



Podporujeme výskumné aktivity na Slovensku /  
Projekt je spolufinancovaný zo zdrojov EÚ



**Agentúra**  
Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR  
pre štrukturálne fondy EÚ

### AKTIVITA 3.3

## **VYUŽITIE ENVIRONMENTÁLNYCH IZOTOPOV V HYDROGEOLOGII**

## Využitie environmentálnych izotopov v hydrogeológii

### 1. Izotopy

Izotopy sú atómy, v jadrách ktorých sa nachádza rovnaký počet protónov; líšia sa počtom neutrónov. Dva izotopy toho istého prvku preto majú rôznu hmotnosť. Variácie v zastúpení jednotlivých izotopov v rôznych materiáloch kontrolujú (mimo obvyklých fyzikálno-chemických zákonov) v podstate dva procesy. Prvým z nich je rádioaktívny rozpad, ktorý je jadrám atómov vlastný, druhým procesom je frakcionácia izotopov, ktorú zapríčiňujú nepatrné, ale presne merateľné systematické rozdiely vo fyzikálnych (najmä) a fyzikálno-chemických vlastnostiach izotopov toho ktorého prvku. Pod pojmom izotopové efekty (javy) sa rozumejú rozdiely v chemických a fyzikálnych vlastnostiach izotopov, ktoré majú pôvod v rozdielnej stavbe jadier jednotlivých nuklidov. Chemické vlastnosti prvku (atómu) ovplyvňuje prevažne stavba elektrónového obalu, fyzikálne vlastnosti závisia hlavne na stavbe jadra. U izotopických nuklidov toho istého prvku (pri rovnakej stavbe obalu) sa fyzikálno-chemické vlastnosti líšia

Z uvedeného je zrejmé, že:

1. väzby vytvorené ľahšími izotopmi sú slabšie
2. molekuly tvorené ľahšími izotopmi reagujú pri chemických reakciách rýchlejšie.

Frakcionáciou izotopov rozumieme ich rozdeľovanie medzi substancie (zlúčeniny alebo fázy) so zastúpením toho - ktorého prvku v dôsledku ich rôznych fyzikálno-chemických vlastností. Frakcionácia sa prejavuje pri reakciách, ktoré neprebehli kvantitatívne. Pri reakciách, ktoré prebehli úplne, sú na strane produktov všetky zúčastnené molekuly s tým ktorým prvkom, teda nemohlo prísť k rozdeleniu izotopov. Základné procesy, pri ktorých dochádza k frakcionácii izotopov sú:

1. rovnovážne izotopové výmenné reakcie
2. kinetické procesy
3. skupina fyzikálno-chemických procesov

Rozdeľovanie izotopov vyjadruje frakcionačný faktor  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{R_A}{R_B}$$

Kde  $R_A$  je pomer ťažšieho a ľahšieho izotopu v látke A,  $R_B$  pomer toho istého ťažšieho a ľahšieho izotopu v látke B.

Izotopové zloženie látky sa vyjadruje pomocou delta notácie ako  $\delta$  v promile (‰) relatívne voči štandardu:

$$\delta(\text{‰}) = \left( \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{reference}}} - 1 \right) \times 1000$$

kde  $R_{\text{sample}}$  a  $R_{\text{standard}}$  reprezentujú pomer ťažšieho izotopu k ľahšiemu toho istého prvku vovzórke-sample a štandardu-standard napr. pre uhlík je to pomer  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ .

Ľahké stabilné prvky sú najviac rozšírené prvky vo vesmíre i na Zemi. Najvýznamnejšou mierou sa podieľajú na stavbe všetkých sfér, vrátane atmosféry a hydrosféry. Izotopy sa v prírode delia v podstate dvoma procesmi, a to rádioaktívnym rozpadom a frakcionáciou. Pod frakcionáciou sa rozumie rozdeľovanie stabilných izotopov pri reakciách a dejoch v dôsledku rozdielnej hmotnosti pri zachovaní stavby obalu – teda chemických vlastností nuklidov. Tieto rozdiely v hmotnosti (a teda aj delenie izotopov) sú najväčšie práve u ľahkých prvkov. Z tohto dôvodu sa dajú aj najľahšie pozorovať a tiež merať. Poznanie zákonitostí, podľa ktorých sa izotopy v prírode delia a možnosť merať tieto rozdiely poskytujú unikátny nástroj na poznávanie prírody.

Vodík a kyslík predstavujú základnú stavebnú zložku vody a poznatky o ich izotopovom zložení poskytujú možnosť sledovať molekulu vody prakticky po celej dráhe hydrologického cyklu. Základnými, vo vode rozpustenými zložkami sú zlúčeniny uhlíka, dusíka a síry; poznatky o ich izotopovom zložení umožňujú charakterizovať najmä interakciu voda-hornina, ale aj procesy počas genézy vody. Úspešnosť využitia izotopových údajov rastie v súčinnosti s využitím iných geologických vied, najmä hydrogeochémie.

## 2. Izotopové zloženie kyslíka a vodíka meteorických vôd

Izotopové zloženie kyslíka a vodíka meteorických vôd varíruje v širokom diapazóne ( $\delta^{18}\text{O}$  od -50 do +10‰ a  $\delta\text{D}$  od -400 do +50‰), ale pritom veľmi systematicky sleduje priamku charakterizovanú rovnicou:

$$\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$$

Na túto priamku spadajú prakticky všetky meteorické (zrážkové) vody, ktoré neboli podrobené odparovaniu. Priamka sa nazýva priamka meteorických vôd (MWL - Meteoric Water Line) a bola definovaná Craigom (1961). Príčinou tejto vzájomnej korelácie je fakt, že vo všetkých procesoch týkajúcich sa vyparovania a zrážania vody sa izotopy kyslíka a vodíka frakcionujú úmerne - rozdiel v nasýtenom tlaku pár medzi špeciami  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{HDO}$  a  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  a  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  je úmerný. Na regionálnej úrovni sa v izotopovom zložení zrážok vyskytujú odchýlky od MWL. Varíruje hlavne parameter prebytku deutéria (deutérium excess parameter, "d" parameter), ktorý závisí v najväčšej miere na priemernej vlhkosti vzduchu nad oceánom. Tento parameter je nízky, keď je relatívna vlhkosť vzduchu vysoká, a naopak vzrastá s klesajúcou relatívnou humiditou vzdušných mäs. Sklon priamky ovplyvňuje viacero faktorov, ako napr. pomer frakcionácia izotopov O a H medzi vodou a parou, vlhkosť a tiež miera nerovnovážnosti charakteru procesu vyparovania (tzv. izotopický kinetický efekt) - to je aj dôvod, pre ktorý MWL neprechádza bodom  $\delta\text{D} = 0$  a  $\delta^{18}\text{O} = 0$ ‰. Pre tropické ostrovy je preň uvádzaná hodnota 6.

V súčasnosti najpoužívanším modelom pre hydrologický cyklus je model mnohonásobnej destilačnej kolóny (Epstein - Mayeda, 1953, Craig, 1961, Dansgaard, 1964, Friedman et al. 1964, Yurtsever - Gat, 1981). Toto modelovanie zrážok pomocou Raleigh-ovho procesu dobre popisuje pozorované vzťahy medzi izotopovým zložením kyslíka a vodíka meteorických vôd vo svetovom meradle.

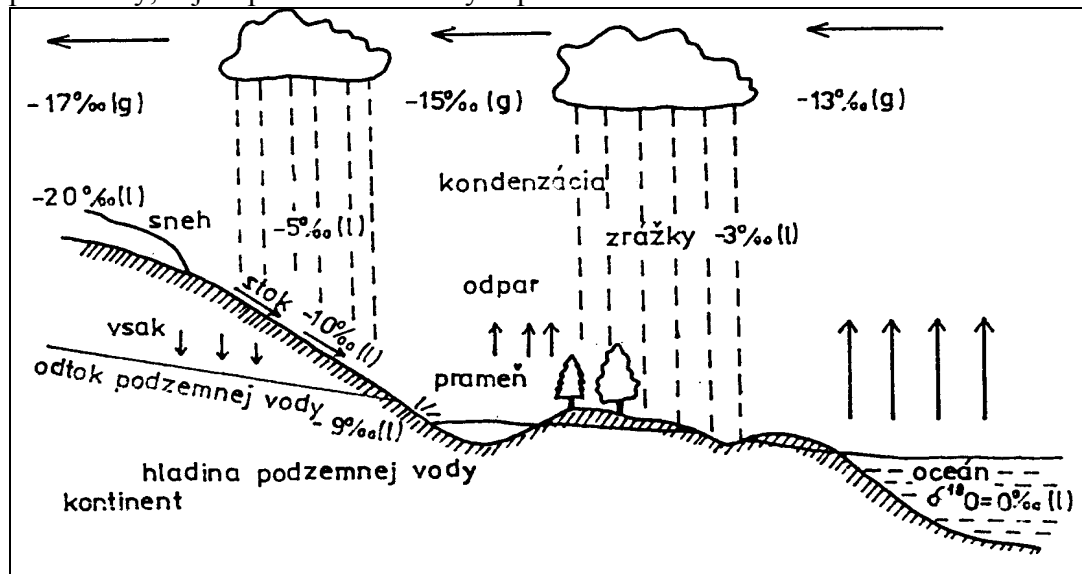
Pri odparovaní z morskej vody do plynnej fázy prednostne vstupujú ľahké izotopy, a tak je para na ne bohatšia, naopak v morskej vode prednostne zostávajú izotopy ťažšie. Pri pohybe vzdušných hmôt k pólom a nad kontinenty sa para ochladzuje a následne kondenzuje - do zrážok prednostne vypadávajú ťažké izotopy kyslíka a vodíka, v dôsledku čoho sa para stále viac a viac obohacuje o ľahké izotopy. Dôsledkom opakovaného zrážania je výrazné obohatenie zrážok na ľahké izotopy, najmä v oblastiach s nižšími teplotami a ďalej od oceánu, obr 1. Na D a  $^{18}\text{O}$  najchudobnejšie zrážky sa vyskytujú v oblasti pólom (napr. na Byrdovej základni v Antarktíde boli zistené hodnoty  $\delta\text{D} = -440$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -55$ ‰).

