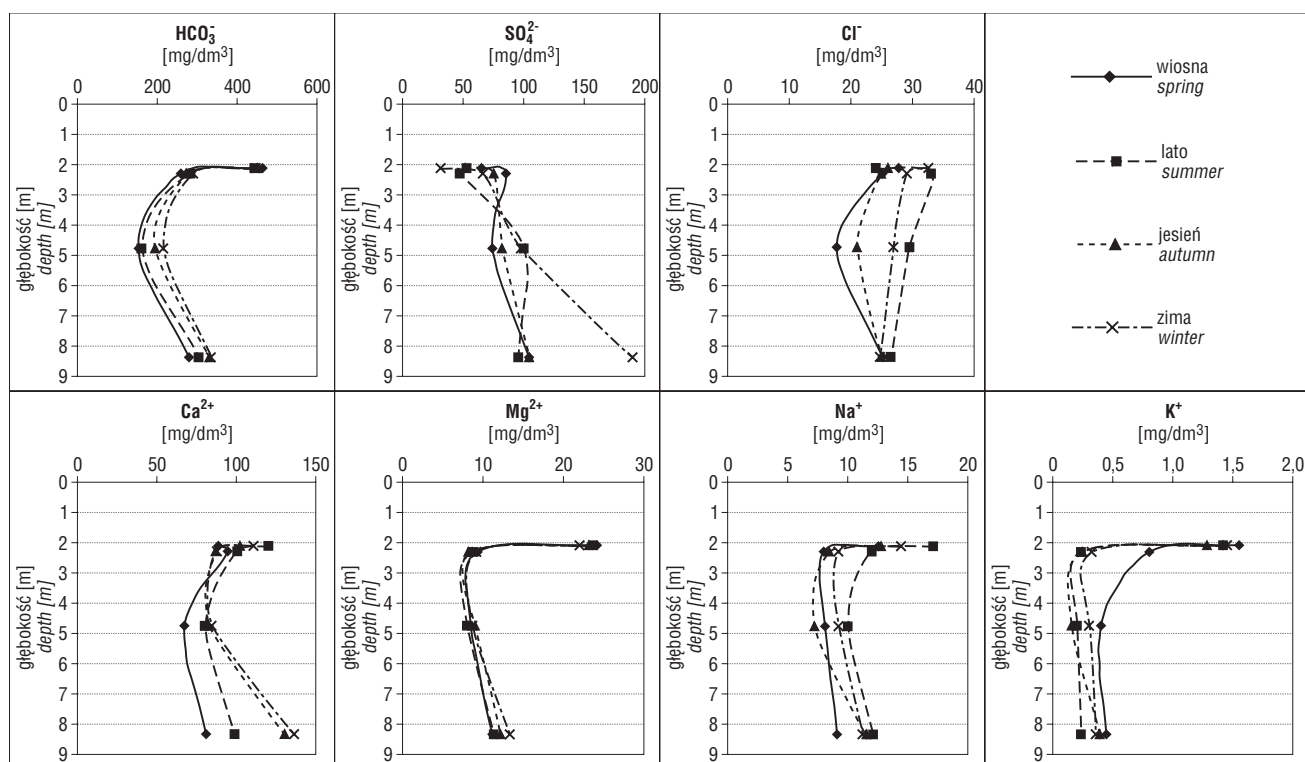
wartość (69–115 mV) w strefie przypowierzchniowej (2,10 m p.p.t.), dla głębiej występujących wód (2,30 m; 4,75 m i 8,35 m) charakterystyczny był zakres 82–151 mV (ryc. 3).

Powtarzającą się sezonowo prawidłowością jest gwałtowny spadek koncentracji oznaczonych jonów w środkowej strefie, a następnie niewielki wzrost w najgłębszej strefie. Zawartość rozpuszczonego tlenu jest niska, zawiera się w przedziale 0,48–1,62  $mg/dm^3$  ( $\pm 0,5 mg/dm^3$ ), i nie wykazuje wyraźnych tendencji wynikających z głębokości występowania wód ani pory roku (ryc. 3).

Pod względem rozkładu poszczególnych form rozpuszczonego węgla (DIC) w wodach podziemnych najpłytsza strefa w Pożarach zachowuje odrębność, podobnie jak pod względem analizowanych jonów. Strefa ta charakteryzuje się najwyższą zawartością DIC oraz jonu  $HCO_3^-$ , a pH wód waha się w granicach 7,00–7,18 i jest największe w całym profilu, i to niezależnie od pory roku (ryc. 4, 5). Wraz z głębokością następuje spadek pH wód, a więc zwiększenie udziału wolnego  $CO_2$  kosztem zmniejszenia udziału jonu  $HCO_3^-$ , zgodnie z równowagami węglanowymi (Fetter, 1994). Stężenie jonu wodorowęglanowego nie wykazuje znacznego zróżnicowania sezonowego. Bez względu na porę roku stężenia tego jonu na różnej głębokości są zbliżone.

