NAFTA-GAZ

Nafta-Gaz 2026, tom 82, nr 5, s. 439–450, DOI: 10.18668/NG.2026.05.01

# Modelowanie geochemiczne form azotu i ich przemian w systemach wodonośnych – metody i zastosowania

## Geochemical Modelling of Nitrogen Species and Their Transformations in Aquifer Systems – Methods and Applications

Aleksandra Duda

*Były pracownik Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego*

STRESZCZENIE: Azot należy do pierwiastków o istotnym znaczeniu dla funkcjonowania środowiska wodno-skalnego, a jego występowanie w różnych formach chemicznych jest wynikiem zachodzących w środowisku procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych. Szczególne znaczenie w hydrogeochemii mają jon amonowy, azotany(III), azotany(V) oraz azot cząsteczkowy, których wzajemne przemiany wpływają na mobilność azotu i jakość wód podziemnych. Celem pracy jest przedstawienie podstawowych przemian geochemicznych azotu oraz charakterystyka metod modelowania umożliwiających ich ilościowy opis w systemach wodno-skalnych. Omówiono najważniejsze procesy przemian azotu, w tym amonifikację, nitryfikację, denitryfikację, dysymilacyjną redukcję azotanów do jonu amonowego (DNRA), asymilację, immobilizację oraz wiązanie azotu. Szczególną uwagę poświęcono reakcjom oksydacyjno-redukcyjnym i czynnikom geochemicznym kontrolującym ich przebieg. Przedstawiono również podstawowe rodzaje modelowania stosowane w analizie przemian azotu, obejmujące modelowanie specjacyjne, równowagowe, kinetyczne, redoks, transportowe oraz transport reaktywny. Omówiono zastosowanie programów PHREEQC, MODFLOW, MT3DMS, Visual MODFLOW, MODPATH oraz N-LES4 w modelowaniu procesów geochemicznych, przepływu wód podziemnych, migracji azotanów i określaniu źródeł obciążenia systemu azotem. Wskazano znaczenie właściwego modelu konceptualnego, jakości danych wejściowych, doboru parametrów oraz kalibracji dla wiarygodności wyników modelowania. Przedstawione zagadnienia pokazują, że ilościowy opis przemian azotu wymaga uwzględnienia wzajemnych zależności pomiędzy procesami geochemicznymi, warunkami hydrogeologicznymi i transportem substancji rozpuszczonych. Opracowanie ma charakter przeglądowy i opiera się wyłącznie na danych wtórnych pochodzących z dostępnych publikacji naukowych.

Słowa kluczowe: azot, hydrogeochemia, przemiany azotu, nitryfikacja, denitryfikacja, reakcje redoks, modelowanie geochemiczne, wody podziemne, transport reaktywny.

ABSTRACT: Nitrogen is an important element in water–rock systems, and its occurrence in different chemical forms results from physical, chemical and biological processes taking place in the environment. In hydrogeochemistry, particular importance is attributed to ammonium, nitrite, nitrate and molecular nitrogen, whose interconversions influence nitrogen mobility and groundwater quality. The aim of this paper is to present the main geochemical transformations of nitrogen and to characterize the modelling approaches that enable their quantitative description in water–rock systems. The study discusses the major nitrogen transformation processes, including ammonification, nitrification, denitrification, dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA), assimilation, immobilization and biological nitrogen fixation. Particular attention is given to redox reactions and geochemical factors controlling their occurrence and intensity. The main modelling approaches used to analyse nitrogen transformations are also presented, including speciation, equilibrium, kinetic, redox, transport and reactive transport modelling. The applications of PHREEQC, MODFLOW, MT3DMS, Visual MODFLOW, MODPATH and N-LES4 are discussed in the context of modelling geochemical processes, groundwater flow and nitrate migration, and of identifying the sources of nitrogen loads entering groundwater systems. The importance of an appropriate conceptual model, high-quality input data, adequate parameter selection and model calibration for the reliability of modelling results is emphasized. The issues discussed show that a quantitative description of nitrogen transformations requires consideration of the interactions between geochemical processes, hydrogeological conditions and solute transport. The study is a review and relies exclusively on secondary data derived from available scientific publications.

Keywords: nitrogen, hydrogeochemistry, nitrogen transformations, nitrification, denitrification, redox reactions, geochemical modelling, groundwater, reactive transport.

Autor do korespondencji: A. Duda, e-mail: *aleksandraduda69@gmail.com*

Artykuł nadesłano do Redakcji: 18.05.2026 r. Zatwierdzono do druku: 27.10.2026 r.

## Formy azotu w środowisku geochemicznym

Azot jest jednym z podstawowych pierwiastków występujących w środowisku naturalnym. Występuje w atmosferze, wodach powierzchniowych i podziemnych, glebach, osadach oraz materii organicznej. W środowisku wodnym azot występuje przede wszystkim w postaci rozpuszczonych form nieorganicznych, takich jak azotany(V), azotany(III), jon amonowy i amoniak, natomiast azot cząsteczkowy ($N_2$) może występować w wodzie jako gaz rozpuszczony, pozostając jednocześnie głównym składnikiem atmosfery. Poszczególne formy różnią się właściwościami chemicznymi, mobilnością oraz sposobem występowania w środowisku (Dobrzyński, 2006; Parkhurst i Appelo, 2013).

### *Azotany(V)*

Azotany(V) występują w środowisku wodnym w postaci jonu $NO_3^-$. Są jedną z najbardziej rozpowszechnionych i mobilnych form nieorganicznego azotu w wodach naturalnych. Dobra rozpuszczalność azotanów(V) w wodzie oraz stosunkowo niewielka podatność na zatrzymywanie przez fazę stałą powodują, że mogą być łatwo przemieszczane wraz z wodą infiltrującą do wód podziemnych (Guzik, 2003; Parkhurst i Appelo, 2013). Źródłem azotanów(V) mogą być zarówno procesy naturalne, jak i działalność człowieka. Do najważniejszych źródeł antropogenicznych zalicza się nawozy mineralne i naturalne, ścieki bytowo-gospodarcze oraz odpady pochodzenia zwierzęcego. Istotnym źródłem azotu w środowisku są również naturalne procesy rozkładu materii organicznej (Guzik, 2003; Jóźwiak, 2015). Ze względu na dużą mobilność azotany(V) należą do podstawowych wskaźników jakości wód podziemnych. Ich podwyższone stężenia są często związane z użytkowaniem rolniczym terenu i dopływem zanieczyszczeń z powierzchni. Badania prowadzone na terenie Polski wskazują na występowanie podwyższonych stężeń azotanów(V) w płytkich wodach podziemnych na obszarach poddanych presji rolniczej (Guzik, 2003).

### *Azotany(III)*

Azotany(III) występują w postaci jonu $NO_2^-$. W wodach naturalnych zazwyczaj występują w znacznie mniejszych stężeniach niż azotany(V). Ich obecność ma jednak istotne znaczenie diagnostyczne, ponieważ są mniej trwałą formą azotu i mogą stanowić składnik przejściowy pomiędzy innymi formami nieorganicznego azotu (Parkhurst i Appelo, 2013). Podwyższone stężenia azotanów(III) mogą być związane m.in. z dopływem zanieczyszczeń komunalnych i rolniczych oraz intensywnymi przemianami związków azotu w środowisku. Z tego względu oznaczanie azotanów(III), podobnie jak azotanów(V), jest wykorzystywane w ocenie jakości wód podziemnych. W badaniach płytkich wód podziemnych rejonu Lublińca stwierdzono występowanie zarówno azotanów(V), jak i azotanów(III), przy czym ich rozmieszczenie było związane m.in. ze sposobem użytkowania terenu (Guzik, 2003).

### *Jon amonowy*

Jon amonowy $NH_4^+$ jest jedną z najważniejszych zredukowanych form nieorganicznego azotu. W środowisku naturalnym może pochodzić przede wszystkim z rozkładu materii organicznej, a także ze ścieków, nawozów naturalnych oraz innych źródeł związanych z działalnością człowieka (Parkhurst i Appelo, 2013; Jóźwiak, 2015). W przeciwieństwie do azotanów(V) jon amonowy, jako kation, może być zatrzymywany w osadach i glebach w wyniku procesów sorpcyjnych oraz wymiany jonowej. Powoduje to, że jego mobilność w środowisku wodnym może być znacznie mniejsza niż mobilność azotanów(V). Znaczenie tych procesów jest szczególnie istotne w przypadku osadów zawierających minerały ilaste oraz materię organiczną. Występowanie podwyższonych stężeń azotu amonowego w wodach podziemnych może wskazywać na wpływ materii organicznej, ścieków lub nawozów naturalnych. W polskich badaniach hydrogeologicznych obserwowano również zmiany stężeń azotu amonowego związane z wymywaniem zanieczyszczeń zgromadzonych w strefie aeracji (Górski i Kaźmierczak-Wijura, 2002).