Z monitorovania distribúcie izotopového zloženia zrážok vo svetovom meradle boli empiricky odvodené niektoré faktory (závislé najmä na geografických podmienkach) ovplyvňujúce izotopové zloženie zrážok, hovoríme o efektoch: teplotnom, longitudálnom (zemepisnej šírky), altitudálnom (nadmorskej výšky), kontinentálnom, efekte množstva zrážky.

**Effektom zemepisnej šírky** rozumieme jav, keď zrážky vypadnuté vo vyšších zemepisných šírkach sú systematicky ochudobnené na ťažké izotopy. U morských zrážok (za neprítomnosti kontinentálnych mäs) možno očakávať nasledujúce hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  [‰]: na rovníku okolo -1, pri  $30^\circ$  S alebo J zemepisnej šírky -5, vo vyšších zemepisných šírkach ako  $30^\circ$  je faktor zmeny okolo 4. V kontinentálnych oblastiach sa izotopové zloženie kyslíka mení zhruba o 0.5‰ na  $1^\circ$  zemepisnej šírky. **Effekt nadmorskej výšky** je jav, pri ktorom systematicky klesá zastúpenie ťažkých izotopov v zrážke so stúpajúcou nadmorskou výškou miest odberu zrážky. Možno ho

vysvetliť i postupným obohacovaním sa zrážky na ťažký izotop v dôsledku vyparovania počas pádu zrážky. Jeho veľkosť závisí na lokálnych klimatických a geografických podmienkach lokality, obvyklý gradient sa pohybuje okolo 0.15 - 0.5‰  $\delta^{18}\text{O}$  a 1.2 - 4‰  $\delta\text{D}$  na 100m nadmorskej výšky. Napríklad v oblasti Veľkej Fatry bola zistená na základe režimného pozorovania 30 prameňov zmena  $\delta^{18}\text{O}$  vody o 0.1‰ na 100m priemernej nadmorskej výšky predpokladanej infiltračnej oblasti prameňa, (Michalko et al. 1993, Malík et al. 1993). Pre oblasť Západných Tatier udáva Holko (1995) podobné hodnoty.

Pod **kontinentálnym efektom** rozumieme skutočnosť, že zastúpenie ľahkých izotopov v zrážkach pozitívne koreluje so vzdialenosťou miesta odberu vzorky od pobrežia. Prirodzene, izotopové zloženie zrážky veľmi ovplyvňujú lokálne geografické, klimatické a topografické podmienky, najmä prítomnosť horských pásiem.



Obr.1 Frakcionácia izotopov pri modelovom hydrologickom cykle

Izotopové zloženie zrážok tiež závisí od množstva vypadnutej zrážky. Dansgaard (1964) uvádza pokles  $\delta^{18}\text{O}$  o 1.5‰ na každých 100mm prírastku zrážky. Tento jav vysvetľuje ako dôsledok prudkého ochladnutia vzduchu pri silnej zrážkovej činnosti, pričom evaporácia počas pádu zrážky má za následok len malé obohatenie na ťažký izotop.

Jedným z najdôležitejších faktorov ovplyvňujúcich izotopové zloženie zrážok je teplota. Závislosť  $\delta^{18}\text{O}$  zrážky na priemernej ročnej teplote možno vyjadriť nasledujúcou rovnicou odvodenou Dansgaardom (1964) pre pobrežné stanice Severného Atlantiku:

$$\delta^{18}\text{O} = (0.521 \pm 0.014)T(^{\circ}\text{C}) - (14.96 \pm 0.21)$$

Yurtsever (1975) odvodil na základe 363 údajov z rôznych staníc z rôznych oblastí podobnú rovnicu:

$$\delta^{18}\text{O} = (0.521 \pm 0.014)T(^{\circ}\text{C}) - (14.96 \pm 0.21)$$

Podľa hodnotenia údajov o izotopovom zložení zrážok z globálnej siete IAEA (Rozanski et al. 1993) sa ukazuje, že významnú rolu pri formovaní izotopového zloženia kyslíka a vodíka zrážok zohráva množstvo a izotopové zloženie vzdušnej vlhkosti.

Program sledovania distribúcie environmentálnych izotopov (myslí sa  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  a aktivita T) v zrážkach (kumulované mesačné vzorky) vo svetovom meradle prebieha od roku 1961 v

globálnej siete pozorovacích staníc zriadenej, koordinovanej a vyhodnocovanej IAEA (International Atomic Energy Agency) v koordinácii s WMO (World Meteorological Organisation). Pôvodným cieľom bolo získať systematické údaje o časovej a priestorovej variabilite izotopového zloženia zrážok, a tak poskytovať základné údaje pre využitie environmentálnych izotopov v hydrogeologickom výskume. Ukazuje sa, že význam systematických údajov je veľký i pre spriaznené vedné disciplíny, ako napr. pre klimatológiu, paleoklimatológiu, hydrometeorológiu, oceánografiu, a pod. Celkový počet staníc zahrnutých do projektu je okolo 380 (379 podľa Rozanski et al. 1993, alebo 382 staníc v 82 krajinách podľa IAEA, 1992). Spolu s údajmi o izotopovom zložení zrážok sa zaznamenávajú i ďalšie údaje, ako typ a množstvo zrážky, priemerná teplota, tlak vzduchu. Zozbierané údaje sa štatisticky vyhodnocujú vo forme správ (databooks), zozbierané a štatisticky vyhodnotené údaje do roku 1987 boli publikované v roku 1992 (IAEA, 1992). K roku 1992 má najdlhší záznam  $\delta^{18}\text{O}$  stanica Hohe Warte vo Viedni (31 rokov), pričom 32 staníc má vyše 40 ročný pozorovací rad tohto parametra (Rozanski et al. 1993). Pre naše pomery je dôležité, že ďalšia dlho operujúca stanica (od roku 1975) sa nachádza v Krakove. Údaje o izotopovom zložení zrážok a riek sú prístupné na stránkach IAEA v programe WISER.

Na základe štúdia izotopového zloženia paleovôd oceánu, fosílnych hydrotermálnych systémov, formačných vôd, paleopôd a minerálov kôr zvetrávania sa ukazuje, že v geologickej minulosti meteorické vody pravdepodobne sledovali priamku podobnú MWL, v súlade s inými výskumami sa zdá, že globálna distribúcia terciérnych vôd je porovnateľná so súčasnou, pričom klimatické podmienky pravdepodobne boli teplejšie. Údaje sú často kusé a nerovnomerne rozložené, a zvlášť pre staršie obdobia sú naozaj vzácne.

**Izotopové zloženie podzemných vôd**, hlavne plytkých podzemných vôd teplejších a vlhších oblastí, zodpovedá izotopovému zloženiu miestnych zrážok. Pri systematickom výskume izotopového zloženia zrážok a reprezentantov sledovaných kolektorov, možno na základe údajov o izotopovom zložení kyslíka a vodíka (prirodzených stopovačov vody) robiť uzávery o vzájomných vzťahoch jednotlivých vôd, identifikovať pôvod vôd, určovať infiltračné oblasti (najmä určovať ich nadmorskú výšku), dobu zdržania, mechanizmus odtoku podzemnej vody. Na základe zmien izotopového zloženia sa takisto možno pokúsiť kvalifikovať, a niekedy i kvantifikovať, interakciu voda - hornina.

Za hlavné procesy, ktoré zapríčiňujú rozdiely medzi izotopovým zložením zrážok a podzemných vôd možno súhlasne s Gatoom (1971) považovať:

1. infiltráciu z telies povrchovej vody podrobených čiastočnej evaporácii
2. infiltráciu v minulosti, keď zloženie paleozrážok bolo inakšie ako dnes
3. frakcionáciu izotopov vyplývajúcu z rozdielneho pohybu vody v pôde, v kolektore, prípadne zapríčinenú interakciou voda - hornina.

### 3. Izotopy síry v podzemnej vode

Síra má štyri stabilné izotopy  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$  s nasledovným percentuálnym zastúpením: 95,02%, 0,75%, 4,21% a 0,017% a rádioaktívny izotop  $^{35}\text{S}$  s polčasom rozpadu 87,4 dňa (Hoefs 1987, Kendall-McDonnell 2000). Výskumy sú sústredené najmä na izotopy  $^{32}\text{S}$  a  $^{34}\text{S}$  pretože v prírodných podmienkach sú najviac zastúpené. Izotopové zloženie síry sa stanovuje na hmotnostnom spektrometri po úprave na  $\text{SO}_2$  alebo  $\text{SF}_6$ . Izotopové zloženie sa uvádza v  $\delta^{34}\text{S}$  notácii podľa vzorca:

$$\delta^{34}\text{S} = \left[ \left( \frac{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}}{({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S})_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 [\text{‰}] \right]$$

Výsledky sa uvádzajú voči štandardu CDT (troilit z meteoritu Canon Diablo, prípadne voči IAEA-S1 štandardu s hodnotou -0,3‰ CDT).