Omawiane wody podziemne charakteryzują się dużą zmiennością zawartości rozpuszczonego węgla organicznego  $C_{org}$  (14–71  $mg/dm^3$ ). Najniższa koncentracja, rzędu 14–19,5  $mg/dm^3$ , występuje na głębokości 2,10 m (ryc. 5). Natomiast na głębokości 2,30 m był notowany gwałtowny wzrost wartości  $C_{org}$ , maksymalnie do 71  $mg/dm^3$ , a dalej w głąb warstwy wodonośnej następował powolny spadek do 24–34  $mg/dm^3$ . Pomimo zróżnicowania wartości tendencja utrzymywała się przez cały okres badawczy, bez względu na porę roku. Najwyższą koncentrację tego składnika stwierdzono jesienią, gdy na skutek dostępności materii organicznej i jeszcze względnie wysokiej temperatury zwiększa się intensywność biodegradacji.

Skład izotopowy rozpuszczonego węgla nieorganicznego w wodach podziemnych ( $\delta^{13}C_{DIC}$ ) wykazuje identyczną pionową zmienność jak stężenia wodorowęglanów.



Ryc. 4. Pionowe zróżnicowanie składu chemicznego wód podziemnych  
 Fig. 4. Vertical variations in the chemical composition of groundwater

Najwyższa wartość  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  jest charakterystyczna dla strefy przy powierzchniowej (2,10 m) i w zależności od pory roku wynosi od  $-17,8\text{‰}$  (zimną) do  $-17,2\text{‰}$  (latem) (ryc. 5). Większe sezonowe zróżnicowanie składu izotopowego węgla oraz niższą wartość  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  stwierdzono w wodach występujących głębiej. Minimalną wartość ( $-24,7\text{‰}$ ) odnotowano wiosną na głębokości 4,75 m, co jest charakterystyczne dla tej pory roku.

Określenie, czy źródłem węgla w wodach mogą być minerały węglanowe, z których jest zbudowana warstwa wodonośna, wymagało obliczenia wskaźnika nasycenia ( $SI$ ) względem najpowszechniej występujących w warstwie wodonośnej węglanów: kalcytu, aragonitu i dolomitu (ryc. 6). Do obliczeń użyto programu *Phreeqc*. Przyjęto, że stan równowagi odpowiada wartościom wskaźnika  $SI$  w przedziale  $\pm 5\% \log K$ , gdzie przez  $K$  jest rozumiana stała równowagi (np. Appelo & Postma, 1996). Dla kalcytu i aragonitu ten przedział wynosi  $\pm 0,4$ , a dla dolomitu  $\pm 0,8$ . Wody najpłytszej strefy w Pożarach charakteryzują się stanem zbliżonym do równowagi względem kalcytu (poza okresem wiosennym), aragonitu i dolomitu. Wody występujące w strefie 2,30–4,75 m wykazują najniższą wartość wskaźnika nasycenia, świadcząca o możliwości rozpuszczania wszystkich rozpatrywanych węglanowych. W najgłębszej strefie występują wody wykazujące zdolność do rozpuszczania głównie dolomitu, a będące w stanie bliskim równowagi względem węglanu wapnia (ryc. 6).

### Dyskusja wyników

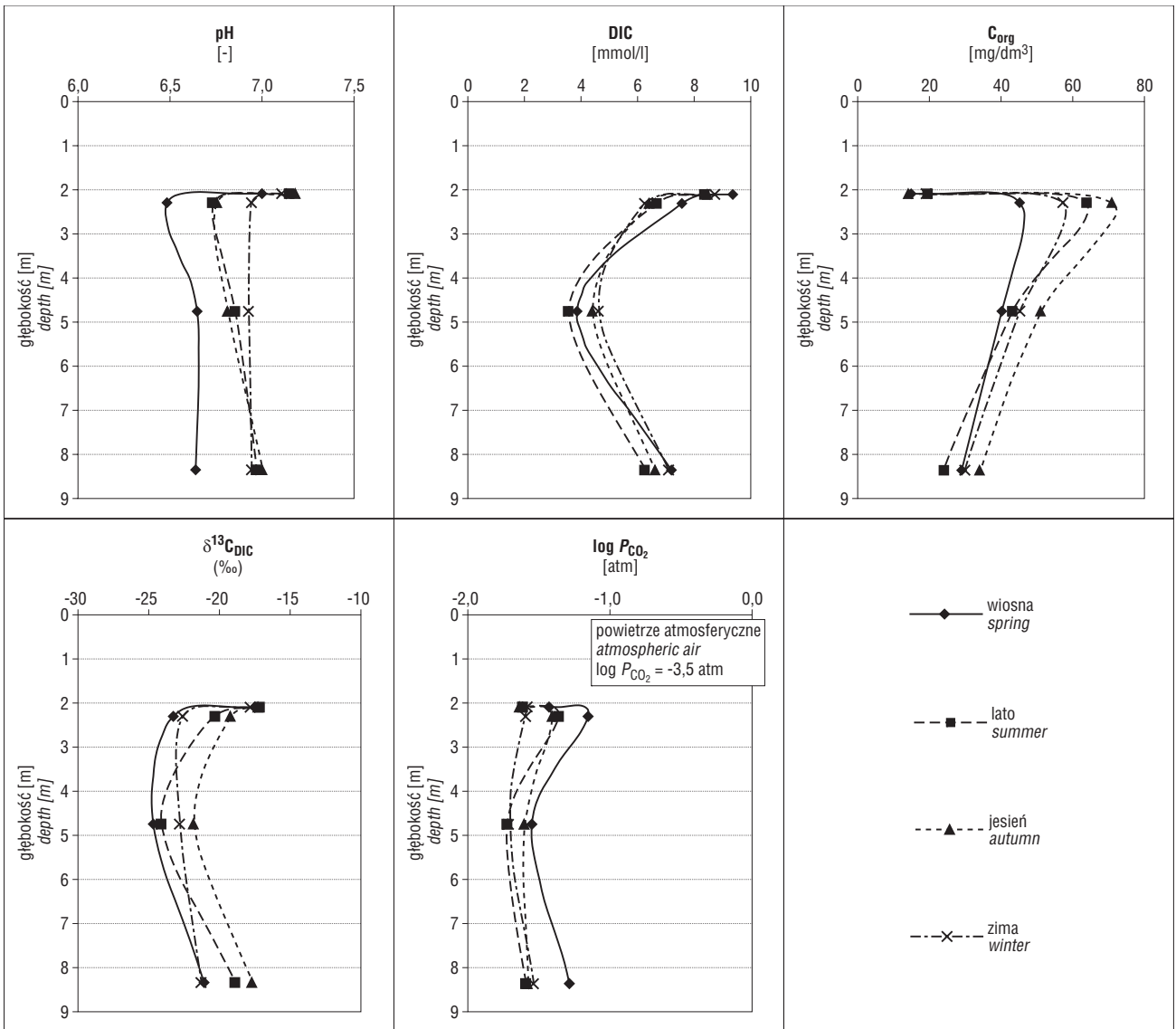
W kształtowaniu składu chemicznego wód podziemnych w rejonach zasobnych w substancję organiczną zasadnicze znaczenie mają reakcje utleniania podatnej na biodegradację materii organicznej, zachodzące pod

