

WYKORZYSTANIE OZNACZEŃ IZOTOPOWYCH WĘGLA NIEORGANICZNEGO DO OCENY ZANIECZYSZCZENIA WÓD POWIERZCHNIOWYCH I PODZIEMNYCH

Dorota Porowska¹

¹ Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa, e-mail: dorotap@uw.edu.pl

STRESZCZENIE

Badania stabilnych izotopów węgla znajdują zastosowanie zarówno w celach poznawczych jak i praktycznych. Służą do określenia genezy węgla w środowisku wodnym oraz są stosowane do wykazania zanieczyszczenia związkami zawierającymi węgiel. Na podstawie analizy składu izotopowego węgla w wodach podziemnych można między innymi ocenić zasięg oddziaływania składowiska odpadów na środowisko gruntowo-wodne. Celem artykułu jest przedstawienie szerokiej możliwości wykorzystania oznaczeń stabilnych izotopów węgla nieorganicznego do interpretacji dotyczącej wód powierzchniowych i podziemnych pod kątem naturalnych i antropogenicznych czynników wpływających na stan ich jakości. Z przeprowadzonej analizy wynika, że metoda bazująca na pomiarach składu izotopowego węgla w środowisku wodnym może być stosowana powszechnie, ponieważ węgiel pochodzący z różnych źródeł różni się wyraźnie składem izotopowym.

Słowa kluczowe: skład izotopowy węgla nieorganicznego, zanieczyszczenie wód powierzchniowych, zanieczyszczenie wód podziemnych, zasięg zanieczyszczonej strefy

POSSIBILITY OF USING OF INORGANIC CARBON ISOTOPES IN THE ASSESSMENT OF SURFACE WATER AND GROUNDWATER CONTAMINATIONS

ABSTRACT

Carbon isotope analyses can be used for knowledge and practical purpose. They can be used to assess the genesis of carbon in geochemical environment, and may also be used to indicate groundwater contamination by carbon-containing compounds. Based on this method it is possible to delineate contamination area by the activity of the landfill site. The aim of the paper is to indicate the possibilities of using carbon isotope composition for interpretation surface water and groundwater in terms of natural and anthropogenic factors influencing their quality. This method can be applied universally in water research, because carbon sources are different in isotopic composition.

Keywords: carbon isotope composition, surface water contamination, groundwater contamination, extent of leachate plume

WPROWADZENIE

Węgiel występujący w środowisku naturalnym podlega wymianie pomiędzy atmosferą, litosferą, hydrosferą i biosferą, zachowując w przybliżeniu stałe stężenia w skali całego globu. Lokalnie, w rejonach aglomeracji miejskich lub w obszarach przemysłowych stwierdzone są wyraźne zmiany w koncentracji węgla i często dotyczą one zwiększenia ilości dwutlenku węgla i metanu w powietrzu atmosferycznym. Działal-