## Výskyt a zdroje

Geochemické vlastnosti síry podmieniajú jej zastúpenie v najrôznejších prostrediach. Síra vystupuje najmä v štyroch oxidačných stupňoch (od +VI do -II) a v oxidačno-redukčných dejoch môže byť akceptorom i donorom. Síra je dôležitým biogénnym prvkom, významne je zastúpená v morskej vode a v rôznych typoch hornín, podieľa sa na stavbe ložísk nerastných surovín. V mineráloch vystupuje hlavne vo forme síranov a sírnikov, vo vodách ako rozpustený síran ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sulfid ( $\text{HS}^-$ ) a plynňý sulfán ( $\text{H}_2\text{S}$ ), v atmosfére ako oxid siričitý, sulfán, aerosol morského síranu a atomárna síra. Síra je súčasťou organických zlúčenín (kerogén, uhľovodíky, prírodné živice, uhlie.), ktorých oxidácia v pôdnej vrstve je významným zdrojom tzv. terestrického síranu. Síra je tiež bohato zastúpená v produktoch industriálnej sféry. Táto pestrosť určuje aj pestrosť zdrojov síry a ich delenie. Zdroje síry potenciálne vstupujúcej do podzemných vôd možno podľa pôvodu deliť na morské, terestrické, prípadne geologické a atmosférické, ďalej na biogénne a anorganické, alebo na prírodné a antropogénne (industriálne, technogénne).

Izotopové zloženie síry meteoritov a magmatických hornín je blízke štandardu ( $\delta^{34}\text{S} \sim 0$  ‰), záporné hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  sú charakteristické pre síru produktov redukčných procesov typických pre diagenézu, resp. sulfidy (najmä pyrit) ako výsledok bakteriálnej redukcie morského síranu prítomné v bridliciach rôzneho typu. Hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  okolo +20 ‰ a viac zase charakterizujú morské sedimenty. Pomerne široký diapazón ( $\delta^{34}\text{S}$  cca od -15 ‰ do +10 ‰) možno nájsť v tzv. terestrických síranoch, t.j. produktoch oxidácie sulfidov (a organických zlúčenín) prítomných v horninách vystavených zvetrávaniu. Pre ropu a uhľovodíky sú typické hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  v rozsahu -5 ‰ až +10 ‰ a viac, síru v atmosférických zrážkach charakterizujú v globálnom meradle hodnoty podobného rozsahu, v strednej Európe okolo +3 ‰ až +5 ‰ (Newman et al. 1991)

MATERIÁL	ROZSAH $\delta^{34}\text{S}$ [‰ CDT]		
	Hoefs (1987)	Clark-Fritz (1997)	Krouse (1987)
meteority	-1,3 až 2,6	$\sim 0$	$\sim 0$
bazaltické horniny	0 až 5	-	-
bázické žily (basic sills)	-	-	-2 až +4
granitické horniny	-2 až +8	-	-
vyvreté horniny	-	-4 až +18	-
vulkanity	-	-	-10 až +22
vulkanická síra	-	-7 až +7	-
$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_2$	-	-6 až +22	-
metamorfované horniny	-20 až +20	-	-
sedimentárne horniny	-40 až +50	-	-
$\text{SO}_4^{2-}$ súčasného oceánu	+21	+21	+21
morský terciér $\text{CaSO}_4$ kenozoikum devón až perm sp. paleozoikum	krivka podľa Claypool et al. 1980	+19 až +21 +10 až +18 +10 až +25 +25 až +35	krivka podľa Claypool et al. 1980
evapority	+10 až +30	-	-
sedimentárne horniny	-	-	-40 až +40
bridlice	-	-40 až +15	-
vápence	-	-30 až +30	-
ropa a plyn	-	-7 až +21	-
fosilné palivá	-	-	-30 až +35
sladkovodné zdroje	-25 až +30	-	-25 až +30

atmosféra	-	-5 až +10	-25 až +30
pôda	-	-	-30 až +30
vegetácia	-	-	-25 až +30
terestrické evapority	-	-15 až +10	-

Tab. 1 Distribúcia izotopov síry v geologicky významných materiáloch

		$\delta^{34}\text{S}$ evaporitov [‰] CDT			
		stredná Európa	germánsky vývoj	svet	Švajčiarske Alpy (NAGRA)
terciér	miocén			20,5 - 23,5	
jura	malm	15 - 18	15 - 20		
	dogger				
	lias				
trias	keuper	10 - 17	13 - 16	14 - 17	14 - 16
	muschelkalk	17 - 20	17 - 21	16 - 18	13 - 18
	rot	25 - 29	18 - 29	25 - 29	
	sp. bundsandstein	9 - 15		9 - 15	
perm	zechstein	7 - 13	8 - 13	8 - 14	
	rotliegend	5 - 9	7 - 10		14

Tab. 2 Izotopové zloženie síry v evaporitoch. Podľa Pearson et al. (1991)

### Procesy

Za hlavné procesy, ktoré určujú izotopové zloženie síry v podzemnej vode, sa považujú oxidácia a redukcia (často podmienené činnosťou baktérií), rozpúšťanie a miešanie vôd. Adsorpčno-desorpčné procesy v pôdach a procesy spojené s prechodom síry cez vegetačný kryt nie sú zatiaľ dostatočne preskúvané, a zdá sa, že nie sú rozhodujúcim faktorom, či už pre množstvo (rastlinstvo) alebo malú diferenciáciu izotopov (Clark-Fritz 1997).

Izotopové zloženie síranu vody súčasného oceánu ( $\delta^{34}\text{S} = 21\text{‰}$ ) je veľmi homogénne a dobre definované (Longinelli, 1987) a ostáva zachované aj v koexistujúcich evaporitoch. Počas geologickej minulosti sa pravdepodobne v dôsledku režimu vstupu a vypadávaní sulfidu z oceánskeho rezervoára (pravdepodobne zapríčineného tektonickými zmenami a rozdielnym stupňom zvetrávania) toto zloženie menilo. Na základe údajov o izotopovom zložení sádrovca a anhydritu morského pôvodu zo stratigraficky definovaných vrstiev bolo možné zostrojiť vývojovú krivku pre  $\delta^{34}\text{S}$  a  $\delta^{18}\text{O}$  morského síranu vo svetovom meradle (Claypool et al. 1980). Zrážanie a rozpúšťanie sádrovca a anhydritu nie sú sprevádzané výraznou frakciáciou izotopov síry, výnimkou je kyslé prostredie. Túto skutočnosť možno využiť pri odhadovaní pôvodu síranu prítomného v podzemnej vode, teda vlastne horninového prostredia, s ktorým bola voda v styku. Na podobnom princípe boli zostrojené i krivky pre vývoj pomeru  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  v morských sedimentoch. Prehľad vývoja izotopového zloženia síry v morskom sírane (Pearson et al. 1991) je dobre použiteľný pre naše podmienky.

Dôležitým zdrojom síranu v podzemnej vode v pripovrchových podmienkach môže byť oxidácia rozpusteného sulfidu. V dôsledku väčšej reaktívnosti ľahkého izotopu síry dosahuje frakciácia 5 ‰ (anorganická) a 2 ‰ (podmienená činnosťou rias) až 20 ‰ (bakteriálna); podobne sú prírodné vody dotované síranom vznikajúcim v dôsledku zvetrávania hornín obsahujúcich sulfidy.

Redukcia síranov na síru alebo sulfid je procesom, ktorý spôsobuje výrazné delenie izotopov síry. Pri anorganickom priebehu (pomernie zriedkavý, je typický pre niektoré prostredia ako plášť, geotermálne podmienky...) je pri 25 °C podľa Sakaia (1968, in Clark-Fritz 1997) obohacovací faktor 70 ‰ (výmena  $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}$ ) a 73 ‰ (výmena  $\text{SO}_4^{2-} - \text{HS}^-$ ). V prostredí podzemných vôd prevláda bakteriálna redukcia. Baktérie (rody *Desulfovibrio* a *desulfatomaculum*, najčastejšie sa uvádza druh *Desulfovibrio desulfuricans*) používajú síran ako akceptor elektrónov a prítomný organicky viazaný uhlík menia na karbonátovú formu, pričom uvoľňujú do roztoku redukovanú síru vo forme sulfánu a hydrogénsulfidu:





Roztrhnutie väzby  $^{32}\text{S-O}$  je energeticky výhodnejšie, a preto sa v produktoch reakcie hromadí izotopicky ľahká siera, naopak, v reziduálnom sírane ťažký izotop síry  $^{34}\text{S}$ . Typické obohatenie pre tento typ reakcií je 25 ‰. Krouse et al. (1970, in Clark-Fritz 1997) popisujú druhy baktérií, ktoré pri redukcii vytvárajú prechodné formy ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) a frakcionácia dosahuje až 40 ‰. Redukcia môže prebiehať v podmienkach otvoreného alebo zatvoreného systému. Redukcia v podzemnej vode obvykle spĺňa podmienky uzatvoreného systému a možno ju opísať Rayleighovou rovnicou:

$$R = R_0 \cdot f^{(\alpha-1)}$$

kde  $R$  = pomer izotopov v zostatkovom reaktante,  $R_0$  = pomer izotopov v iniciálnom reaktante,  $f$  = frakcia ostatkového reaktantu,  $\alpha$  = rovnovážny frakčionálny faktor reakcie ( $\alpha_{\text{reaktant}-\text{produkt}}$ ). Pri redukcii teda prebieha asymptotické obohatenie sa ostávajúceho síranu na ťažký izotop síry, a ak produkovaný sulfid ostáva v roztoku, rozdiely v izotopovom zložení síry ostávajúceho síranu a produkovaného sulfidu dosahujú aj 30 ‰ až 40 ‰ (Clark-Fritz 1997). V prírodných podmienkach proces komplikuje dopĺňanie rezervoára zvyškového síranu, prípadne zmeny v zložení zdrojového síranu, alebo odbúravanie produktov. Procesom, ktorý v prírodných podmienkach často ovplyvňuje výsledné zloženie podzemných vôd je zmiešavanie. Modely pre dvoj- a trojzložkové zmiešavanie sú popísané viacerými autormi (napr. Clark-Fritz 1997, Faure 1986).