wpływem katalizującego udziału mikroorganizmów (głównie heterotroficznych bakterii).

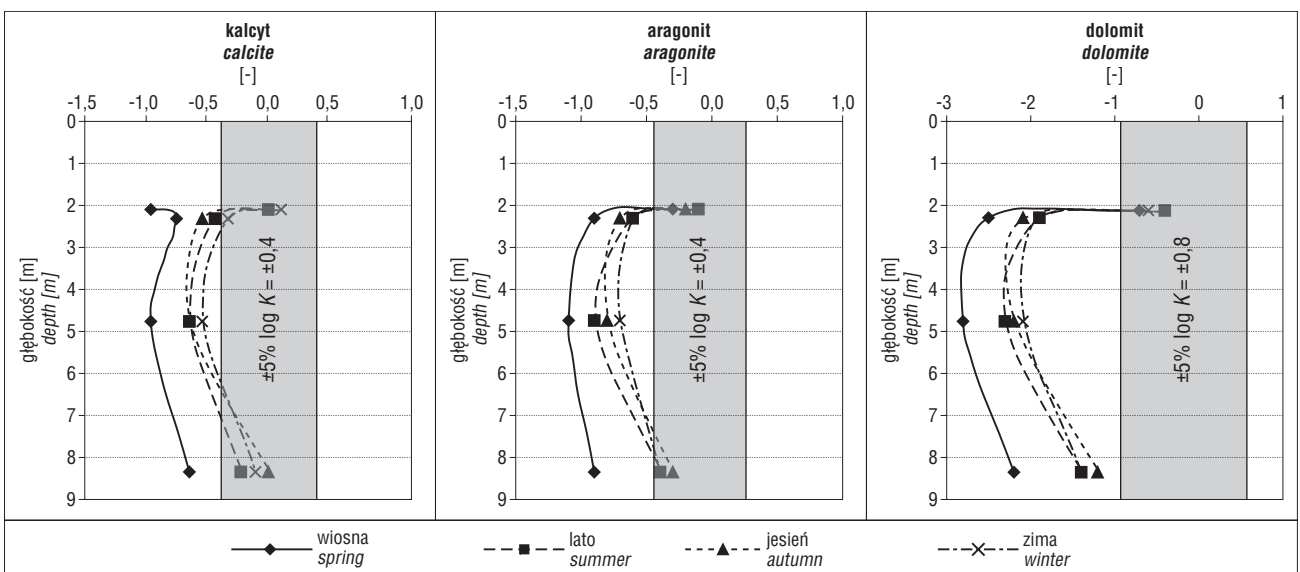
Należy przypuszczać, że w analizowanym przypadku wysoka zawartość węgla organicznego w fazie stałej (torfowisko występujące w nadkładzie warstwy wodonośnej) sprzyja reakcjom biotycznym, natomiast niska wartość potencjału utleniająco-redukcyjnego wskazuje na przebieg tych reakcji w warunkach prawie beztlenowych. W środowisku z ograniczoną dostępnością tlenu dochodzi do rozkładu materii organicznej z jednoczesnym przekształcaniem związków nieorganicznych — azotanów i siarczanów. W zależności od obecności organicznych substratów oraz koncentracji związków azotu w środowisku grunto-wodnym mikrobiologiczny proces rozkładu azotanów zachodzi w wyniku denitryfikacji (zgodnie z reakcją 1) (np. Pedersen i in., 1991) i/lub DNRA (reakcja 2) (np. Tiedje i in., 1982) (tab. 1).