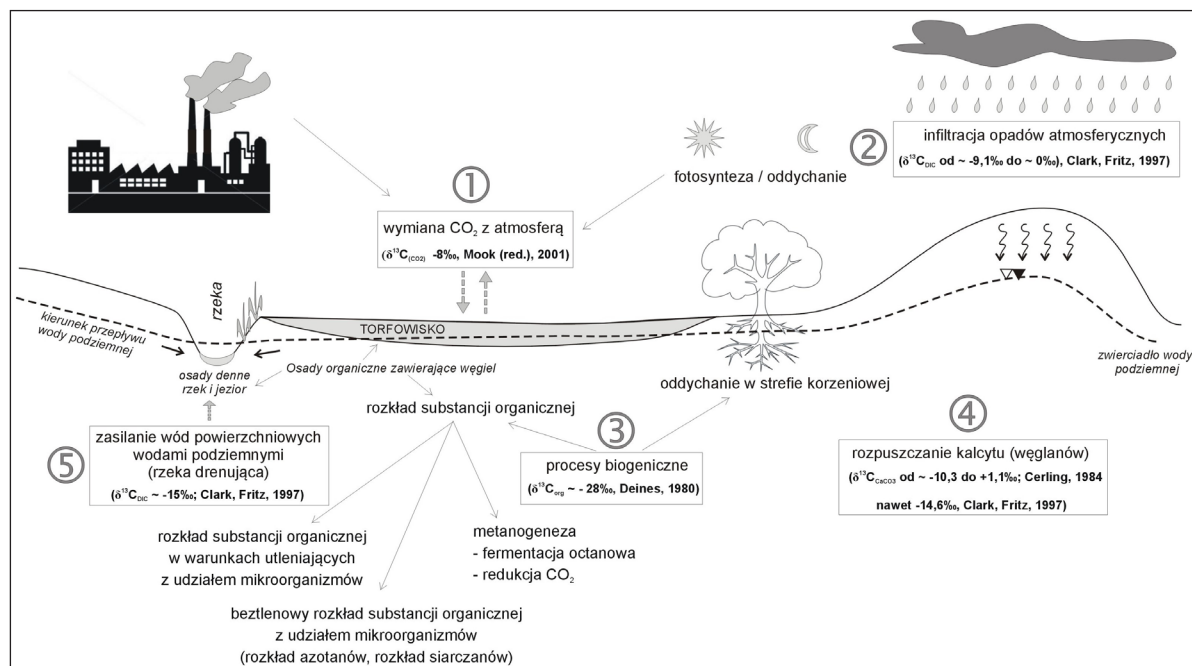
ność bytowo-gospodarcza człowieka znajduje także odzwierciedlenie w obiegu węgla w wodach powierzchniowych i podziemnych. Zmiany koncentracji węgla chociażby w jednym z tych elementów środowiska powodują zaburzenie naturalnego obiegu tego pierwiastka w całym, złożonym systemie. Narzędziem, które pozwala na rozpoznanie pochodzenia tych podwyższonych koncentracji węgla w środowisku są badania stabilnych izotopów węgla. Oprócz celów poznawczych badania izotopowe węgla mogą mieć szero-

kie zastosowanie praktyczne. Badania izotopowe węgla fazy gazowej ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ lub $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) mogą być wykorzystywane do oceny zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, szerzej scharakteryzowanej we wcześniejszym artykule [Porowska, 2015b]. Natomiast oznaczenia izotopowe węgla rozpuszczonego w wodzie ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) mogą być stosowane do wykazania zanieczyszczenia powierzchniowych [Aucour i in., 1999, Hellings i in., 1999, 2000, Atekwana, Krishnamurthy, 2004, North i in., 2006, Hossler, Bauer, 2013] i podziemnych [Kerfoot i in., 2003, North i in., 2004, Mohammadzdeh i in., 2005, North, Frew, 2008] związkami zawierającymi węgiel. Metoda ta okazała się szczególnie przydatna w identyfikacji zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego odciekami pochodzącymi ze składowisk odpadów komunalnych oraz wyznaczenia zasięgu ich oddziaływania na wody podziemne. Może być również stosowana w celu określenia pochodzenia metanu w wodach podziemnych w rejonach eksploatacji gazu ze złóż ordowicko-sylurskich łupków.

Celem artykułu jest przedstawienie szerokich możliwości wykorzystania oznaczeń izotopowych węgla nieorganicznego do interpretacji dotyczącej wód powierzchniowych i podziemnych pod kątem naturalnych i antropogenicznych czynników wpływających na stan ich jakości.