### 3. Izotopy dusíka a ich využitie v hodnotení hydrologického cyklu

Na Slovensku je využívanie izotopov dusíka v environmentálnej praxi a najmä v oblasti hydrogeochemie v porovnaní s inými stabilnými izotopmi ( $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\text{T}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ) pomerne málo rozvinuté. Vzhľadom na ich potenciál pri riešení problémov znečistenia podzemných vôd a hodnotenia potenciálnych zdrojov znečistenia, je však potrebné sa viac zaoberať výskumom týchto izotopov v podzemných vodách. Vzhľadom k nižšej informovanosti laickej i odbornej verejnosti sa v tejto časti podrobnejšie venujeme charakteristike izotopov dusíka a ich využitiu pre účely environmentálnych hydrogeochemických štúdií.

#### Všeobecná charakteristika

Dusík má dva stabilné izotopy –  $^{14}\text{N}$  a  $^{15}\text{N}$ . Ich priemerný obsah v prírode je veľmi rozdielny. Obsah  $^{14}\text{N}$  je približne 99,634% a  $^{15}\text{N}$  je 0,366% z celkového obsahu dusíka (**Junk – Svec, 1958**). Medzinárodne akceptovaný referenčný materiál pre analýzy je atmosférický dusík, kde je hmotnostný pomer  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  na úrovni  $3,677 \cdot 10^{-3}$  (**Clark – Fritz, 1997**). K tejto hodnote sa udávajú výsledky nameraných izotopických hodnôt  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  vo forme  $\delta^{15}\text{N}$ .

$$\delta^{15}\text{N} = \{[(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_X / (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{AIR}}] - 1\} \cdot 1000$$

kde:

$X$  – je vzorka

AIR - štandardná referenčná hodnota ( $\text{N}_2$  vo vzduchu)

Väčšina prírodných materiálov má izotopické zloženie  $\delta^{15}\text{N}$  v rozsahu od -20 ‰ do +30 ‰. Uvádzané sú však hodnoty aj v širšom rozsahu už od -50 ‰ až do +50 ‰ (**Hoefs, 2009**).

### Zdroje dusíka v ekosystéme a podzemných vodách

Medzi hlavné zdroje dusíka v ekosystémoch patrí najmä vzdušný dusík, ktorý sa prostredníctvom mikroorganizmov (ktoré sú schopné fixovať dusík) dostáva do pôdy, resp. do vody. Fixácia vzdušného dusíka sa uskutočňuje mikroorganizmami, ktoré žijú buď v symbióze s rastlinami, alebo asymbioticky voľne v pôde. Tieto mikroorganizmy sa dajú všeobecne rozdeliť na:

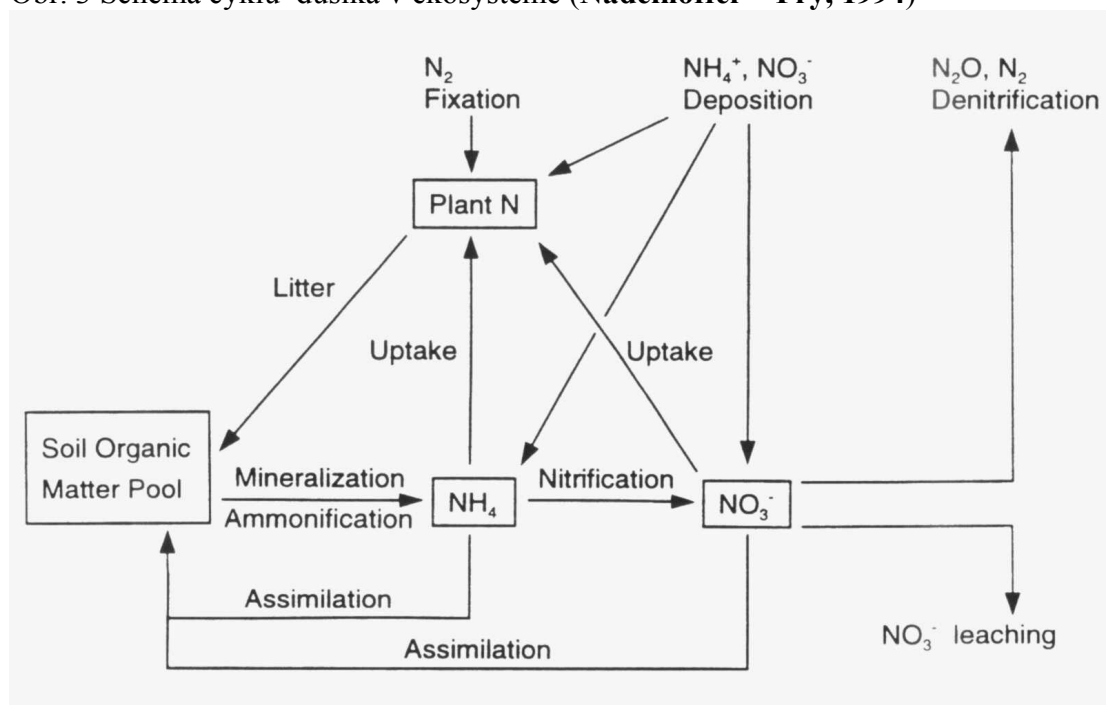
- žijúce voľne v pôde – rody *Azotobacter*, *Azomonas* alebo *Azotococcus*
- žijúce v asociácii s koreňmi rastlín – aerobné (alebo mikroaerobné) spirili, napríklad rod *Azospirillum*
- žijúce v symbióze s koreňmi bôbovitých rastlín (Fabaceae) – rody *Rhizobium*, *Bradirhizobium*, *Sinorhizobium*, súhrnne hrčkotvorné baktérie

Ďalej sú fixácie schopné niektoré sinice (*Nostoc*, *Anabaena*), aktinomicéty (*Frankia*), niektoré baktérie oxidujúce síru, a enterobaktérie (*Escherichia*).

Po procese fixácie vzdušného dusíka ( $N_2$ ), ktorý je najmenej reaktívnou formou dusíka, a zabudovania do organických látok (asimilácia) nasleduje po určitom čase uvoľnenie z biologických materiálov a degradácia do formy amónnych iónov a dusičnanov (proces amonizácie a nitrifikácie). Posledným krokom je proces denitrifikácie, ktorým sa dusík mení opäť do formy  $N_2$  a cyklus sa tak uzaviera. Schéma cyklu dusíka v ekosystéme je uvedená na obr. 2. Pri všetkých uvedených procesoch zohrávajú významnú úlohu živé organizmy, najmä mikroorganizmy.

Z ďalších zdrojov dusíka je možné uviesť pridávanie umelých dusíkatých hnojív do pôdy, resp. hnojív organického pôvodu. Významným zdrojom dusíka v nenasýtenej zóne, ako aj v podzemných a povrchových vodách, je vypúšťanie odpadových vôd z poľnohospodárstva, priemyslu, ako aj komunálnych odpadových vôd. Množstvo dusíka uvoľneného z hornín je zvyčajne zanedbateľné.

Obr. 3 Schéma cyklu dusíka v ekosystéme (Nadelhoffer – Fry, 1994)



## Procesy frakcionácie stabilných izotopov dusíka

Hodnota  $\delta^{15}\text{N}$  v prírodných materiáloch varíruje v závislosti od procesov, ktorými uvedené materiály prešli. Hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  celkového dusíka v pôdach sú závislé od viacerých faktorov zahŕňajúc napríklad pôdny profil, vegetačný pokryv, klímu, vlastnosti pôdy, činnosť mikroorganizmov, režim pôd, atď., ale veľmi významným faktorom je aj antropogénna činnosť, najmä vstup dusíkatých látok do pôdy (a následne do vôd) prostredníctvom poľnohospodárskej činnosti, vypúšťania odpadových látok a atď. (Shearer - Kohl, 1988). Všetky tieto procesy významne prispievajú k vytváraniu zmien v pomere stabilných izotopov dusíka. Procesy ovplyvňujúce izotopy dusíka sú veľmi komplikované. Výborný prehľad distribúcie izotopov dusíka v systéme rastlina-pôda je podaný v práci Hogberg (1997). Všeobecný prehľad o izotopoch dusíka je podaný vo viacerých svetových prácach napr. Kendall (1998).