W badanej strefie wodonośnej dochodzi do przekształcania azotanów w formy zredukowane, jednak zakres badań (ograniczony do tlenowych form związków azotu) nie daje podstaw do stwierdzenia, czy następuje redukcja  $\text{NO}_3^-$  do  $\text{N}_2$  (w wyniku denitryfikacji, zgodnie z reakcją 1), czy do  $\text{NH}_4^+$  (w wyniku procesu DNRA, reakcja 2). Niskie stężenia rozpuszczonego tlenu, niska wartość potencjału utleniająco-redukcyjnego oraz pH wód zbliżone do obojętnego mogą świadczyć o występowaniu procesu denitryfikacji.

Wyniki badań wykonanych na terenie Kampinoskiego Parku Narodowego sugerują, że w obszarach bagiennych, w których obrębie występuje poligon Pożary (południowy pas bagienny), warunki hydrogeochemiczne sprzyjają procesowi denitryfikacji (Krogulec & Józwiak, 2007). W południowym pasie bagiennym (w otworach reprezentujących warunki naturalne) stężenia różnych form azotu były następujące:  $\text{NO}_3^-$  0–5,3 mg/dm<sup>3</sup> (śred. 1,8 mg/dm<sup>3</sup>),  $\text{NO}_2^-$  0–0,05 mg/dm<sup>3</sup> (śred. 0,016 mg/dm<sup>3</sup>),  $\text{NH}_4^+$  0–1,62 mg/dm<sup>3</sup> (śred. 0,35 mg/dm<sup>3</sup>). Ze względu na obecność jonu



**Ryc. 5.** Pionowe zróżnicowanie pH, zawartości węgla rozpuszczonego (DIC,  $C_{org}$ ), składu izotopowego węgla ( $\delta^{13}C_{DIC}$ ) i ciśnienia cząstkowego ( $P_{CO_2}$ ) w wodach podziemnych  
**Fig. 5.** Vertical variations of pH, dissolved carbonate concentration (DIC,  $C_{org}$ ), carbon isotopic composition ( $\delta^{13}C_{DIC}$ ) and partial pressure of carbon dioxide ( $P_{CO_2}$ )



**Ryc. 6.** Wskaźniki nasycenia wód podziemnych (SI) względem wybranych faz węglanowych  
**Fig. 6.** Saturation indices (SI) with respect to selected carbonate phases



**Tab. 1. Procesy oraz reakcje chemiczne zachodzące w warunkach beztlenowych w warstwie wodonośnej**  
 Table 1. Potential anaerobic processes and chemical reactions occurring in aquifer

Lp No	Procesy Processes	Reakcje chemiczne Chemical reaction	Źródło danych References
1	denitryfikacja <i>denitrification</i>	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{N}_2 + 5\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	Pedersen i in., 1991 <i>Pedersen et al., 1991</i>
2	redukcja azotanów do jonu amonowego (DNRA) <i>dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA)</i>	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Tiedje i in., 1982 <i>Tiedje et al., 1982</i>
3	redukcja związków żelaza (getytu) <i>iron-oxide (goethite) reduction</i>	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{FeOOH} + 7\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$	Nolan, 1999
4	redukcja związków manganu <i>manganese-oxide reduction</i>	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	Nolan, 1999
5	redukcja siarczanów <i>sulphate reduction</i>	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$	Hounslow, 1995
6	powstawanie metanu <i>methanogenesis</i>	$6\text{CH}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{CH}_4$	Hayes, 2001
7	beztlenowe utlenianie metanu łącznie z denitryfikacją <i>anaerobic methane oxidation coupled to denitrification</i>	$8\text{NO}_3^- + 5\text{CH}_4 \rightarrow 5\text{CO}_2 + 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{OH}^-$	Modin i in., 2007 <i>Modin et al., 2007</i>
8	beztlenowe utlenianie metanu łącznie z redukcją siarczanów <i>anaerobic methane oxidation coupled to sulphate reduction</i>	$\text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	Valentine, 2002

amonowego oraz dostępność organicznych związków węgla nie można wykluczyć redukcji azotanów do amoniaku (DNRA).

W warunkach beztlenowych, gdy donorem elektronów jest rozpuszczony węgiel organiczny, reakcje kształtujące skład chemiczny wód przebiegają według kolejności: redukcja związków azotu (reakcja 1 i 2), utlenionych związków żelaza i manganu (reakcja 3 i 4) (Nolan, 1999), redukcja siarczanów (reakcja 5) (Hounslow, 1995), a w ostatnim etapie — powstawanie metanu (reakcja 6) (Hayes, 2001) (tab. 1).