### *Amoniak*

Amoniak występuje w środowisku wodnym jako $NH_3$ i pozostaje w równowadze z jonem amonowym:

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

Udział obu form zależy przede wszystkim od pH i temperatury wody. W typowych wodach naturalnych, szczególnie przy niższym i umiarkowanym pH, przeważa forma jonowa $NH_4^+$, natomiast wraz ze wzrostem pH zwiększa się udział niezjonizowanego amoniaku $NH_3$ (Parkhurst i Appelo, 2013). Rozróżnienie obu form ma znaczenie zarówno z punktu widzenia geochemii, jak i jakości wód. Niezjonizowany amoniak wykazuje większą toksyczność wobec organizmów wodnych niż jon amonowy. W konsekwencji przy ocenie środowiskowego znaczenia związków amonowych istotne jest nie tylko określenie ich stężenia całkowitego, lecz również warunków chemicznych kontrolujących udział poszczególnych form.

### *Azot cząsteczkowy*

Azot cząsteczkowy występuje w postaci $N_2$ i jest podstawowym składnikiem atmosfery, stanowiąc około 78% jej objętości. W wodach naturalnych może występować jako gaz rozpuszczony. Ze względu na dużą trwałość cząsteczki $N_2$

azot atmosferyczny jest stosunkowo mało reaktywny w bezpośrednim kontakcie z większością procesów zachodzących w środowisku wodnym. W hydrogeochemii obecność $N_2$ ma szczególne znaczenie również dlatego, że może być wykorzystywany jako wskaźnik określonych procesów zachodzących w wodach podziemnych. W badaniach obszaru zasilania ujęcia Tursko B występowanie nadmiaru azotu gazowego wykorzystano m.in. w interpretacji procesów zachodzących w systemie wodonośnym (Dragon i Kaczmarek, 2017).

### *Znaczenie zróżnicowania form azotu*

Poszczególne formy azotu należy traktować jako elementy jednego, dynamicznego systemu środowiskowego. Ich występowanie i wzajemne proporcje zależą od właściwości wody, warunków geochemicznych, rodzaju ośrodka skalnego oraz źródeł dopływu azotu. Dlatego oznaczenie wyłącznie całkowitego stężenia azotu nie dostarcza pełnej informacji o jego zachowaniu w środowisku. Z punktu widzenia modelowania geochemicznego szczególnie istotne jest rozróżnienie poszczególnych form chemicznych. Azotany(V), azotany(III), jon amonowy, amoniak i azot cząsteczkowy charakteryzują się odmienną mobilnością i właściwościami, a ich uwzględnienie w modelu umożliwia bardziej szczegółowe odwzorowanie procesów zachodzących w środowisku wodno-skalnym (Dobrzyński, 2006; Parkhurst i Appelo, 2013).

## Rodzaje przemian azotu w środowisku geochemicznym

Azot w środowisku naturalnym podlega ciągłym przemianom, w wyniku których poszczególne jego formy mogą być przekształcane w inne związki. Procesy te zachodzą w glebie, wodach powierzchniowych i podziemnych oraz w osadach. Ich intensywność zależy m.in. od dostępności materii organicznej, tlenu, właściwości ośrodka oraz aktywności mikroorganizmów. W hydrogeochemii istotną rolę odgrywają przemiany azotu, obejmujące mineralizację materii organicznej, nitryfikację, denitryfikację, asymilację oraz biologiczne wiązanie azotu. Spośród tych procesów nitryfikacja, denitryfikacja oraz niektóre etapy mineralizacji materii organicznej mają charakter reakcji oksydoredukcyjnych (redoks), natomiast asymilacja i biologiczne wiązanie azotu nie są klasyfikowane jako typowe procesy redoks w ujęciu przemian azotu w środowisku wodnym (Guzik, 2003; Leśniak, 2006; Porowska i Leśniak, 2008; Jóźwiak, 2015; Dragon i in., 2022).

### *Mineralizacja i amonifikacja*

Mineralizacja jest procesem rozkładu organicznych związków azotu, w wyniku którego azot związany w materii organicznej zostaje przekształcony do nieorganicznych form azotu. Do podstawowych etapów tego procesu należy amonifikacja, prowadząca do powstawania amoniaku i jonu amonowego. Źródłem azotu organicznego są przede wszystkim pozostałości organizmów żywych, materia roślinna, odchody oraz inne substancje organiczne dostające się do gleby i wód. Proces mineralizacji ma zatem zasadnicze znaczenie dla uwalniania azotu z materii organicznej i włączania go do puli mineralnych form azotu (Dobrzyński, 2006). W warunkach naturalnych amonifikacja może mieć istotne znaczenie szczególnie w glebach, osadach oraz wodach zawierających znaczne ilości materii organicznej. W badaniach polskich wód podziemnych wskazywano na związek występowania azotu amonowego m.in. z dopływem zanieczyszczeń pochodzenia bytowo-gospodarczego i hodowlanego (Górski i Kaźmierczak-Wijura, 2002).

### *Nitryfikacja*

Nitryfikacja jest procesem, w którym zredukowane formy azotu, przede wszystkim jon amonowy, są przekształcane kolejno do azotanów(III), a następnie azotanów(V). Pierwszy etap związany jest z powstawaniem azotanów(III), natomiast drugi prowadzi do powstania azotanów(V). Proces związany jest z aktywnością wyspecjalizowanych mikroorganizmów i zachodzi przede wszystkim w środowiskach sprzyjających aktywności procesów tlenowych (Dobrzyński, 2006; Parkhurst i Appelo, 2013). W uproszczonym ujęciu całkowitą reakcję można przedstawić jako:

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$$

Nitryfikacja wymaga obecności tlenu i zachodzi przede wszystkim w warunkach utleniających. Jej intensywność zależy m.in. od stężenia tlenu, pH, temperatury, dostępności materii organicznej oraz aktywności mikrobiologicznej. W badaniach wód podziemnych Kampinoskiego Parku Narodowego wykazano, że w strefie aktywnej wymiany wód dominowały procesy nitryfikacji, natomiast ich intensywność była związana przede wszystkim z zawartością tlenu i warunkami redoks (Dragon i in., 2022). Wskazuje to, że obecność jonów amonowych i azotanów(V) w wodzie może być nie tylko efektem dopływu zanieczyszczeń, ale również wynikiem przemian zachodzących już w obrębie systemu wodonośnego. Szczególne znaczenie ma drugi etap nitryfikacji, ponieważ prowadzi do powstania azotanów(V), które charakteryzują się wysoką rozpuszczalnością i mobilnością. W konsekwencji utlenianie jonu amonowego może prowadzić do zwiększenia ilości mobilnej formy azotu w wodach podziemnych. Jednocześnie występowanie azotanów(III) może wskazywać na niepełny przebieg procesu nitryfikacji lub występowanie warunków ograniczających jego drugi etap (Dragon i in., 2022).