Vzhľadom k tomu že dusík možno zaradiť k významným biogénnym prvkom, pre geochemiu dusíka sú významné biologické procesy. V absolútnej väčšine biologických procesov, zapojených do dusíkového cyklu (napr. asimilácia, nitrifikácia, denitrifikácia, fixácia), dochádza k zníženiu hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  (ochudobnenie o  $^{15}\text{N}$ ) v produkte biologického procesu, naopak v pôvodnom substráte dochádza k zvýšeniu  $\delta^{15}\text{N}$  (relatívne obohateniu o  $\delta^{15}\text{N}$ ).

Procesom **fixácie** sa prostredníctvom mikroorganizmov premieňa nereaktívny  $\text{N}_2$  na reaktívnejšie formy dusíka ďalej využiteľné organizmami. Fixáciou sa produkuje organický materiál s obsahom dusíka s hodnotou  $\delta^{15}\text{N}$  mierne menej 0 ‰ v rozsahu od +1‰ do -3‰ (Fogel – Cifuentes, 1993). Do tejto fázy možno v určitom zmysle začleniť aj „antropogénnu“ fixáciu, ktorá zahŕňa umelú fixáciu vzdušného  $\text{N}_2$  na poľnohospodárske (napr. hnojivá) alebo priemyselné (napr. výroba  $\text{HNO}_3$ ) použitie. Podiel antropogénne fixovaného dusíka je pomerne významný a jeho množstvo ustavične stúpa.

**Asimiláciu** možno v tomto účelovom prípade popísať ako proces zabudovávania dusíkatých zlúčenín (najmä  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) do organizmov. Vo všeobecnosti sa pri procese asimilácie prednostne inkorporuje do organizmov ľahší izotop  $^{14}\text{N}$ . Štúdie ukázali (napr. Fogel – Cifuentes, 1993), že uvedená frakcionácia môže byť veľmi rozdielna v závislosti na podmienkach (napr. type organizmu) a môže dosahovať rozsah od 0 ‰ do +27 ‰.

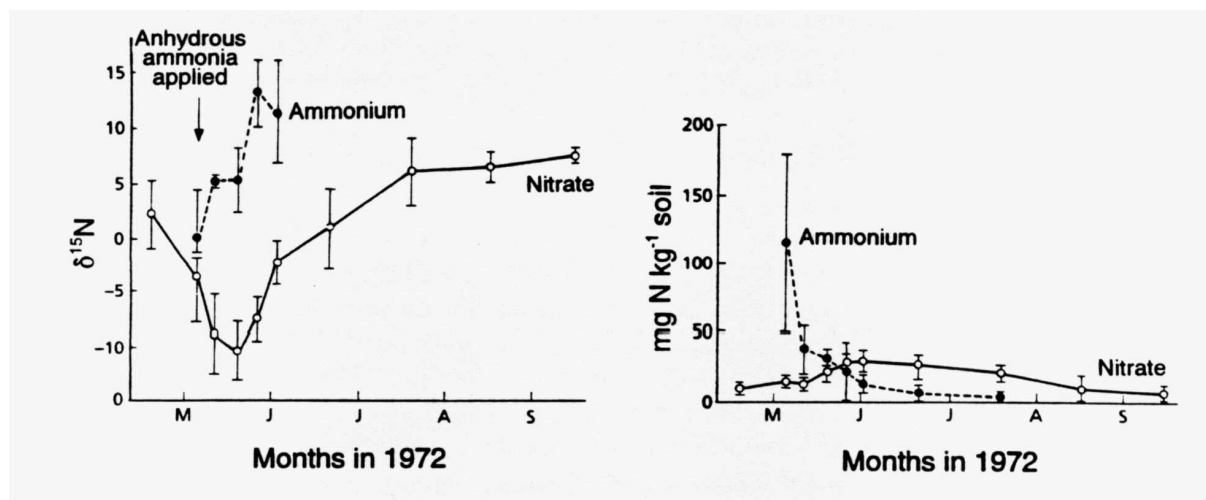
Produkcia amónnych iónov dekompozíciou organickej hmoty sa nazýva **mineralizácia (príp. amonifikácia)**. Tento proces spôsobuje vo všeobecnosti malú frakcionáciu  $\pm 1\text{‰}$  medzi organickou hmotou a amónnymi iónmi (Kendall, 1998).

**Nitrifikácia** zahŕňa viackrokový oxidačný proces sprostredkovaný mikroorganizmami (najmä Nitrosomas a Nitrobacter). Výsledným produktom sú dusičnany, ktoré vznikajú cez viacero medziproduktov ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ). Vo všeobecnosti je v prírodných systémoch rozsah frakcionácie pri nitrifikácii závislý od viacerých faktorov napríklad od celkového množstva amóniového dusíka v systéme. Na obrázku 2 je uvedený vývoj hodnôt  $^{15}\text{N}$  v amónnych iónoch a dusičnanoch v závislosti od času (a zostatkového množstva).

Celkovo hodnoty  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ , resp. obohatenie voči zdrojovému  $^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$  v procese nitrifikácie môžu spadať do rozsahu od -12‰ do -29‰ (Shearer - Kohl, 1986; Kendall, 1998).

V procese **denitrifikácie** dochádza k redukcii dusičnanov cez viackrokový proces a viacero medziproduktov na  $\text{N}_2$  pomocou mikroorganizmov (najmä Pseudomonas denitrificans). Proces denitrifikácie závisí na viacerých podmienkach, najmä na redukčno-oxidačných, pričom prebieha v aneróbných podmienkach a prítomnosti potrebného substrátu pre činnosť mikroorganizmov. Proces nitrifikácie môže viesť k výraznému obohateniu zvyškového dusíka (dusičnanový dusík) v podzemnej vode, napríklad ak mal pôvodne  $^{15}\text{N}$  1‰ (zdrojom bolo napr. umele hnojivo) po prebehnutí nitrifikácie ako koncového procesu môžu mať zvyškové dusičnany hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  až +15‰.

Spomedzi ďalších procesov, ktoré môžu ovplyvniť frakcionáciu izotopov dusíka je možné spomenúť napr. **volatilizáciu** (proces spájaný so stratou amoniaku z povrchových vrstiev pôdy do ovzdušia – môže spôsobiť obohatenie zvyškového amónia v pôde/roztoku o ťažký izotop dusíka  $^{15}\text{N}$ ), **sorpciu/desorpciu** (najmä na ílové minerály – môže spôsobiť miernu frakcionáciu – napr. sorpciou izotopicky ťažšieho  $\text{NH}_4^+$ ).



Obr.4 Zmeny  $\delta^{15}\text{N}$  pri procese nitrifikácie (a volatilizácie) v závislosti od času uplynutého od aplikácie dusíkatých látok do systému (Kendall, 1998)

### Obsah stabilných izotopov dusíka v ekosystéme, resp. zdrojoch dusíka

Hodnoty pomeru stabilných izotopov dusíka ( $\delta^{15}\text{N}$ ) významne varírujú. Ich hodnota závisí od formy výskytu dusíka (napr.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}_2$ , N-org) a média v ktorom je sledovaný. V podzemných vodách je dusík prítomný najmä vo forme dusičnanov ( $\text{NO}_3^-$ ), dusitanov ( $\text{NO}_2^-$ ) a amónnych iónov ( $\text{NH}_4^+$ ). Dominantná forma výskytu dusíka závisí od geochemických podmienok (najmä redox podmienky) a činnosti mikroorganizmov. V oxických podmienkach sa vyskytuje dusík najmä vo forme dusičnanov, v redukčných podmienkach (napr. v blízkosti niektorých zdrojov znečistenia) prevažne vo forme  $\text{NH}_4^+$ , menej v  $\text{NO}_2^-$ .

Hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  v podzemných vodách sú ovplyvňované dvomi hlavnými skupinami faktorov:

- zdrojom dusíkatých zlúčenín, resp. ich kombináciou
- chemicko-fyzikálnymi a biologickými transformáciami/procesmi v systéme

Hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  v **zrážkach** môžu byť premenlivé a závisia od mnoho faktorov (meteorologická situácia, lokálne zdroje znečistenia, pomer  $\text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$ , atď.). Pri lokálnych štúdiách je odporúčané zistiť lokálne špecifické izotopové zloženia. Toto izotopové zloženie môže variovať v čase. Hodnoty zrážkového  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$  sú zvyčajne v rozsahu od +15 ‰ do -15 ‰  $\delta^{15}\text{N}$ .

V **umelých hnojivách** sa hodnota  $\delta^{15}\text{N}$  pohybuje zvyčajne v rozmedzí od +4 ‰ do -4 ‰.