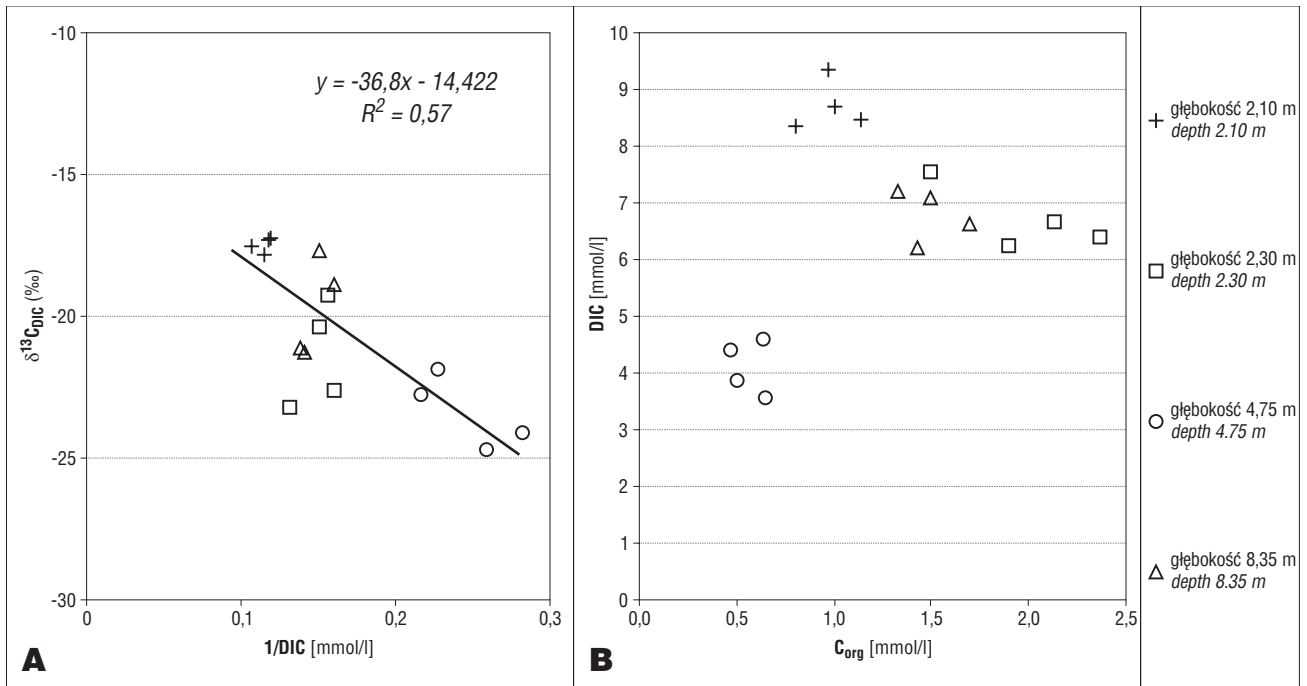
W obszarach występowania torfowisk metan jest powszechnym gazem, a strefa jego maksymalnej produkcji znajduje się zaledwie kilka centymetrów poniżej zwierciadła wody (Clymo & Pearce, 1995). Można zatem założyć, że w Pożarach są warunki do powstawania tego gazu, a następnie jego udziału w kształtowaniu składu chemicznego wód. Kolejność występowania wymienionych procesów (reakcje 1–6) nie musi zostać zachowana, ponieważ współwystępowanie bakterii denitryfikujących i metanotrofów prowadzi do rozkładu azotanów z jednoczesnym utlenianiem metanu (reakcja 7) (Modin i in., 2007) (tab. 1). W podobnej reakcji, w obecności metanu następuje rozkład siarczanów (reakcja 8) (Valentine, 2002) (tab. 1). Reakcja ta, jak również redukcja siarczanów w obecności materii organicznej (reakcja 5) kształtują chemizm wód w najpłytszej strefie w Pożarach. Świadczy o tym najwyższa koncentracja wodorowęglanów w całym profilu warstwy wodonośnej, przy najniższym potencjale utleniająco-redukcyjnym, najmniejszej zawartości rozpuszczonego węgla organicznego i siarczanów oraz jednoczesnym braku azotanów.

Rozkład materii organicznej wpływa nie tylko na formy występowania azotu i siarki w środowisku gruntowo-wodnym, ale również na zróżnicowanie zawartości i skład izotopowy związków węgla nieorganicznego (wolnego  $\text{CO}_2$ , wodorowęglanów i węglanów) oraz węgla organicznego ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) (Leśniak, 2006). Substancja organiczna występująca w nadkładzie warstwy wodonośnej podlega mineralizacji w różnym stopniu, dlatego na analizowanych głębokościach została stwierdzona zróżnicowana ilość

węgla nieorganicznego i organicznego. W najpłytszej strefie (2,10 m) w wyniku mineralizacji substancji organicznej powstaje dwutlenek węgla, który rozpuszczając węglan wapnia powoduje wzrost alkaliczności roztworu. Dla tej strefy charakterystyczne jest najwyższe stężenie jonu  $\text{HCO}_3^-$  i wapnia oraz najniższa w całym profilu wartość  $\text{C}_{\text{org}}$  (14–19,5 mg/dm<sup>3</sup>) (ryc. 4, 5).

Najpłytsza strefa charakteryzuje się najwyższą wartością  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , kształtującą się w zależności od pory roku na poziomie od –17,8‰ do –17,2‰, i jest to wartość typowa dla węgla węglanowego pochodzenia organicznego. W naturalnych warunkach genezę węgla nieorganicznego w wodach podziemnych można wiązać, oprócz rozpuszczania skał węglanowych i rozkładu materii organicznej, również z powstawaniem dwutlenku węgla w strefie korzeniowej na skutek oddychania glebowego oraz z dyfuzją atmosferycznego dwutlenku węgla. W obszarach zasobnych w materię organiczną dwutlenek węgla powstający w zasięgu strefy korzeniowej roślin ma nieznaczny udział w porównaniu z udziałem  $\text{CO}_2$  wynikającym z mineralizacji torfu (Wessolek i in., 2002). Ze względu na podobną wartość  $\delta^{13}\text{C}$  oraz na trudności metodyczne w rozróżnieniu składu izotopowego węgla z obu źródeł często jest on rozpatrywany łącznie jako węgiel biogeniczny. W Pożarach badania wody rozpoczęto poniżej strefy korzeniowej (od głębokości 2,10 m), co pozwala założyć, że powstawanie węgla jest związane z procesami utleniania substancji organicznej. Wyniki analizy porównawczej ciśnienia cząstkowego  $\text{CO}_2$  w środowisku gruntowo-wodnym i powietrzu atmosferycznym wskazują, że atmosferyczny dwutlenek węgla nie wpływa na zawartości poszczególnych form węgla w wodach podziemnych w Pożarach ze względu na dyfuzję  $\text{CO}_2$  do atmosfery (ryc. 5) (Porowska, 2004, 2007).