### *Denitryfikacja*

Denitryfikacja jest procesem, w którym azot zawarty w azotanach(V) jest stopniowo przekształcany do bardziej zredukowanych form, a końcowym produktem może być azot cząsteczkowy $N_2$. Uproszczony schemat procesu przedstawia się następująco:

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$$

Proces ten jest wieloetapowy i zachodzi przede wszystkim w warunkach ograniczonego dostępu tlenu. W środowisku wodonośnym wymaga również obecności odpowiedniego donora elektronów, którym może być materia organiczna lub zredukowane związki nieorganiczne. W rezultacie azot zawarty początkowo w fazie wodnej może zostać przekształcony do $N_2$, a następnie usunięty z fazy wodnej do fazy gazowej (Porowska i Leśniak, 2008; Baran i Hałas, 2011). Proces ten prowadzi więc do usuwania azotu z fazy wodnej i ma istotne znaczenie dla naturalnego ograniczania zanieczyszczenia wód azotanami(V). Jej znaczenie zależy jednak od lokalnych warunków hydrogeologicznych i geochemicznych. W badaniach ujęcia Tursko B obserwowano systematyczny spadek stężenia azotanów(V) wzdłuż linii przepływu, któremu towarzyszyło występowanie produktów denitryfikacji oraz nadmiaru gazowego $N_2$ (Jóźwiak, 2015). Znaczenie denitryfikacji jest jednak silnie zróżnicowane przestrzennie. Denitryfikację potwierdzono również w badaniach regionalnych stref zasilania wód podziemnych w rejonie Lwówka. Wykazano, że lokalne warunki geologiczne, w tym występowanie słabiej przepuszczalnych przewarstwień, mogą sprzyjać intensyfikacji tego procesu (Dragon, 2021; Dragon i in., 2022).

### *Redukcja azotanów(V) do jonu amonowego – DNRA*

Alternatywną drogą redukcji azotanów(V) jest dysymilacyjna redukcja azotanów do jonu amonowego (ang. *dissimilatory nitrate reduction to ammonium*, DNRA):

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NH_4^+$$

W przeciwieństwie do denitryfikacji proces ten nie prowadzi do usunięcia azotu z systemu, lecz do przekształcenia mobilnego azotanu(V) w jon amonowy. DNRA może mieć istotne znaczenie w środowiskach o ograniczonym dostępie tlenu i dużej dostępności materii organicznej. W badaniach hydrogeochemicznych torfowiska Pożary w Kampinoskim Parku Narodowym wskazano, że denitryfikacja i/lub DNRA mogły wpływać na skład chemiczny wód w głębszej części profilu wodonośnego. Autorzy zwrócili uwagę na znaczenie warunków redukcyjnych oraz wysokiej zawartości materii organicznej dla przebiegu tych procesów (Dragon, 2021). Rozróżnienie denitryfikacji i DNRA ma szczególne znaczenie w modelowaniu geochemicznym. W obu przypadkach może następować zmniejszenie stężenia azotanów(V), jednak konsekwencje dla całego systemu są odmienne. W przypadku denitryfikacji część azotu opuszcza układ w postaci $N_2$, natomiast w przypadku DNRA pozostaje w systemie w postaci jonu amonowego. Nieuwzględnienie tej różnicy może prowadzić do nieprawidłowej interpretacji zmian stężenia azotanów(V) wzdłuż drogi przepływu wód.

### *Asymilacja i immobilizacja azotu*

Asymilacja polega na pobieraniu nieorganicznych form azotu przez organizmy i wykorzystywaniu ich do syntezy związków organicznych. Proces ten zachodzi przede wszystkim w organizmach roślinnych i mikroorganizmach. Pobierany może być zarówno jon amonowy, jak i azotany(V). Przeciwieństwem mineralizacji jest immobilizacja, podczas której nieorganiczne formy azotu są włączane do materii organicznej. Proces ten ogranicza czasowo dostępność azotu mineralnego w środowisku i może wpływać na jego dalszą migrację. Asymilacja i immobilizacja mają szczególne znaczenie w strefie przypowierzchniowej, w której występuje intensywny kontakt wód, gleby, materii organicznej i organizmów żywych. W skali hydrogeologicznej procesy te mogą ograniczać ilość azotu przemieszczającego się z powierzchni terenu do wód podziemnych (Dobrzyński, 2006; Dragon i Kaczmarek, 2017).

### *Wiązanie azotu*

Wiązanie azotu jest procesem, w którym azot cząsteczkowy $N_2$ zostaje przekształcony do form dostępnych biologicznie. Proces ten ma szczególne znaczenie w ekosystemach, ponieważ umożliwia wprowadzanie azotu atmosferycznego do biologicznego obiegu pierwiastka. Istotną rolę odgrywają w tym procesie mikroorganizmy zdolne do wiązania azotu atmosferycznego. W środowisku rolniczym znaczącym źródłem azotu mogą być również rośliny motylkowate współżyjące z bakteriami wiążącymi azot. W bilansach azotu dla obszarów rolniczych wiązanie biologiczne jest uwzględniane obok nawożenia oraz depozycji atmosferycznej jako jedno ze źródeł dopływu azotu do systemu (Dragon i Kaczmarek, 2017).

## Czynniki kształtujące przemiany azotu w środowisku geochemicznym

### *Warunki redoks*

Warunki redoks decydują o kierunku przemian azotu oraz o tym, która jego forma mineralna dominuje w wodzie podziemnej. W środowisku utleniającym, z dostępem tlenu, azot amonowy ($NH_4^+$) może być utleniany w procesie nitryfikacji, przez azotyny ($NO_2^-$), do azotanów ($NO_3^-$). W środowisku

redukcyjnym, o ograniczonej dostępności tlenu, może zachodzić denitryfikacja, w której azotany są redukowane do azotynów, a następnie do gazowych form azotu, przede wszystkim $N_2$. Proces ten prowadzi do zmniejszenia stężenia azotanów w wodzie. Jóźwiak wskazuje, że w badanych wodach Kampinoskiego Parku Narodowego dominowała nitryfikacja, natomiast denitryfikacja występowała głównie w środowiskach bagiennych (Jóźwiak, 2015). Z kolei w innych badaniach potwierdzono spadek stężenia azotanów wzdłuż drogi przepływu wód podziemnych wskutek denitryfikacji (Dragon i Kaczmarek, 2017).

### *Odczyn pH*

Odczyn pH wpływa na aktywność mikroorganizmów uczestniczących w nitryfikacji i denitryfikacji. Warunki zbliżone do obojętnych, a często także lekko zasadowe, sprzyjają nitryfikacji, podczas gdy silnie kwaśny odczyn może hamować aktywność bakterii nitryfikacyjnych. Denitryfikacja również jest zwykle efektywniejsza przy odczynie zbliżonym do obojętnego niż przy silnie kwaśnym. Należy jednak podkreślić, że zależności te nie oznaczają, iż wzrost pH automatycznie powoduje wzrost stężenia azotanów – równie istotna jest dostępność tlenu, materii organicznej i innych substancji uczestniczących w reakcjach. Ponadto wraz ze wzrostem pH zwiększa się udział niezdysocjowanego amoniaku ($NH_3^-$) względem jonu amonowego ($NH_4^+$); przy niższym pH dominuje forma amonowa. Zmiana ta dotyczy równowagi między dwiema formami azotu amonowego, a nie bezpośredniego przekształcania azotu amonowego w azotany. Zależności te można analizować za pomocą obliczeń równowag specjacyjnych, opisanych w dokumentacji programu PHREEQC (Parkhurst i Appelo, 2013).

### *Temperatura wód*

Temperatura wód podziemnych wpływa na aktywność mikroorganizmów uczestniczących w przemianach azotu. Wzrost temperatury w zakresie optymalnym dla mikroorganizmów przyspiesza przemiany azotu, natomiast niska temperatura oraz przekroczenie wartości optymalnych mogą ograniczać ich aktywność i tempo zachodzących procesów. Znaczenie temperatury jako parametru charakteryzującego środowisko wodne uwzględniono w badaniach płytkich wód podziemnych w rejonie Lublińca (Guzik, 2003).

### *Dostępność materii organicznej oraz występowanie mikroorganizmów*

Dostępność materii organicznej oraz obecność mikroorganizmów mają istotne znaczenie dla przemian azotu w wodach podziemnych. Materia organiczna może stanowić źródło węgla i energii dla mikroorganizmów, a także donor elektronów wykorzystywany podczas denitryfikacji. W warunkach ograniczonej dostępności tlenu mikroorganizmy mogą wykorzystywać azotany jako akceptory elektronów, redukując je do gazowych form azotu, co prowadzi do zmniejszenia stężenia azotanów w wodzie. Z kolei w warunkach tlenowych odpowiednie grupy mikroorganizmów przeprowadzają nitryfikację, w wyniku której azot amonowy przekształcany jest w azotany.

Znaczenie środowisk bogatych w materię organiczną dla przemian azotu oraz występowania denitryfikacji opisano w badaniach Kampinoskiego Parku Narodowego (Jóźwiak, 2015) natomiast rolę denitryfikacji w ograniczaniu migracji azotanów w wodach podziemnych przedstawili Dragon i Kaczmarek (2017).