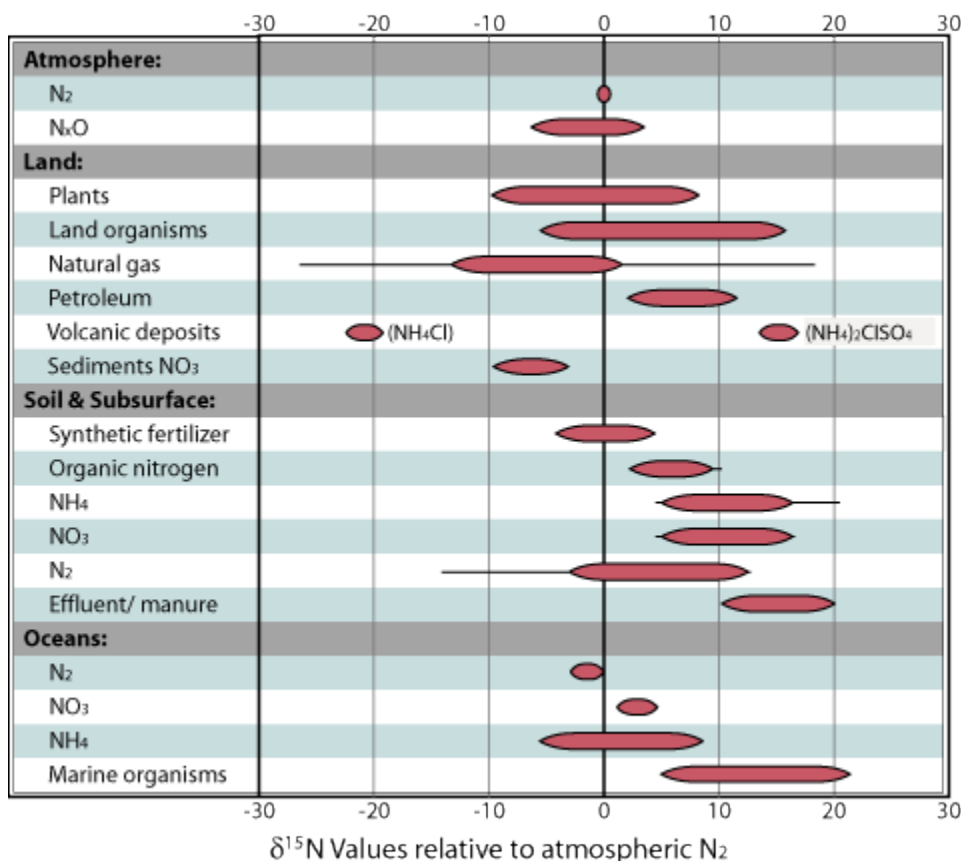
V organických hnojivách je rozsah podstatne vyšší a to od +2 ‰ do +30 ‰ (Kendall, 1998).

V **pôdach** sa hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  ( $\text{N}_{\text{tot}}$ ) sa pohybujú zvyčajne v rozmedzí od -10 ‰ do +15 ‰ (Kendall, 1998).

**Odpadové vody** živočíšneho, resp. ľudského pôvodu obsahujú dusíkaté látky s hodnotami  $\delta^{15}\text{N}$  približne rovnakého pôvodu a pohybujú sa zvyčajne v rozmedzí od +10 ‰ do +20 ‰ (Kreitler, 1979; Kendall, 1998).

V **podzemných vodách** sa hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  môžu pohybovať v širokom rozsahu, v závislosti na zdrojoch, faktoroch a procesoch uvádzaných v predchádzajúcom texte. Vzhľadom k významu procesu denitrifikácie je dôležité vedieť rozoznať prejavy predchádzajúcej denitrifikácie

pomocou určitých geochemických znakov. Jednou z možností je štúdium prítomnosti zvýšeného obsahu novovzniknutých hydrogénuhličitanov vzniknutých oxidáciou organického uhlíka. Hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  v takýchto vodách sú zvyčajne odlišné izotopicky ľahšie – približne na úrovni -23‰ v porovnaní s bežnými hodnotami cca -12‰ (**Kendall, 1998**).  
 Prehľad rozsahov hodnôt  $\delta^{15}\text{N}$  v rôznych prostrediach a formách je uvedený na obrázku 4.



Obr. 4 Hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  relatívne v atmosférickému dusíku  $\text{N}_2$  ([www.sahra.arizona.edu](http://www.sahra.arizona.edu))

### Využitie stabilných izotopov dusíka v environmentálnych štúdiách prírodných vôd

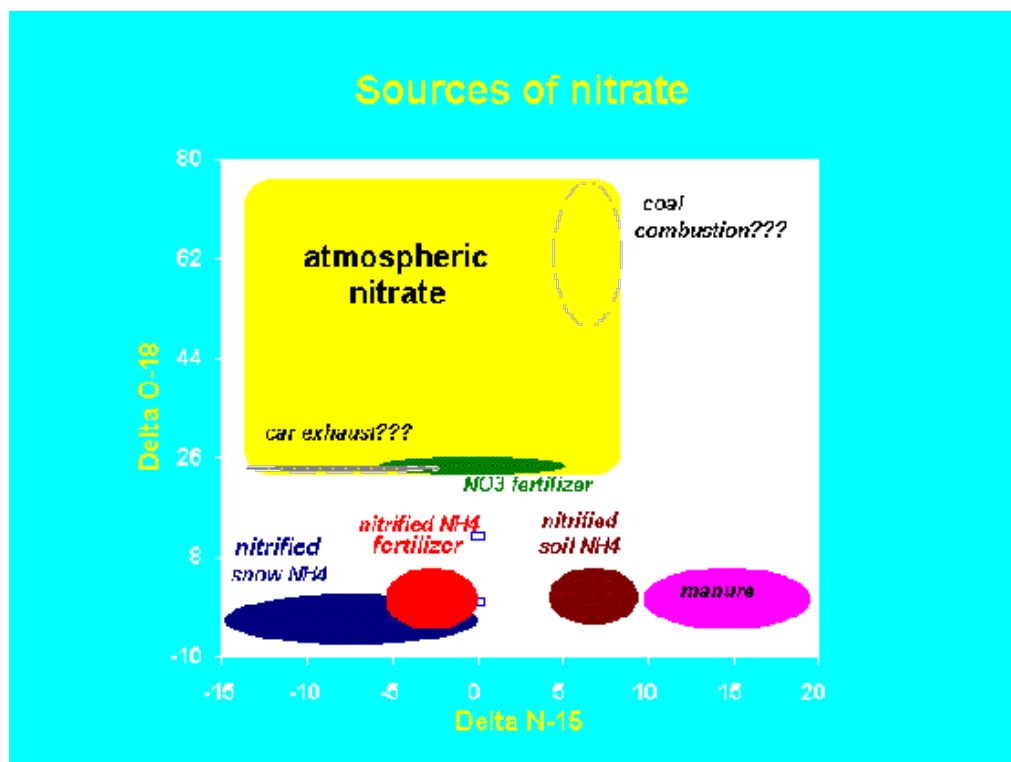
Meranie a hodnotenie stabilných izotopov dusíka sa v minulosti využívalo najmä v poľnohospodárskom výskume. V poslednom období však rastie význam hodnotenie stabilných izotopov dusíka aj environmentálnej praxi a vodohospodárstve. Tieto štúdie využívajú najmä fakt, že pomocou izotopov dusíka je možné interpretovať pôvod dusíka.

Pri hodnotení zdrojov dusíka v prírodných vodách je výhodné využiť prístup komplexného hodnotenia izotopového zloženia dusičnanov. To znamená hodnotenie izotopov  $\delta^{15}\text{N}$  spolu s  $\delta^{18}\text{O}$  v molekule dusičnanu ( $\text{NO}_3^-$ ). Výhodné je to najmä v prípadoch, kde je možné očakávať výrazný podiel procesov denitrifikácie. Je to z toho dôvodu, že procesom denitrifikácie sa môže výrazne meniť hodnota  $\delta^{15}\text{N}$  ale mení sa v konštantnom pomere aj s hodnotou  $\delta^{18}\text{O}$ . Hodnota pomeru obohatenia  $\delta^{15}\text{N}$  ku obohateniu  $\delta^{18}\text{O}$  je približne konštantná (**Amberger - Schmidt, 1987; Bottcher et al., 1990**). To znamená, že ak je pomer obohatenia konštantný a poznáme izotopové zloženie  $\delta^{15}\text{N}$  a  $\delta^{18}\text{O}$  dvoch potenciálnych zdrojov je možné rozlíšiť relatívny príspevok uvedených zdrojov v skúmanej vzorke. Graf vyjadrujúci rozsah hodnôt  $\delta^{15}\text{N}$   $\delta^{18}\text{O}$  v dusičnanoch a ich závislosť od zdroja dusíka je uvedený na obrázku 4. Pri uplatnení izotopov dusíka v štúdiách a interpretáciách zdrojov znečistenia, je nevyhnutné urobiť aj celkové geochemické hodnotenie podzemných vôd a prostredia v ktorom sa

nachádzajú, vzhľadom k tomu, že izotopy dusíka nie je vždy možné interpretovať bez ďalších pomocných informácií.

Štúdie zamerané na sledovanie zdrojov znečistenia podzemných vôd, kde sa ako indikátory využili izotopy dusíka sú vo svete publikované v mnohých odborných periodikách. Ako príklad možno spomenúť spomedzi novších prác **Gautama a Iqbala (2010)**, kde sa pomocou izotopov dusíka v dusičnanoch hodnotia potenciálne zdroje kontaminácie pre podzemné vody v poľnohospodársky využívannej oblasti. V závere sa konštatuje dobrá využiteľnosť izotopov dusíka, najmä v kombinácii s ďalšími geochemickými poznatkami. Podobné výsledky a skúsenosti s využitím izotopov dusíka na hodnotenie podzemných vôd v rôznych podmienkach sú uvádzané aj v prácach **Fernandes et al., (2009)**, **Hales et al. (2007)**; **Spalding et al. (2001)**; **Strauch et al. (2008)**; **Tirumalesh et al. (2007)**; **Jin et al. (2004)**.