W środkowej części profilu (na głębokości 2,30 m i 4,75 m) mineralizacja materii organicznej prowadzi do powstania maksymalnej zawartości węgla organicznego ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) przy niższej koncentracji węgla nieorganicznego ( $\text{HCO}_3^-$ ) w porównaniu z najpłytszą strefą (ryc. 4, 5). Wartość wskaźnika nasycenia *SI* (ryc. 6) świadczy o możliwości rozpuszczania utworów węglanowych. Jednakże najmniejsza w całym profilu wartość  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , osiągająca nawet –24,7‰,



**Ryc. 7. A** — zależność  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  względem odwrotności stężenia rozpuszczonego węgla nieorganicznego, **B** — zależność stężenia węgla nieorganicznego względem stężenia rozpuszczonego węgla organicznego

**Fig. 7. A** — relation between isotopic composition of dissolved inorganic carbon and inverse concentration of inorganic carbon, **B** — relation between dissolved inorganic carbon concentration and concentration of dissolved organic carbon

wskazuje na organiczne pochodzenie węgla węglanowego i brak lub nieznaczny udział węgla nieorganicznego pochodzącego z rozkładu węglanów występujących w warstwie wodonośnej.

Stężenie węgla nieorganicznego oraz organicznego w wodach podziemnych w najgłębszej strefie (8,30 m) osiąga wartości pośrednie między najpłytszą i środkową strefą (ryc. 4, 5). W porównaniu ze środkową strefą rozkład substancji organicznej na głębokości 8,30 m prowadzi do wyższej zawartości  $\text{HCO}_3^-$ , przy niższej rozpuszczonego węgla organicznego oraz mniej ujemnych wartościach  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ . W tej strefie, podobnie jak w najpłytszej, zaznacza się większy wpływ węgla węglanowego w porównaniu z wodami ujętymi wyżej.

Analiza zależności  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  względem  $1/\text{C}_{\text{DIC}}$  pozwala zidentyfikować skład izotopowy węgla w dodanym składniku w mieszaninie dwuskładnikowej (Keeling, 1958):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = \text{C}_{\text{org}} (\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{add}}) / \text{C}_{\text{DIC}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{add}} \quad (9)$$

gdzie:

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  — skład izotopowy rozpuszczonego węgla węglanowego,

$\text{C}_{\text{org}}$  — stężenie rozpuszczonego węgla węglanowego pochodzenia organicznego,

$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  — skład izotopowy rozpuszczonego węgla węglanowego pochodzenia organicznego,

$\delta^{13}\text{C}_{\text{add}}$  — skład izotopowy dodanego węgla węglanowego,

$\text{C}_{\text{DIC}}$  — stężenie rozpuszczonego węgla węglanowego.

Dodatkowy składnik zastosowany do badanych wód podziemnych w Pożarach ma wartość  $\delta^{13}\text{C}$  prawie  $-14,4\%$  (ryc. 7A), co pozwala sądzić, że jest to węgiel pochodzenia węglanowego mający związek z rozpuszczaniem węglanów.

Jeśli założymy, że  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  wynosi  $-28\%$ , a  $\delta^{13}\text{C}_{\text{add}} \approx -14,4\%$  (wyliczone wg wzoru 9), to udział rozpuszczonego węgla węglanowego pochodzenia organicznego może sięgać 0,3–0,8. Jednakże korelacja pomiędzy tymi dwoma wielkościami ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  i  $1/\text{C}_{\text{DIC}}$ ) jest słaba i wynosi 0,76 ( $R^2 = 0,57$ ), więc udziały węgla różnego pochodzenia należy traktować jako przybliżone.

Analiza zależności stężeń rozpuszczonego węgla węglanowego (DIC) od stężeń węgla organicznego ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) wskazuje (ryc. 7B), że związek wzrostu stężenia DIC i spadku stężenia  $\text{C}_{\text{org}}$  istnieje jedynie w dolnej części i w stropie warstwy wodonośnej, natomiast w środkowej części warstwy wodonośnej związek pomiędzy tymi wielkościami nie jest widoczny. Może to oznaczać, że strop i dolna część warstwy wodonośnej dostarczają materiału organicznego do przekształcenia  $\text{C}_{\text{org}}$  w DIC.

### Podsumowanie i wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że zasadniczy wpływ na procesy hydrogeochemiczne, kształtujące skład fizykochemiczny wód podziemnych w Pożarach, ma obecność węgla organicznego w profilu glebowym w półmetrowej warstwie torfów, stanowiącej nadkład warstwy wodonośnej. Degradacja materii organicznej wpływa nie tylko na zawartość związków węgla, ale również na formy występowania azotu i siarki w środowisku wód gruntowych poniżej warstwy torfów.