### *Chemizm wód podziemnych*

Na przemiany azotu w wodach podziemnych wpływają dostępność tlenu oraz stężenia innych jonów m.in. jonów siarczanowych ($SO_4^{2-}$), których zmiany mogą towarzyszyć reakcjom redoks zachodzącym w środowisku wodnym. Dragon i Kaczmarek zaobserwowali w obszarze zasilania ujęcia Tursko B spadek stężenia azotanów przy jednoczesnym wzroście stężenia siarczanów i twardości ogólnej. Zmiany te, rozpatrywane łącznie z wynikami analiz izotopowych i obecnością nadmiaru azotu gazowego, pomogły zidentyfikować proces denitryfikacji (Dragon i Kaczmarek, 2017). Można zauważyć, że obecność innych jonów, skład izotopowy czy dostępność tlenu kształtują przebieg procesów przemian azotu (Dragon i Kaczmarek, 2017; Dragon i in., 2022).

### *Budowa geologiczna ośrodka skalnego*

Budowa geologiczna ośrodka skalnego wpływa na przemiany azotu poprzez zróżnicowanie przepuszczalności, porowatości, składu mineralnego i zawartości materii organicznej w osadach.

Warstwy dobrze przepuszczalne umożliwiają szybszą migrację azotanów wraz z wodą podziemną, natomiast warstwy słabo przepuszczalne i osady bogate w materię organiczną mogą sprzyjać powstawaniu warunków redukcyjnych oraz rozwojowi denitryfikacji (przyjmując odpowiednie warunki biologiczne i chemiczne). Znaczenie przestrzennego zróżnicowania ośrodka wodonośnego przedstawili Dragon i in. (2022), analizując pionową migrację azotanów i występowanie stref denitryfikacji w rejonie Lwówka. Praca Dragona i Kaczmarka wskazuje na znaczenie warunków panujących w ośrodku wodonośnym dla migracji azotanów. Zróżnicowanie właściwości osadów oraz występowanie stref o odmiennych warunkach geochemicznych mogą wpływać na tempo przepływu wód i kontakt azotanów z materiałem skalnym, a tym samym na możliwość ich redukcji w procesie denitryfikacji (Dragon i Kaczmarek, 2017).

### *Znaczenie kompleksowego uwzględnienia czynników kształtujących przemiany azotu w modelowaniu geochemicznym*

Przedstawione czynniki należy uwzględniać łącznie podczas konstruowania i interpretacji modeli geochemicznych opisujących przemiany azotu w wodach podziemnych. Warunki redoks, pH, temperatura, dostępność materii organicznej, aktywność mikroorganizmów, chemizm wód oraz budowa geologiczna ośrodka skalnego wzajemnie na siebie oddziałują, wpływając zarówno na przebieg reakcji geochemicznych, jak i migrację związków azotu.

Analizowanie poszczególnych czynników w oderwaniu od pozostałych może prowadzić do błędnej interpretacji obserwowanych zmian składu chemicznego wód, a w konsekwencji do sformułowania nieprawidłowych wniosków dotyczących mechanizmów przemian azotu. Dlatego wiarygodny model geochemiczny powinien uwzględniać wzajemne zależności między analizowanymi parametrami oraz warunki hydrogeologiczne badanego obszaru. Jak wskazują badacze, modelowanie geochemiczne stanowi narzędzie umożliwiające kompleksową interpretację procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych, przy czym jego wiarygodność zależy od poprawnego określenia założeń, warunków początkowych i reakcji uwzględnionych w obliczeniach (Guzik, 2003; Dobrzyński, 2006; Parkhurst i Appelo, 2013; Jóźwiak, 2015; Dragon i Kaczmarek, 2017; Dragon i in., 2022).

## Rodzaje modelowania geochemicznego przemian azotu

Modelowanie geochemiczne przemian azotu umożliwia ilościowy opis procesów zachodzących pomiędzy poszczególnymi formami tego pierwiastka oraz ocenę ich wpływu na skład chemiczny i jakość wód. W zależności od celu badań stosuje się modele opisujące specjację chemiczną i równowagę geochemiczną, kinetykę reakcji, przepływ i transport substancji oraz transport reaktywny, w którym przemiany chemiczne są uwzględniane podczas migracji substancji w środowisku. Poszczególne podejścia mogą być stosowane niezależnie lub łączone w ramach jednego modelu. W polskiej hydrogeologii modelowanie geochemiczne wykorzystywane jest m.in. do identyfikacji procesów kształtujących chemizm wód, określania kierunków migracji zanieczyszczeń oraz prognozowania zmian jakości wód podziemnych (Duda i in., 2008; Mądrala, 2008; Nawalany, 2008; Dobrzyński, 2010; Michalczyk i in., 2018). Szczególne znaczenie ma prawidłowe określenie modelu konceptualnego, który stanowi uproszczoną reprezentację rzeczywistego systemu hydrogeologicznego i jest podstawą późniejszego modelu numerycznego (Mądrala, 2008).

### *Modelowanie specjacji chemicznej*

Modelowanie specjacji chemicznej polega na określeniu udziału poszczególnych form chemicznych składników występujących w roztworze wodnym. W przypadku azotu może obejmować m.in. określenie udziału jonu amonowego, amoniaku, azotanów(III) i azotanów(V), przy uwzględnieniu warunków pH, temperatury, składu roztworu oraz parametrów oksydacyjno-redukcyjnych. Specjacja ma istotne znaczenie, ponieważ poszczególne formy tego samego pierwiastka mogą charakteryzować się odmiennymi właściwościami chemicznymi, mobilnością oraz podatnością na dalsze przemiany. Modelowanie specjacyjne pozwala określić, jaka część danego składnika występuje w określonej postaci chemicznej, nawet jeżeli analiza laboratoryjna dostarcza informacji jedynie o jego stężeniu całkowitym. Jest to szczególnie istotne w przypadku składników, których występowanie zależy od parametrów środowiska, takich jak pH czy temperatura. W hydrogeochemii modelowanie specjacyjne jest również wykorzystywane do określania aktywności składników roztworu oraz wskaźników nasycenia względem faz mineralnych (Duda i in., 2008; Dobrzyński, 2010). Praktyczne zastosowanie tego podejścia w polskiej hydrogeochemii przedstawiono m.in. w badaniach wykorzystujących program PHREEQC, w których określano rozkład specjacji chemicznej wód oraz ich stan równowagi względem wybranych faz mineralnych (Duda i in., 2008). Modelowanie specjacyjne stanowi zatem jeden z podstawowych etapów charakterystyki układu geochemicznego i może być punktem wyjścia do dalszego modelowania reakcji oraz transportu substancji.

### *Modelowanie równowag geochemicznych*

Modelowanie równowagowe służy do określania stanu równowagi chemicznej pomiędzy składnikami roztworu oraz pomiędzy roztworem a fazami mineralnymi. W tego typu obliczeniach wykorzystywane są m.in. stałe równowagi reakcji, aktywności składników oraz wskaźniki nasycenia względem minerałów. W przypadku przemian azotu podejście równowagowe może być stosowane do określania zależności pomiędzy jego poszczególnymi formami oraz do oceny warunków sprzyjających występowaniu określonych postaci tego pierwiastka. Modelowanie równowagowe pozwala również ocenić, czy obserwowany skład chemiczny wody może zostać wyjaśniony przez określony zestaw procesów geochemicznych. Ma to znaczenie podczas tworzenia i weryfikacji modelu konceptualnego, ponieważ umożliwia porównanie obserwowanego składu wód z przewidywanym stanem równowagi (Mądrala, 2008). W polskich badaniach hydrogeochemicznych modelowanie równowagowe z wykorzystaniem programu PHREEQC stosowano m.in. do identyfikacji procesów kształtujących chemizm wód podziemnych zlewni Potoku Białego w Tatrach Zachodnich

(Szostakiewicz-Hołownia, 2012). Analiza obejmowała m.in. procesy zachodzące pomiędzy wodą a fazami mineralnymi i pozwoliła na ocenę ich znaczenia w kształtowaniu składu chemicznego wód. Modelowanie równowagowe może zatem stanowić etap pośredni pomiędzy opisem składu chemicznego wód a bardziej zaawansowanym modelowaniem reakcji zachodzących w czasie.