Izotopy dusíka boli využité aj pri hodnotení korelácie medzi obsahmi dusíka a zraniteľnosťou podzemných vôd (**Debernardi, 2008**). Špecifické využitie izotopov dusíka v krasových oblastiach na hodnotenie zdrojov znečistenia je uvedené v práci **Katz (2004)**, **Long et al. (2008)**, resp. **Katz – Griffin (2008)**. Využitie krajiny a jeho vplyv na obsah dusičnanov a izotopy dusíka v podzemných vodách je napr. prejednávaný v práci **Cole et al., (2006)**. Izotopy dusíka boli využité pri hodnotení efektu atmosférickej depozície na acidifikované lesné pôdy (**Buzek et al., 1998**). Transformácia dusíka v lesných povodiach s využitím izotopov dusíka bol študovaný v práci (**Hamilton et al., 2001**). Význam denitrifikácie pre geochemiu dusíka a možnosť využitia izotopov na ich štúdium je prezentované v práci **Kellman – Hillaire-Marcel (1998)**. Zdrojmi dusíka v topiacich sa snehových zrážkach a ich vplyve na povodie sa zaoberali **Piatek et al., 2005**, ďalej **Sickmann et al., 2003**. Izotopy dusíka je možné využiť aj v špecifických podmienkach čo dokumentujú rôzne práce napr. **Lawson et al. (2004)**, **Vizzini et al. (2005)**.



Obr. 5 Hodnotenie zloženia  $^{15}\text{N}$   $\delta^{18}\text{O}$  v dusičnanoch prírodných vôd vzhľadom k potenciálnym zdrojom (**Amberger - Schmidt, 1987**)

## Odber vzoriek vôd na analýzu stabilných izotopov dusíka a ich analýza

Ako a kde odoberať vzorky na analýzu izotopového zloženia  $\delta^{15}\text{N}$  (resp.  $\delta^{18}\text{O}$  v dusičnanoch) je veľmi dôležitá otázka. Správny dizajn vzorkovania, či už z hľadiska času, priestoru alebo média predstavuje jednu z kľúčových predpokladov úspešnej interpretácie a riešenia daného problému (**Kendall, 1998**). Napríklad sa neodporúča vzorkovanie bezprostredne po aplikácii dusíkatých materiálov do prostredia (vzhľadom k rýchlej frakcionácii po aplikácii - napr. proces vyparovania amoniaku a nitrifikácia). Pri zámere sledovať izotopové zloženie potenciálnych zdrojov znečistenia látkami s obsahom dusíka, je výhodné vzorkovať podzemnú vodu v bezprostrednej blízkosti týchto zdrojov, tam kde je ovplyvnenie týmto zdrojom zjavné a dominantné, nie však priamo daný materiál pri aplikácii (hnoj, močovka, umelé hnojivo, atď.). Dôvodom sú pomerné rýchle procesy zmien a prípadných procesov frakcionácie pri prechode nesaturovanou zónou.

Správnosť odberu vzorky predurčuje reprezentatívnosť výsledku a úspešnosť nasledovnej interpretácie. Pri sledovaní izotopového zloženia rozpustených foriem dusíka vo vode je potrebné zabrániť potenciálnym zmenám v hodnotách  $\delta^{15}\text{N}$ , vzhľadom k faktu že dusík je biogénnym prvkom a môže podliehať biologickým procesom aj po odbere vzorky. Preto je potrebné bezprostredne po odbere vzorky prefiltrovať cez 0,45  $\mu\text{m}$  filter (alebo jemnejší).

Použitie jemnejšieho filtra môže predĺžiť životnosť skladovania (**Patton, 1995**). Vzorka po odobratí má byť udržiavaná v chlade až do analýzy. Do vzorky vôd sa zvyčajne pridávajú látky na konzerváciu a inhibíciu biologických procesov, napr. kyselina sírová, chloroform, atď. (**Kendall, 1998**).

Na odber vzoriek rozpusteného anorganického dusíka (ang. skratka DIN) je možné využiť aj metódu naviazania foriem dusíka na iónovymenný materiál (katex alebo anex, podľa formy dusíka). Naviazanie anorganických foriem dusíka na ionex sa realizuje priamo v teréne a následne sa vzorka odosiela do laboratória na spracovanie (**Garten, 1992**). Výhodami tohto spôsobu odberu vzorky je najmä potreba menšieho množstva vzorky a možnosť nakoncentrovania aj z vzoriek so zriedeným obsahom dusíka. Nevýhodou je možná konkurencia iných iónov pri väzbe na ionex (možné je však použiť špecifické ionexy), neodporúča sa najmä pri viac mineralizovaných vzorkách.

## Hlavné body metodiky uplatnenie izotopov dusíka pri hodnotení podzemných vôd

Na základe doterajších poznatkov a skúseností, získaných z vedeckých a odborných štúdií na celom svete, je uplatnenie výskumu stabilných izotopov dusíka vysoko perspektívne pri hodnotení potenciálnych zdrojov znečistenia podzemných vôd. Problematika je však pomerne komplikovaná a pri reálnom využití si vyžaduje znalosť lokálnych špecifických poznatkov.

Pri aplikácii výskumu izotopov dusíka je možné danú problematiku rozdeliť do viacerých oblastí:

- návrh dizajnu vzorkovania
- spôsob odberu a uchovávanie vzoriek
- analýza vzoriek
- interpretácia výsledkov

Pri **návrhu dizajnu vzorkovania** je potrebné zohľadniť konkrétne ciele výskumu. Pri riešení problematiky identifikácie zdrojov znečistenia podzemných vôd je odporúčaný komplexnejší postup pri vzorkovaní, to znamená vzorkovať nielen samotné podzemné vody, ale potenciálne zdroje dusíka v ekosystéme - prírodné vody zjavne ovplyvnené lokálnymi zdrojmi znečistenia (aplikované umelé, resp. organické hnojivá, odpadové vody), zrážky (dažďové, resp. snehy), príp. povrchové vody.

Vzhľadom k relatívne malému množstvu reprezentatívnych hodnôt  $^{15}\text{N}$  prírodných vôd z územia Slovenska je potrebné získať potrebnú dátovú základňu, ktorá napomôže pri ďalšej interpretácii. Preto je odporúčané vzorkovať rôzne typy krajiny, s rôznymi podmienkami a spôsobom využitia, resp. ovplyvnenia. Pre účely tohto projektu sa počíta so vzorkovaním podzemných vôd na izotopy dusíka z nížinných oblastí s intenzívnejšou poľnohospodárskou činnosťou (Žitný ostrov, pravobrežie Dunaja), ako aj lesné povodia (malé Karpaty – napr. povodie Vydrice), podobne aj vzorkovanie hlbších a plytších obehov, resp. rôznych hydrogeologicko-hydrogeochemických typov podzemných vôd.

Vzhľadom k nestabilite foriem dusíka je potrebné pri odbere vzorky stabilizovať, aby nedochádzalo k nežiaducim zmenám v izotopovom zložení. Vzhľadom na použitú metódu sa nevyužila obvyklá filtrácia cez mebránový filter (0,45  $\mu\text{m}$  filter) a následná fixácia prostredníctvom koncentrovanej kyseliny sírovej ale vzorky boli zmrazené.

Pretože ide o prvé údaje tohto typu v BSK (a na Slovensku) predpokladá sa interpretácia získaných výsledkov na základe informácií a výsledkov obdobných environmentálnych štúdií (pozri predchádzajúci text) s cieľom identifikácie prípadnej kontaminácie a jej zdrojov, ako aj stanovenia základného súboru hodnôt platného pre študovanú oblasť. V prípade izotopov dusíka sa predpokladá využitie „duálneho prístupu“ k sledovaniu izotopov  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  ako aj  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ , kombinácií s ďalšími geochemickými a hydrogeologickými charakteristikami (vodivosť, pH, Eh,  $\text{Cl}^-$ ,  $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ ,  $\delta\text{D-H}_2\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C-DIC}$ , atď.). Z hľadiska izotopov dusíka budú využité najmä diagramy závislosti hodnôt izotopov dusíka a kyslíka v molekule dusičnanov v kontexte dominantných zdrojov (obr. 5).

Vzhľadom na zložitosť riešenej problematiky je odporúčané používať stabilné izotopy dusíka pri interpretáciách zdrojov znečistenia podzemných vôd v kombinácii s ďalšími geochemickými indikátormi a prostriedkami (celková geochémia vôd, hydrogeologické zhodnotenie, využitie ďalších izotopov, atď.).