W przypowierzchniowej strefie warstwy wodonośnej, na głębokości 2,10 m, zanotowano najwyższą koncentrację wodorowęglanów, najniższą siarczanów oraz brak azotanów, przy najniższym potencjale utleniająco-redukcyjnym. Świadczy to, że procesem kształtującym skład chemiczny wód jest redukcja azotanów oraz częściowy rozkład siarczanów pod wpływem degradacji materii organicznej i/lub utleniania metanu. Wyraźny wzrost stężeń większości pier-



wiastków i parametrów fizykochemicznych na mniejszej głębokości (oprócz potencjału redox i  $C_{org}$ ) sugeruje także, że nadległa warstwa torfów (zawierająca składniki złączone na skutek ewaporacji) może być ich źródłem jonów dla niżej występujących wód podziemnych. Z analizy składu izotopowego węgla  $\delta^{13}C_{DIC}$  w wodach podziemnych i z analizy wskaźników nasycenia względem węglanów wynika, że wodorowęglany pochodzą także z rozpuszczenia rozproszonych węglanów występujących w warstwie wodonośnej. Zależność ta jest widoczna zwłaszcza w okresie wiosennym.

W środkowej części analizowanej warstwy wodonośnej opisane procesy zachodzą z mniejszą intensywnością i zmienia się ich charakter — stężenie wzrasta z głębokością, co sugeruje istnienie źródeł rozpuszczonej materii organicznej w głębszej części warstwy wodonośnej. W tej części wypada także minimum tlenowe, wynikające z nasilenia procesów produkcji materii organicznej, minimum DIC i najniższa wartość  $\delta^{13}C_{DIC}$ , co wskazuje na przewagę węgla węglanowego pochodzenia organicznego.

W najgłębszej badanej strefie występują podobne zależności. Stężenia jonów w tej strefie mogą pochodzić ze środowiska zewnętrznego w stosunku do badanej części warstwy wodonośnej, zwłaszcza w przypadku siarczanów i jonów wapniowych. Wzrost stężeń DIC i wartości  $\delta^{13}C_{DIC}$  w najgłębszej strefie sugeruje zwiększający się udział węgla nieorganicznego.

Analiza ciśnienia cząstkowego  $CO_2$  i porównanie składów izotopowych ( $P_{CO_2} \approx 10^{-3.5}$  atm,  $\delta^{13}C$  powietrza  $\approx -8\%$ ) wykluczają udział atmosferycznego dwutlenku węgla w kształtowaniu zawartości i składu izotopowego węgla w całej analizowanej strefie.

Autorzy pragną podziękować prof. UW dr. hab. Jerzemu J. Małeckiemu oraz anonimowemu recenzentowi za cenne uwagi. Badania zrealizowane zostały w ramach projektu nr 4 T12B 061 28 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz w ramach Badań Własnych ze środków Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego.