### *Modelowanie kinetyki reakcji*

Modelowanie kinetyczne różni się od modelowania równowagowego tym, że uwzględnia tempo zachodzenia reakcji, a nie wyłącznie jej stan końcowy. Ma to szczególne znaczenie w przypadku przemian azotu, ponieważ wiele procesów zachodzących w środowisku naturalnym ma charakter biologiczny i może być kontrolowanych przez dostępność substratów, aktywność mikroorganizmów oraz czas kontaktu wody z ośrodkiem skalnym. W modelowaniu kinetycznym szybkość reakcji jest opisywana za pomocą odpowiednich równań kinetycznych. Ich parametry mogą zależeć m.in. od temperatury, pH, stężenia substratów, dostępności donorów i akceptorów elektronów oraz aktywności biologicznej. W odniesieniu do azotu podejście to może być wykorzystywane do opisu takich procesów jak nitryfikacja, denitryfikacja czy dysymilacyjna redukcja azotanów do jonu amonowego. Znaczenie modelowania kinetycznego wynika z faktu, że możliwość termodynamiczna wystąpienia reakcji nie oznacza, że w warunkach naturalnych osiągnie ona stan równowagi. Tempo przemiany może być ograniczone przez czas przepływu wody, dostępność reagentów lub aktywność mikrobiologiczną. Model równowagowy może zatem wskazywać możliwość wystąpienia określonej reakcji, natomiast model kinetyczny umożliwia ocenę jej przebiegu w czasie. W polskiej literaturze dotyczącej modelowania geochemicznego podkreślana jest potrzeba odpowiedniego rozpoznania rzeczywistego systemu i właściwego doboru uproszczeń modelowych, ponieważ przyjęte założenia bezpośrednio wpływają na uzyskiwane wyniki (Dobrzyński, 2010).

### *Modelowanie procesów redoks*

Reakcje utleniania i redukcji stanowią ważną grupę procesów uwzględnianych w modelowaniu geochemicznym przemian azotu. Nie stanowią one jednak odrębnego poziomu modelowania równorzędnego ze specjacją, kinetyką czy transportem, lecz opisują konkretne reakcje zachodzące w obrębie modelowanego systemu. W przypadku azotu procesy redoks mogą obejmować m.in. utlenianie jonu amonowego do azotanów(III) i azotanów(V), redukcję azotanów(V) podczas denitryfikacji oraz redukcję azotanów(V) do jonu amonowego w procesie DNRA. W modelowaniu geochemicznym warunki oksydacyjno-redukcyjne mogą być charakteryzowane m.in. za pomocą potencjału oksydacyjno-redukcyjnego *Eh* lub parametru *pe*. Ich uwzględnienie pozwala określić warunki sprzyjające występowaniu określonych form azotu i przebiegowi poszczególnych reakcji. W polskich opracowaniach hydrogeochemicznych zwracano uwagę na znaczenie parametrów redoks dla interpretacji przemian zachodzących w wodach podziemnych (Dobrzyński, 2010). Prawidłowe modelowanie reakcji redoks wymaga jednak uwzględnienia całego układu reakcyjnego. Przemiana jednej formy azotu wiąże się bowiem z równoczesnym zużyciem lub powstawaniem innych składników, które mogą pełnić funkcję donorów lub akceptorów elektronów. Z tego względu modelowanie redoks powinno być powiązane z analizą pozostałych składników roztworu oraz warunków hydrogeologicznych (Nawalany, 2008; Dobrzyński, 2010).

### *Modelowanie migracji zanieczyszczeń*

Modelowanie migracji zanieczyszczeń koncentruje się na przestrzennym i czasowym przemieszczaniu substancji wraz z przepływem wód podziemnych. W odniesieniu do związków azotu szczególne znaczenie ma modelowanie migracji azotanów(V), które – ze względu na wysoką rozpuszczalność – mogą być transportowane wraz z wodami podziemnymi na znaczne odległości. Modelowanie migracji wymaga określenia m.in. pola przepływu wód podziemnych, parametrów hydrogeologicznych, warunków początkowych i brzegowych oraz charakterystyki źródeł zanieczyszczenia. W przypadku azotanów konieczne może być również określenie przestrzennego i czasowego rozkładu ładunku azotu wprowadzanego do systemu. Uzyskany model umożliwia następnie określenie kierunku przemieszczania się zanieczyszczenia, jego rozkładu przestrzennego oraz zmian stężenia w czasie. Przykładem takiego zastosowania jest regionalny model migracji azotanów opracowany dla zlewni Raby. Model obejmował obszar około 1537 km$^2$ i został przygotowany w celu prognozowania zmian jakości wód podziemnych. W modelu uwzględniono przestrzenną zmienność dopływu azotu z obszarów rolniczych i wiejskich oraz depozycji atmosferycznej (Duda i in., 2008). Wyniki wykorzystano do określenia przestrzennego rozkładu stężeń azotanów oraz prognozowania zmian jakości wód podziemnych (Duda i in., 2008). Innym przykładem jest niestacjonarny model migracji azotanów opracowany dla wybranej zlewni na obszarze GZWP nr 326. w rejonie na północ od Częstochowy. Zastosowanie modelowania przepływu i transportu umożliwiło analizę przestrzennego i czasowego rozprzestrzeniania się azotanów oraz ocenę wpływu zmiennego obciążenia systemu (Michalczyk i in., 2018). Przykłady te wskazują, że modelowanie migracji może być wykorzystywane nie tylko do odtworzenia obecnego stanu systemu, lecz również do prognozowania przyszłych zmian jakości wód podziemnych.

### *Modelowanie transportu reaktywnego*

Transport reaktywny stanowi rozszerzenie klasycznego modelowania transportu substancji o procesy chemiczne i fizykochemiczne zachodzące podczas jej przemieszczania się w środowisku. W takim podejściu analizowane są jednocześnie przepływ wód podziemnych, transport substancji oraz reakcje zachodzące pomiędzy składnikami roztworu i ośrodka skalnego. W przypadku przemian azotu transport reaktywny umożliwia jednoczesne odwzorowanie migracji azotanów(V) oraz ich transformacji zachodzących podczas przepływu, np. w wyniku denitryfikacji lub DNRA. Stężenie azotanów(V) obserwowane w określonym punkcie systemu jest wówczas wynikiem nie tylko dopływu zanieczyszczenia i transportu adwekcyjno-dyspersyjnego, ale również reakcji zachodzących na drodze przepływu.

Problematyka transportu reaktywnego została omówiona w polskiej literaturze przez Nawalanego (2008), który zwrócił uwagę na konieczność jednoczesnego uwzględniania transportu substancji oraz procesów fizykochemicznych i reakcji chemicznych zachodzących w strumieniu wód podziemnych. Autor wskazał również na znaczenie problemu skali, szczególnie podczas przenoszenia parametrów określonych w skali lokalnej na większe obszary modelu (Nawalany, 2008). Transport reaktywny jest zatem szczególnie przydatny w systemach, w których migracja substancji nie może być analizowana niezależnie od zachodzących przemian. W przypadku azotu pozwala on przejść od określenia miejsca występowania zanieczyszczenia do ilościowego opisu jego transportu i transformacji w przestrzeni oraz czasie.

### *Sorpcja i desorpcja jako procesy uwzględniane w modelowaniu transportu*

W modelowaniu migracji substancji istotnym elementem może być również wymiana składników pomiędzy fazą wodną a fazą stałą. Procesy sorpcji i desorpcji wpływają na ilość substancji pozostającej w roztworze oraz na jej efektywną prędkość przemieszczania się. W konsekwencji mogą modyfikować przestrzenny i czasowy rozkład stężeń zanieczyszczeń. Znaczenie sorpcji i desorpcji jest szczególnie duże w przypadku substancji wykazujących znaczną zdolność do wiązania z powierzchnią minerałów lub materii organicznej. W przypadku azotanów(V) procesy te są zazwyczaj mniej istotne niż w przypadku wielu metali lub wybranych związków organicznych, jednak ich znaczenie nie powinno być automatycznie pomijane. Zależy ono m.in. od właściwości mineralogicznych ośrodka, pH oraz składu chemicznego roztworu. W modelach transportu procesy sorpcji i desorpcji mogą być uwzględniane jako dodatkowe mechanizmy wpływające na transport substancji. Nawalany (2008) zwrócił uwagę, że matematyczne odwzorowanie procesów sorpcji oraz reakcji chemicznych wiąże się również z problemem odpowiedniego doboru skali modelu i parametrów opisujących procesy zachodzące w ośrodku. W przypadku modelowania przemian azotu uwzględnienie sorpcji powinno być zatem uzależnione od wyników rozpoznania właściwości badanego ośrodka.