## Použitá literatúra:

- Amberger, A., and Schmidt, H. L. (1987). "Naturliche Isotopengehalte von Nitrat als Indikatoren für dessen Herkunft", *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 51: 2699-2705.
- Böttcher, J., Strebel, O., Voerkelius, S. and 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: 413-424.
- Buzek, F. – Černý, J. – Pačes, T. 1998: The behavior of nitrogen isotopes in acidified forest soils in the Czech republic, *Water, Air, and Soil Pollution* 105, 155 - 164
- Clark, I., Fritz, P., 1997: *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, CRC Press LLC, ISBN 1-56670-249-6, 331 p.
- Cole, M. L., Kroeger, M., McClelland, J.W., Valiela, I., 2006: Effects of watershed land use on nitrogen concentrations and  $\delta^{15}\text{N}$  in groundwater, *Biogeochemistry* (2006) 77: 199–215
- Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H., Zak I. 1980: The age of sulfur and oxygen
- Dansgaard, W. 1964: Stable isotopes in precipitation, *Tellus* 16, 436-468
- Debernardi, L., De Luca, D.A., Lasagna, M., 2008: Correlation between nitrate concentration in groundwater and parameters affecting aquifer intrinsic vulnerability, *Environ Geol* (2008) 55:539–558
- Epstein, S., Mayeda, T.K. 1953: Variations of  $\text{O}^{18}$  content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta* 4, 213-224
- Faure, G. 1987: *Principles of isotope geology*, John Wiley and Sons, Chichester, p. 589
- Fernandes, P.G., Carreira, P.M., Nunes, D., 2009: Environmental isotopes ( $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$ ) in the assessment of groundwater degradation: Aveiro Quaternary aquifer (NW Portugal), *J Radioanal Nucl Chem* (2009) 281:157–160
- Fogel, M.L., Cifuentes, L.A., 1993: Isotope fractionation during primary production, In: Engel, M.H. and Macko, S.A. (Eds.) *Organic geochemistry: Principles and applications*. Plenum press, New York, p. 73 - 98
- Garten, C.T., Jr., 1992. Nitrogen isotope composition of ammonium and nitrate in bulk precipitation and forest throughfall. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 47: 33-45.



- Gat, R. 1971: Comments on the stable isotope method in regional groundwater investigation. *Water Resource Res.* 7:980
- Gautam, S. - Iqbal, M. Z., 2010: Using stable isotopes of nitrogen to study its source and transformation in a heavily farmed watershed, *Environ Earth Sci* (2010) 60:11–20
- Hales, H. C. – Ross, D. S. – Lini, A., 2007: Isotopic signature of nitrate in two contrasting watersheds of Brush Brook, Vermont, USA; *Biogeochemistry* (2007) 84:51–66
- Hamilton, S. K., - Tank, J. L., - Raikow, D. F., - Wollheim, W. M., - Peterson, B. J. – Webster, J. R. 2001: Nitrogen uptake and transformation in a midwestern U.S. stream: A stable isotope enrichment study; *Biogeochemistry* 54: 297–340
- Hoefs, J. 1987: *Stable isotope geochemistry*, Springer Verlag Berlin Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo, p. 241
- Hoefs, J., 2009: *Stable Isotope Geochemistry*, 6th ed., Springer, Berlin
- Hoefs, J. 1987: *Stable isotope geochemistry*, Springer Verlag Berlin Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo, p. 241
- Högberg, P. (1997).  $^{15}\text{N}$  natural abundance in soil-plant systems. *New Phytology*, v. 137, p. 179-203.
- Jin, Z., Chen, Y., Wang, F., Ogura, N. 2004: Detection of nitrate sources in urban groundwater by isotopic and chemical indicators, Hangzhou City, China, *Environmental Geology* (2004) 45:1017–1024
- Junk, G., and Svec, H. (1958). "The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources", *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 14: 234-243.
- Katz, B. G., 2004: Sources of nitrate contamination and age of water in large karstic springs of Florida, *Environmental Geology* (2004) 46:689–706
- Katz, B. G, Griffin, D. W., 2008: Using chemical and microbiological indicators to track the impacts from the land application of treated municipal wastewater and other sources on groundwater quality in a karstic springs basin, *Environ Geol* (2008) 55:801–821
- Kellman, L., Hillaire-Marcel, C. 1998: Nitrate cycling in streams: using natural abundances of  $\text{NO}_3^-$ -  $\delta^{15}\text{N}$  to measure in-situ denitrification, *Biogeochemistry* 43: 273–292, 1998.
- Kendall, C., 1988: Tracing Nitrogen Sources and Cycling in Catchments, In: Kendall, C., and J.J. McDonell, eds., *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, Elsevier Science, Amsterdam, p. 519 – 576
- Kendall, C. - McDonnell, J.J., eds. 2000: *Isotope tracers in catchment hydrology*, Elsevier, Amsterdam-Laussane-New York-Oxford-Shannon-Singapore-Tokyo, p. 839
- Kreitler, C.W., 1979. Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas. *Jour. of Hydrol.*, 42: 147-170
- Lawson, J., Doran, P.T., Kenig, F., Des Marais, D.J., Priscu, J C., 2004: Stable Carbon and Nitrogen Isotopic Composition of Benthic and Pelagic Organic Matter in Lakes of the McMurdo Dry Valleys, Antarctica, *Aquatic Geochemistry* 10: 269–301
- Long, A.J., Sawyer, J.F., Putnam, L.D., 2008: Environmental tracers as indicators of karst conduits in groundwater in South Dakota, USA; *Hydrogeology Journal* (2008) 16: 263–280
- Longinelli, A., 1989: Oxygen-18 and sulphur-34 in dissolved oceanic sulphate and phosphate. In: Fritz, P. - Fontes, J.Ch. eds *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 3. The Marine Environment, Elsevier, 219-256
- Malík, P., Michalko, J., Rapant, S. 1993: Štruktúrne - hydrogeologická analýza karbonátov križňanského príkrovu Veľkej Fatry, Manuskript, archív GÚDŠ, Bratislava
- Michalko, J. 1998: Izotopová charakteristika podzemných vôd Slovenska. Kandidátska dizertačná práca, SAV, Bratislava, p. 94
- Michalko, J., Ďurkovičová, J., Rúčka, I., Kovářová, A., Malík, P., Sládková, M., Ferenčíková, E., Harčová, E. 1993: Izotopový výskum genézy podzemných vôd, Manuskript, archív GÚDŠ Bratislava
- Nadelhoffer, K.J., and Fry, B., 1994. Nitrogen isotope studies in forest ecosystems. In: K.Lajtha and R.M. Michener (Eds), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Blackwell Scientific Publishers, Oxford, p. 22-44.
- Newman, L., Krouse, H.R. and Grinenko, V.A., 1991: Sulphur isotopic variations in the atmosphere. In: Krouse, H.R. and Grinenko, V.A eds., *Stable isotopes: Natural and Anthropogenic Sulphur in the environment*, SCPE 43. John Wiley and Sons, Chichester, pp. 133-176
- Patton, C.J., 1995, U.S. Geological Survey nutrient preservation experiment--Nutrient concentration data for surface-, ground-, and municipal-supply water samples and quality-assurance samples: U.S. Geological Survey Open-File Report 95-141, 140 p.
- Pearson, F. J. jr., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, Tj., Schmassmann, H., Gautschi, A. 1991: *Applied Isotope Hydrogeology. A Case Study in Northern Switzerland*, Elsevier, Netherland, p. 439

- Piatek, K. B. – Mitchell, M. J. – Silva, S. R. – Kendall C., 2005: Sources of nitrate in snowmelt discharge: evidence from water chemistry and stable isotopes of nitrate, *Water, Air, and Soil Pollution* (2005) 165: 13–35
- Shearer, G. and Kohl, D., 1986. N<sub>2</sub> fixation in field settings, estimations based on natural <sup>15</sup>N abundance. *Australian Journal of Plant Physiology*, 13: 699-757.
- Shearer, G. and Kohl, D. H. 1988: "d-<sup>15</sup>N method of estimating N<sub>2</sub> fixation". In: P. W. Rundel, J. R. Ehleringer and K. A. Nagy (Eds.), *Stable Isotopes in Ecological Research*, Springer-Verlag, New York, pp. 342-374.
- Sickman, J. O. - Leydecker, A. – Chang, C.Y. – Kendall, C. – Melack, J. M. – Lucero, D. M. – Schimel, J. 2003: Mechanisms underlying export of N from high-elevation catchments during seasonal transitions, *Biogeochemistry* 64: 1–24, 2003.
- Spalding, R. F., U, Z.K., Hyun, S.W., Martin, G.E., Burbach, M.E., Yang, S.I.I., Kim, M., Exner, M. E., Song, S.J. 2001: Source identification of nitrate on Cheju Island, South Korea, *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 61: 237–246
- Strauch, G., Möder, M., Wennrich, R., Osenbrück, K., Gläser, H., Schladitz, T., Müller, C., Schirmer, K., Reinstorf, F., Schirmer, M., 2008: Indicators for Assessing Anthropogenic Impact on Urban Surface and Groundwater, *J Soils Sediments* 8 (1) 23 – 33 (2008)
- Tirumalesh, K., Shivanna, K., Noble, J., Narayan, K.K., Xavier, K.T., 2007: Nuclear techniques to investigate source and origin of groundwater pollutants and their flow path at Indian Rare Earths Ltd., Cochin, Kerala, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 274, No.2 (2007) 307–313
- Vizzini, S., Savona, B., Caruso, M., Savona, A., Mazzola, A., 2005: Analysis of stable carbon and nitrogen isotopes as a tool for assessing the environmental impact of aquaculture: a case study from the western Mediterranean, *Aquaculture International* (2005) 13: 157–165
- Yurtsever, Y., Gat, J.R. 1981: Atmospheric waters. In *Stable isotope Hydrology: deuterium and oxygen-18 in the water cycle*. J.R. Gat and R. Gonfiantini, eds. Technical reports series N° 210, IAEA, Vienna, 103 - 14
- Ziegler, S.E., Fogel, M.L., 2003: Seasonal and diel relationships between the isotopic compositions of dissolved and particulate organic matter in freshwater ecosystems, *Biogeochemistry* 64: 25–52,

*Internetové zdroje:*

<http://www.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/nitrogen.html>, stiahnuté jún 2010