## Literatura

- APPELO C.A.J. & POSTMA D. 1996 — Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema, Rotterdam, Brookfield.
- BISHOP P.K. 1990 — Precipitation of dissolved carbonate species from natural waters for  $\delta^{13}C$  analysis — A critical appraisal. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 80, s. 251–259.
- CLYMO R.S. & PEARCE D.M.E. 1995 — Methane and Carbon Dioxide Production in, Transport through, and Efflux from a Peatland. *Philosophical Transaction. Ph. Sc. Eng.*, 351: 249–259.
- DEINES P. 1980 — The isotopic composition of reduced organic carbon, [In:] Fritz P. & Fontes J.C. (eds.) *Handbook of environmental isotope geochemistry*, vol. 1. Elsevier, Amsterdam: 329–406.
- FAURE G. 1986 — Principles of isotope geology. 2<sup>nd</sup> ed. Wiley, New York.
- FETTER C.W. 1994 — Applied hydrogeology. 3<sup>rd</sup> ed. Maxwell Macmillan International, New York-Toronto.
- FIC M. & WIERZBICKI A. 1994 — Organizacja sieci monitoringu wód podziemnych na terenie rezerwatu Pożary w Kampinoskim Parku Narodowym. *Prz. Geol.*, 42, 12: 1004–1008.
- GLEASON J.D., FRIEDMAN I. & HANSHAW B.B. 1969 — Extraction of dissolved carbonate species from natural water for carbon-isotope analysis. *U.S. Geological Survey Prof. Paper*, 650-D: D248–D250.
- HAYES J.M. 2001 — Fractionation of carbon and hydrogen isotopes in biosynthetic processes, [In:] Valley J.W. & Cole D.R. (eds.) *Stable isotope geochemistry*. *Rev. Mineral. Geochem.*, 43: 225–277.
- HERMANOWICZ W., DOJLIDO J., DOŻAŃSKA W., KOZIOROWSKI B. & ZERBE J. 1999 — Fizyko-chemiczne badanie wody i ścieków. Wyd. Arkady, Warszawa.
- HOUNSLOW A.W. 1995 — Water quality data: Analysis and interpretation. Lewis Publishers, Boca Raton, New York.
- ISLAS-LIMA S., THALASSO F. & GÓMEZ-HERNANDEZ J. 2004 — Evidence of anoxic methane oxidation coupled to denitrification. *Water Res.*, 38: 13–16.
- JĘDRYSEK M.O., SKRZYPEK G., WADA E., DOROSZKO B., KRAL T., PAZUR A., VIJARNSORN P. & YASUO T. 1995 — Analiza  $\delta^{13}C$  i  $\delta^{34}S$  w profilach torfowych a zmiany globalne. *Prz. Geol.*, 43, 12: 1004–1010.
- JĘDRYSEK M.O. & SKRZYPEK G. 2005 — Hydrogen, carbon and sulphur isotope ratios in peat: the role of diagenesis and water regimes in reconstruction of past climates. *Environ. Chem. Lett.*, 2, 4: 179–183.
- KEELING C.D. 1958 — The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13: 322–334.
- KOROM S.F. 1992 — Natural denitrification in the saturated zone: A review. *Water Resources Res.*, 28, 6: 1657–1668.
- KNOWLES R. 2005 — Denitrifiers associated with methanotrophs and their potential impact on the nitrogen cycle. *Ecol. Eng.*, 24: 441–446.
- KROGULEC E. & JÓZWIĄK K. 2007 — Azot mineralny w płytkich wodach podziemnych Kampinoskiego Parku Narodowego, [W:] *Mat XII Sympozjum „Współczesne Problemy Hydrogeologii”*, Kraków-Krynica: 105–113.
- LENARTOWICZ M. 2005 — Modelowanie procesów hydrologicznych i geochemicznych w bagiennej zlewni nizinnej (na przykładzie zlewni Pożary). *Monografie Komit. Gosp. Wod. PAN*, 25: 1–143.
- LEŚNIAK P.M. 2006 — Zastosowanie badań izotopowych w hydrogeologii, [W:] Macioszczyk A. (red.) *Podstawy hydrogeologii stosowanej*. WN PWN, Warszawa: 474–516.
- MODIN O., FUKUSHI K. & YAMAMOTO K. 2007 — Denitrification with methane as external carbon source. *Water Res.*, 41, 12: 2726–2738.
- NOLAN B.T. 1999 — Nitrate behavior in ground waters of the Southeastern United States. *J. Environ. Qual.*, 28, 5: 1518–1527.
- PEDERSEN J.K., BJERG P.L. & CHRISTENSEN T.H. 1991 — Correlation of nitrate profiles with groundwater and sediment characteristics in a shallow sandy aquifer. *J. Hydrol.*, 124: 263–277.
- POROWSKA D. 2004 — Zawartość rozpuszczonego tlenu i dwutlenku węgla w wodach podziemnych wybranych środowisk hydrogeochemicznych. *Monografie Komit. Gosp. Wod. PAN*, 24: 1–142.
- POROWSKA D. 2007 — Dissolved oxygen and inorganic carbon in groundwater within peatland area, [W:] *Mat. Międzynarodowej Konferencji Naukowej „Hydrogeochemia’07”*, Bratysława, t. XI: 118–123.
- ROBERTSON W.D., RUSSELL B.M. & CHERRY J.A. 1996 — Attenuation of nitrate in aquitard sediments of southern Ontario. *J. Hydrol.*, 180: 267–281.
- SALOMONS W. & MOOK W.G. 1980 — Isotope geochemistry of carbonates in the weathering zone, [In:] Fritz P. & Fontes J.C. (eds.) *Handbook of environmental isotope geochemistry*, vol. 2. Elsevier, Amsterdam: 239–269.
- SKRZYPEK G. & JĘDRYSEK M.O. 2005 —  $^{13}C/^{12}C$  ratio in peat cores: record of past climates, [In:] Lichtfouse E., Schwarzbauer J. & Robert D. (red.) *Environmental chemistry: Green chemistry and pollutants in ecosystems*. Springer-Verlag: 65–73.
- SŁOWAŃSKI W., PIECHULSKA-SŁOWAŃSKA B., GOGOLEK W., 1994 — Mapa geologiczna Polski w skali 1 : 200 000. *Arkusz Warszawa-Zachód*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- SZYKIEWICZ A., DRZEWICKI W. & JĘDRYSEK M.O. 2006 — Metodyka analiz izotopowych rozpuszczonego węgla nieorganicznego (DIC) i ich zastosowania w badaniach hydrogeologicznych i środowiskowych. *Prz. Geol.*, 54, 9: 794–806.
- TIEDJE J.M., SEXSTONE A.J., MYROLD D.D. & ROBINSON J.A. 1982 — Denitrification: ecological niches, competition and survival. *Antonie van Leeuwenhoek*, 48, 6: 569–583.
- VALENTINE D.L. 2002 — Biogeochemistry and microbial ecology of anaerobic methane oxidation: a review. *Antonie van Leeuwenhoek*, 81: 271–282.
- WEIGHT W.D. & SONDEREGGER J.L. 2001 — Manual of applied field hydrogeology. McGraw-Hill, New York.
- WISSOLEK G., SCHWÄRZEL K., RENGGER M., SAUERBREY R. & SIEWERT C. 2002 — Soil hydrology and  $CO_2$  release of peat soils. *J. Plant Nutr. Soil Sc.*, 165: 494–500.
- WITCZAK S. & ADAMCZYK A. 1994 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania, t. I. *Wiadomości ogólne*. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa.
- WITCZAK S. & ADAMCZYK A. 1995 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania, tom II. *Metodyka opróbowania*. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa.

Praca wpłynęła do redakcji 9.06.2008 r.

Po recenzji akceptowano do druku 20.08.2008 r.