### *Łączenie poszczególnych podejść modelowych*

W praktycznych zastosowaniach poszczególne rodzaje modelowania nie funkcjonują zazwyczaj jako całkowicie niezależne metody. Modelowanie specjacyjne może stanowić etap określenia stanu chemicznego wody, modelowanie równowagowe może być wykorzystane do identyfikacji możliwych procesów geochemicznych, a modelowanie kinetyczne do określenia szybkości wybranych reakcji. Po uwzględnieniu przepływu wód podziemnych i transportu substancji możliwe jest natomiast skonstruowanie modelu transportu reaktywnego (McDonald i Harbaugh, 1988; Dobrzyński, 2010; Michalczyk i in., 2018). Takie podejście pozwala stopniowo zwiększać złożoność modelu, rozpoczynając od charakterystyki składu chemicznego i specjacji, poprzez identyfikację procesów geochemicznych, aż do ich powiązania z przepływem i migracją substancji. Jest to szczególnie istotne w przypadku przemian azotu, których przebieg zależy jednocześnie od składu chemicznego wody, warunków oksydacyjno-redukcyjnych, dostępności reagentów, aktywności biologicznej oraz czasu i kierunku przepływu. W odniesieniu do przemian azotu można zatem przedstawić uproszczony poziom złożoności modelowania:

specjacja → równowaga → kinetyka reakcji →
→ transport → transport reaktywny

Przedstawiony schemat nie oznacza jednak konieczności stosowania wszystkich wymienionych poziomów w każdym badaniu. Zakres modelu powinien wynikać z celu badań, stopnia rozpoznania systemu, dostępności danych oraz wymaganej dokładności odwzorowania procesów (Dobrzyński, 2010).

### *Znaczenie poszczególnych rodzajów modelowania dla przemian azotu*

Wybór odpowiedniego podejścia modelowego powinien wynikać przede wszystkim z problemu badawczego. Jeżeli celem jest określenie udziału poszczególnych form azotu w roztworze, podstawowe znaczenie ma modelowanie specjacyjne. Jeżeli konieczne jest określenie stanu równowagi pomiędzy składnikami roztworu oraz fazami mineralnymi, stosuje się modelowanie równowagowe. W przypadku procesów, których przebieg zależy od czasu, niezbędne może być uwzględnienie kinetyki reakcji. Jeśli przedmiotem badań jest przestrzenne przemieszczanie się azotanów(V), konieczne staje się połączenie modelu przepływu wód podziemnych z modelem transportu substancji. Przykłady zlewni Raby oraz

obszaru GZWP nr 326 pokazują możliwość wykorzystania tego podejścia do analizy przestrzennego rozkładu azotanów oraz prognozowania zmian jakości wód podziemnych (Michalczyk i in., 2018). Najbardziej kompleksowe podejście stanowi transport reaktywny, w którym przepływ, transport substancji oraz zachodzące podczas migracji reakcje chemiczne są analizowane w ramach jednego modelu. W przypadku azotu pozwala to na jednoczesne odwzorowanie migracji azotanów(V) oraz ich przemian, w tym procesów redukcyjnych. Takie podejście jest szczególnie istotne w systemach, w których obserwowane stężenia stanowią wynik jednoczesnego dopływu zanieczyszczeń, ich transportu oraz transformacji zachodzących w obrębie warstwy wodonośnej (McDonald i Harbaugh, 1988; Harbaugh, 2005). W konsekwencji modelowanie przemian azotu należy traktować jako zbiór wzajemnie powiązanych sposobów opisu systemu geochemicznego. Modelowanie specjacyjne określa formę chemiczną azotu, modelowanie równowagowe pozwala określić stan układu i możliwe relacje pomiędzy jego składnikami, modelowanie kinetyczne opisuje tempo przemian, natomiast modelowanie transportu określa ich przebieg w przestrzeni i czasie. Włączenie reakcji chemicznych, w tym reakcji redoks, do modelu transportowego prowadzi do konstrukcji modelu transportu reaktywnego. Takie zintegrowane podejście umożliwia przejście od prostego opisu występowania azotu w środowisku do ilościowego modelowania jego przemian, migracji i bilansu w systemie geochemicznym.

## Programy stosowane w modelowaniu geochemicznym i migracji związków azotu

Współczesne modelowanie geochemiczne i hydrogeologiczne wykorzystuje specjalistyczne programy komputerowe umożliwiające ilościowe odwzorowanie procesów zachodzących w środowisku wodno-skalnym. W polskich badaniach hydrogeochemicznych i hydrogeologicznych szerokie zastosowanie znalazły m.in. programy PHREEQC, MODFLOW oraz narzędzia do modelowania transportu substancji, w tym MT3DMS (McDonald i Harbaugh, 1988; Harbaugh, 2005; Parkhurst i Appelo, 2013). Ich zastosowanie umożliwia łączenie informacji dotyczących składu chemicznego wód, przepływu oraz migracji zanieczyszczeń. W przypadku przemian azotu istotne znaczenie mogą mieć również modele określające wielkość dopływu azotu do systemu, takie jak NLES4, który został wykorzystany do szacowania ładunku azotu wymywanego z obszarów rolniczych (Kristensen i in., 2008; Michalczyk i in., 2018).

### *PHREEQC*

PHREEQC jest programem przeznaczonym do modelowania geochemii roztworów wodnych, opracowanym w ramach działalności U.S. Geological Survey (USGS). Program wywodzi się z wcześniejszego modelu PHREEQE, natomiast PHREEQC został całkowicie przepisany w języku C i rozszerzony o szereg nowych możliwości obliczeniowych (Parkhurst, 1995). Umożliwia wykonywanie obliczeń specjacyjnych, równowagowych, kinetycznych, transportowych oraz odwrotnych. Program ten pozwala również uwzględniać reakcje pomiędzy roztworem wodnym, fazami mineralnymi, fazą gazową, powierzchniami reaktywnymi i wymieniaczami jonowymi (Parkhurst, 1995; Parkhurst i Appelo, 2013). Dokumentacja USGS wskazuje m.in. na możliwość wykonywania obliczeń specjacji i wskaźników nasycenia, ścieżek reakcji, transportu adwekcyjnego, reakcji z minerałami i fazą gazową oraz modelowania odwrotnego (Parkhurst i Appelo, 2013). Z punktu widzenia modelowania przemian azotu szczególnie istotna jest możliwość łączenia obliczeń równowagowych z reakcjami kinetycznymi i procesami redoks. Program pozwala na definiowanie reakcji oraz parametrów kinetycznych, dzięki czemu może być wykorzystywany również do modelowania procesów biologiczno-geochemicznych (Michalczyk i Bar-Michalczyk, 2015). Jego zaletami są duża elastyczność oraz możliwość dostosowania modelu do specyfiki badanego systemu. Jednocześnie elastyczność ta stanowi istotne ograniczenie, ponieważ wyniki zależą od przyjętego modelu konceptualnego, bazy termodynamicznej, zdefiniowanych reakcji oraz jakości danych wejściowych. Jóźwiak (2013) zwraca uwagę, że program nie powinien być traktowany jako „czarna skrzynka", a jego prawidłowe zastosowanie wymaga znajomości zasad działania oraz świadomego formułowania założeń modelowych (Dobrzyński, 2010). PHREEQC był wielokrotnie wykorzystywany w polskich badaniach hydrogeochemicznych. Szostakiewicz-Hołownia (2012) zastosowała go do identyfikacji procesów kształtujących chemizm wód podziemnych zlewni Potoku Białego w Tatrach Zachodnich. Na podstawie danych monitoringowych wykonano modele numeryczne z wykorzystaniem bazy termodynamicznej phreeq.dat. Wyniki pozwoliły na identyfikację procesów odpowiedzialnych za kształtowanie składu chemicznego wód, wśród których szczególne znaczenie miało rozpuszczanie minerałów węglanowych (Michalczyk i in., 2018). PHREEQC wykorzystano również w badaniach Mądrali (2008) dotyczących wód podziemnych permskiego piętra wodonośnego w rejonie lubińsko-głogowskiego obszaru miedzionośnego. Wykonano modelowanie specjacyjne, równowagowe, odwrotne oraz modelowanie ścieżek reakcji z wykorzystaniem PHREEQC 2.15. Obliczenia pozwoliły na analizę procesów odpowiedzialnych za zmiany składu chemicznego wód w systemie wodonośnym (Mądrala, 2008). Program zastosowano również do obliczania wskaźników nasycenia względem wybranych faz mineralnych w badaniach źródeł mineralizacji wód podziemnych w warunkach drenażu górniczego LGOM (Mądrala, 2019).

### *MODFLOW*

MODFLOW jest numerycznym modelem przepływu wód podziemnych opracowanym przez U.S. Geological Survey. Jego podstawą jest metoda różnic skończonych, a modułowa konstrukcja programu umożliwia odwzorowanie różnych elementów systemu hydrogeologicznego. MODFLOW pozwala modelować przepływ wód podziemnych oraz uwzględniać m.in. warstwy wodonośne, infiltrację, studnie, rzeki, drenaż i inne warunki brzegowe (Harbaugh, 2005). MODFLOW nie jest programem geochemicznym w ścisłym znaczeniu. Jego podstawowym zadaniem jest określenie pola przepływu wód podziemnych, które może następnie stanowić podstawę do modelowania transportu substancji rozpuszczonych. Z tego względu MODFLOW jest często wykorzystywany jako pierwszy element złożonego modelu migracji zanieczyszczeń. Zaletą programu jest jego modułowa konstrukcja oraz możliwość łączenia z dodatkowymi narzędziami. Ograniczeniem jest natomiast brak samodzielnego opisu reakcji chemicznych zachodzących podczas transportu substancji (McDonald i Harbaugh, 1988; Harbaugh, 2005). W polskich badaniach dotyczących azotu MODFLOW wykorzystano m.in. w zlewni Kocinki na obszarze GZWP nr 326. Michalczyk i in. (2018) opracowali niestacjonarny model migracji azotanów, w którym wykorzystano model przepływu MODFLOW oraz moduł transportowy. Model uwzględniał przestrzenną i czasową zmienność funkcji wejściowej zanieczyszczenia, a także proces denitryfikacji (Michalczyk i in., 2018).

### *MT3DMS*

MT3DMS jest narzędziem przeznaczonym do modelowania transportu rozpuszczonych substancji w wodach podziemnych, współpracującym z modelami przepływu, w szczególności z MODFLOW. Umożliwia określanie przestrzennego i czasowego rozkładu stężenia transportowanej substancji na podstawie pola przepływu oraz parametrów transportowych. W zależności od konfiguracji modelu można uwzględniać m.in. adwekcję, dyspersję, dyfuzję, sorpcję oraz procesy reakcyjne. W przypadku modelowania azotu narzędzie to może być wykorzystywane do odwzorowania migracji azotanów(V) w warstwie wodonośnej. Sam model transportowy opisuje przede wszystkim przemieszczanie substancji, natomiast uwzględnienie odpowiednio zdefiniowanego procesu reakcyjnego pozwala dodatkowo odwzorować zmiany jej stężenia wynikające z przemian zachodzących podczas migracji. Takie podejście zastosowano w badaniach zlewni Kocinki, w których wykorzystano model MODFLOW wraz z modułem transportowym do odwzorowania migracji azotanów oraz uwzględniono proces denitryfikacji.

W modelu przeprowadzono również kalibrację procesu denitryfikacji i analizowano zmiany stężenia azotanów w czasie (Michalczyk i in., 2018). Zaletą modelowania transportowego jest możliwość przestrzennego odwzorowania migracji zanieczyszczenia, natomiast ograniczeniem pozostaje zależność wyników od jakości modelu przepływu oraz poprawności przyjętych parametrów transportowych i reakcyjnych. W przypadku procesów biologicznych szczególnie istotne jest również prawidłowe określenie parametrów opisujących tempo zachodzenia reakcji.

### *Visual MODFLOW i MODPATH*

Visual MODFLOW jest środowiskiem graficznym ułatwiającym konstrukcję i obsługę modeli opartych na MODFLOW oraz powiązanych z nim narzędziach. MODPATH służy natomiast do śledzenia trajektorii cząstek w polu przepływu wód podziemnych. Narzędzia te nie są samodzielnymi modelami geochemicznymi, lecz umożliwiają przestrzenną analizę przepływu i migracji wód. Ich znaczenie w badaniach związków azotu wynika przede wszystkim z możliwości określenia kierunków oraz czasów przepływu wód podziemnych. Parametry te mogą być następnie wykorzystane do oceny czasu dostępnego na zachodzenie procesów transformacji azotu. W badaniach zlewni Kocinki wykorzystano Visual MODFLOW i MODPATH do analizy kierunków oraz czasu wymiany wód podziemnych, a wyniki wykorzystano m.in. do projektowania sieci monitoringu (Michalczyk i Bar-Michalczyk, 2015).

### *NLES4*

NLES4 reprezentuje odmienną grupę narzędzi niż PHREEQC czy MODFLOW. Jest to model służący do szacowania wymywania azotu z obszarów użytkowanych rolniczo. Wykorzystuje informacje dotyczące m.in. nawożenia, rodzaju upraw, właściwości gleby oraz warunków odpływu i infiltracji (Kristensen i in., 2008). Z punktu widzenia modelowania geochemicznego NLES4 nie opisuje specjacji ani reakcji zachodzących w wodach podziemnych. Jego zadaniem jest oszacowanie ładunku azotu opuszczającego strefę glebową, który może następnie stanowić źródło zanieczyszczenia dla systemu wodonośnego. Może być zatem wykorzystywany jako element określający funkcję wejściową dla modelu transportu. Przykładem jest modelowanie zlewni Kocinki, w którym NLES4 wykorzystano do oszacowania ładunków azotu wymywanych z obszarów rolniczych. Uzyskane wyniki wykorzystano następnie do skonstruowania przestrzennie i czasowo zmiennej funkcji wejściowej dla modelu migracji azotanów (Michalczyk i in., 2018). Zaletą tego podejścia jest możliwość uwzględnienia zmienności obciążenia systemu wynikającej z użytkowania terenu. Ograniczeniami pozostają natomiast empiryczny charakter modelu oraz jego zależność od warunków, dla których został opracowany i zweryfikowany. NLES4 należy zatem traktować przede wszystkim jako

narzędzie do określania źródła azotu, a nie jako model pełnego obiegu tego pierwiastka w środowisku.

### *Znaczenie łączenia programów w modelowaniu przemian azotu*

Przedstawione narzędzia opisują różne elementy systemu hydrogeochemicznego. PHREEQC umożliwia analizę składu chemicznego, specjacji, równowagi oraz reakcji geochemicznych, MODFLOW służy do odwzorowania przepływu wód podziemnych, natomiast narzędzia transportowe umożliwiają analizę migracji substancji rozpuszczonych. NLES4 może natomiast dostarczyć informacji o wielkości obciążenia systemu azotem pochodzącego z obszarów rolniczych (Harbaugh, 2005; Kristensen i in., 2008; Parkhurst i Appelo, 2013; Michalczyk i in., 2018). W praktyce poszczególne programy mogą być zatem traktowane jako narzędzia opisujące kolejne, wzajemnie powiązane elementy systemu. Informacja o źródle zanieczyszczenia może zostać wykorzystana do określenia funkcji wejściowej, model przepływu pozwala określić warunki migracji, model transportowy odwzorowuje przemieszczanie substancji, a model geochemiczny może służyć do analizy jej przemian. Takie połączenie umożliwia przejście od określenia źródła azotu, przez jego dopływ i transport w systemie wodonośnym, aż do analizy procesów transformacji zachodzących podczas migracji.

## Podsumowanie

Azot występuje w środowisku geochemicznym w kilku podstawowych formach, spośród których szczególne znaczenie dla hydrogeochemii mają jon amonowy, amoniak, azotany(III), azotany(V) oraz azot cząsteczkowy. Poszczególne formy różnią się właściwościami chemicznymi, mobilnością oraz podatnością na przemiany, dlatego ich wzajemne proporcje stanowią istotny element charakterystyki środowiska geochemicznego. Przemiany azotu obejmują przede wszystkim amonifikację, nitryfikację, denitryfikację, dysymilacyjną redukcję azotanów do jonu amonowego (DNRA), asymilację oraz biologiczne wiązanie azotu. Szczególne znaczenie mają reakcje utleniania i redukcji, które prowadzą do zmian stopnia utlenienia azotu i wpływają na kierunek jego przemian w środowisku. Ich przebieg zależy m.in. od warunków oksydacyjno-redukcyjnych, dostępności tlenu, materii organicznej, pH, temperatury oraz aktywności mikrobiologicznej. Modelowanie przemian azotu powinno być traktowane jako system wzajemnie powiązanych poziomów opisu, a nie jako zastosowanie pojedynczego programu lub jednej metody obliczeniowej. Modelowanie specjacyjne pozwala określić formę chemiczną azotu, modelowanie równowagowe opisuje stan układu wynikający z zależności termodynamicznych, modelowanie kinetyczne pozwala uwzględnić tempo zachodzenia przemian, natomiast modele przepływu i transportu umożliwiają określenie ich przebiegu w przestrzeni i czasie. Połączenie transportu z reakcjami geochemicznymi pozwala na bardziej kompleksowy opis zachowania związków azotu w systemach wodno-skalnych. W praktyce poszczególne programy komputerowe powinny być traktowane jako narzędzia opisujące różne elementy jednego systemu. PHREEQC służy przede wszystkim do modelowania procesów geochemicznych, MODFLOW do odwzorowania przepływu wód podziemnych, natomiast narzędzia transportowe pozwalają analizować migrację substancji rozpuszczonych. Modele takie jak NLES4 mogą dodatkowo służyć do określania wielkości obciążenia systemu azotem. Połączenie tych informacji tworzy podstawę do konstrukcji modeli pozwalających jednocześnie analizować źródła, migrację oraz transformację związków azotu. Należy przy tym podkreślić, że żadne z przedstawionych narzędzi nie stanowi kompletnego modelu obiegu azotu. Każde z nich opisuje określony fragment systemu, a wiarygodność wyników zależy od prawidłowego sformułowania modelu konceptualnego, jakości danych wejściowych, właściwego doboru parametrów oraz kalibracji. W konsekwencji modelowanie przemian azotu wymaga integracji informacji hydrogeologicznych, geochemicznych i hydrodynamicznych oraz dostosowania stopnia złożoności modelu do charakteru analizowanego systemu i celu badań. Podejście takie jest zgodne z wnioskami płynącymi z polskich prac dotyczących modelowania geochemicznego, w których podkreśla się znaczenie prawidłowej konstrukcji modelu konceptualnego oraz świadomego określenia założeń przyjmowanych podczas obliczeń (McDonald i Harbaugh, 1988; Harbaugh, 2005; Nawalany, 2008; Dobrzyński, 2010; Michalczyk i in., 2018).

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Opracowanie metodyk oznaczania jonu amonowego ($NH_4^+$), azotynów ($NO_2^-$) i azotanów ($NO_3^-$) spektrofotometrycznie*, praca INiG – PIB; nr archiwalny: DK-4100-151/25, nr zlecenia 0050/SG/25.

## Literatura

Baran A., Hałas S., 2011. Badania izotopowe wód mineralnych Iwonicza-Zdroju i Lubatówki. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 444: 5–14.

Dobrzyński D., 2006. Modelowanie geochemiczne narzędziem poznania geochemii systemów wód podziemnych. Przykłady zastosowań, aktualny stan w Polsce. *Przegląd Geologiczny*, 54(11): 976–981.

Dobrzyński D., 2010. Badania potencjału redoks na przykładzie sudeckich wód leczniczych. *Przegląd Geologiczny*, 58(1): 22–26.

Dragon K., 2021. Identification of groundwater conditions in the recharge zone of regionally extended aquifer system with use of water chemistry and isotopes (Lwowek region, Poland). *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 34: 100787. DOI: 10.1016/j.ejrh.2021.100787.

Dragon K., Górski J., Burghardt D., 2022. Vertical nitrate migration and denitrification zones in a regional recharge area (Lwówek region, Poland). *Geological Quarterly*, 66(2): 15. DOI: 10.7306/gq.1647.

Dragon K., Kaczmarek P.M.J., 2017. Identyfikacja procesów denitryfikacji w rejonie obszaru zasilania ujęcia wód podziemnych Tursko B. *Przegląd Geologiczny*, 65(11/1): 1044–1048.

Duda R., Paszkiewicz M., Zdechlik R., 2008. Regionalne modelowanie migracji azotanów w zlewni rzeki karpackiej. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 431: 27–34.

Górski J., Kaźmierczak-Wijura Z., 2002. Przyczyny zmian jakości wód podziemnych ujęcia Trzaski w latach 90. *Przegląd Geologiczny*, 50(5): 424–430.

Guzik M., 2003. Związki azotu w płytkich wodach podziemnych w rejonie Lublińca. *Przegląd Geologiczny*, 51(2): 139–141.

Harbaugh A.W., 2005. MODFLOW-2005, the U.S. Geological Survey Modular Ground-Water Model – the Ground-Water Flow Process. *U.S. Geological Survey Techniques and Methods*, Book 6, Chapter A16.

Jóźwiak K., 2013. Konstrukcja i typowe uproszczenia w modelu geochemicznym – na przykładzie programu Phreeqc. *Przegląd Geologiczny*, 61(1): 54–61.

Jóźwiak K., 2015. Azot mineralny w płytkich wodach podziemnych Kampinoskiego Parku Narodowego. *Przegląd Geologiczny*, 63(10/1): 791–795.

Kristensen K., Waagepetersen J., Børgesen C.D., Vinther F.P., Grant R., Blicher-Mathiesen G., 2008. Reestimation and Further Development in the Model N-LES: N-LES3 to N-LES4. *DJF Plant Science*, 139.

Leśniak P.M., 2006. Frakcjonowanie trwałych izotopów azotu w obiegu naturalnym – implikacje dla badań zanieczyszczeń wód podziemnych. *Przegląd Geologiczny*, 54(7): 594–596.

Mądrala M., 2008. Modelowanie przemian składu chemicznego wód podziemnych permskiego piętra wodonośnego w rejonie lubińsko-głogowskiego obszaru miedzionośnego. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 431: 153–160.

Mądrala M., 2019. Identyfikacja źródeł mineralizacji wód podziemnych w warunkach drenażu górniczego kopalń Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 475.

McDonald M.G., Harbaugh A.W., 1988. A Modular Three-Dimensional Finite-Difference Ground-Water Flow Model. *U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations*, Book 6, Chapter A1.

Michalczyk T., Bar-Michalczyk D., 2015. Wyznaczanie punktów monitoringu badawczego wód podziemnych na podstawie czasu wymiany wód w zlewniach objętych badaniami modelowymi. *Przegląd Geologiczny*, 63(10/2): 1075–1079.

Michalczyk T., Bar-Michalczyk D., Kania J., Żurek A.J., 2018. Niestacjonarny model migracji azotanów w wybranej zlewni na obszarze GZWP 326 w rejonie na północ od Częstochowy. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 471: 109–116. DOI: 10.5604/01.3001.0012.5045.

Nawalany M., 2008. Modelowanie transportu substancji podlegających procesom fizykochemicznym i reakcjom chemicznym w strumieniu wód podziemnych. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 431: 169–178.

Parkhurst D.L., 1995. User's Guide to PHREEQC, a Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective-Transport, and Inverse Geochemical Calculations. *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report*, 95–4227.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3: A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. *U.S. Geological Survey Techniques and Methods*, Book 6, Chapter A43.

Porowska D., Leśniak P.M., 2008. Identyfikacja procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych poniżej torfowiska – Pożary, Kampinoski Park Narodowy. *Przegląd Geologiczny*, 56(11): 982–990.

Szostakiewicz-Hołownia M., 2012. Identyfikacja procesów kształtujących chemizm wód podziemnych zlewni Potoku Białego (Tatry Zachodnie) z wykorzystaniem modeli geochemicznych. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 451: 219–226.

Mgr inż. Aleksandra DUDA
Pracownik w Zakładzie Geologii i Geochemii
Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego
w okresie 19.10.2022 – 30.04.2026
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: *aleksandraduda69@gmail.com*