ANALIZA PROCESÓW KSZTAŁTUJĄCYCH SKŁAD IZOTOPOWY WĘGLA NIEORGANICZNEGO W WODACH POWIERZCHNIOWYCH I PODZIEMNYCH

Zarówno w wodach powierzchniowych (rzekach, jeziorach) jak i w wodach podziemnych, węgiel nieorganiczny występuje w formie rozpuszczonej i w zależności od odczynu środowiska, jest to wolny CO_2 ($\text{CO}_{2\text{aq}}$), jon wodorowęglanowy (HCO_3^-) lub węglanowy (CO_3^{2-}) [Fetter, 1994]. Przed dokonaniem oceny zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych na podstawie analizy izotopowej węgla nieorganicznego, należy rozpoznać czynniki i procesy decydujące o naturalnym składzie fizykochemicznym i izotopowym tych wód. Rozpuszczony węgiel nieorganiczny w wodach powierzchniowych ma złożoną genezę, pochodzić może jednocześnie z kilku źródeł, na skutek oddziaływania następujących procesów: 1) dyfuzji CO_2 z powietrza atmosferycznego 2) mieszania z wodami opadowymi, 3) procesów biogenicznych (z mikrobiologicznego rozkładu substancji organicznej w korycie rzecznej oraz oddychania roślin wodnych) 4) rozpuszczania lub wytrącania minerałów węglanowych w zlewni 5) zasilania wodami podziemnymi (rys. 1).



Rys. 1. Procesy kształtujące zawartość i skład izotopowy węgla nieorganicznego w wodach powierzchniowych i podziemnych

Fig. 1. Processes controlling the content and isotopic composition of inorganic carbon in surface water and groundwater

W wodach podziemnych rozpuszczony węgiel nieorganiczny zazwyczaj również pochodzi z kilku źródeł, a jego ilość i skład izotopowy jest efektem oddziaływania następujących procesów: 1) rozpuszczania gazowego dwutlenku węgla pochodzącego z atmosfery w wyniku dyfuzji CO_2 , 2) infiltracji wód opadowych 3) biogenicznych procesów (rozkładu substancji organicznej oraz oddychania glebowego w zasięgu strefy korzeniowej), 4) rozpuszczania lub wyrącania minerałów węglanowych występujących w warstwie wodonośnej (rys. 1). Zarówno w przypadku wód powierzchniowych jak i podziemnych modyfikację zawartości oraz składu izotopowego węgla mogą powodować czynniki antropogeniczne – np. oddziaływanie składowiska odpadów.

Wymiana CO_2 z atmosferą

W przypadku wód powierzchniowych istnieje możliwość bezpośredniej wymiany węgla pomiędzy powietrzem atmosferycznym a wodą powierzchniową. W związku z tym duże znaczenie w kształtowaniu składu izotopowego węgla wód powierzchniowych będzie miał skład izotopowy węgla w dwutlenku węgla występującym w powietrzu atmosferycznym. W warunkach naturalnych (poza dużymi aglomeracjami) wartości $\delta^{13}\text{C}$ atmosferycznego CO_2 kształtują się na średnim poziomie ok. -8‰ (pomijając dobowe wahania wynikające z wpływu procesu fotosyntezy i oddychania) [Mook (red.), 2001 Leng (red.), 2006, Clark, 2015]. Dobowe zmiany $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ w atmosferze wykazują korelację w stosunku do intensywności procesu fotosyntezy i oddychania, z tendencją niższych wartości w nocy i wyższych w ciągu dnia. Z badań $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ wykonanych w dolinie Bystrzycy w okolicy Lublina wynika, że wartości te wahały się od -18,56 do -7,56‰ [Szaran i in., 2005]. Sezonowe zmiany koncentracji i składu izotopowego węgla w powietrzu wynikają z aktywności procesu fotosyntezy w okresie letnim oraz zużywaniem paliw kopalnych w celach grzewczych w sezonie zimowym [Kuc, Zimnoch, 1994, 1998, Szaran, 2000, Kuc i in., 2003, Zimnoch i in., 2004, Szaran i in., 2005, Górka i in., 2011, Nęcki i in., 2013].

W obszarach zurbanizowanych wartości $\delta^{13}\text{C}$ atmosferycznego CO_2 , sięgają ok. -12‰ [Boutton, 1991], a nawet są odnotowywane wartości niższe. Badania dwutlenku węgla przeprowadzone na terenie Wrocławia wykazały, że wpływ czynników antropogenicznych był przyczyną obniżenia wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ do około -14,4‰ [Górka i in., 2011].

Skład izotopowy powietrza atmosferycznego ma duże znaczenie w przypadku wód powierzchniowych ze względu na bezpośredni kontakt powietrza z wodą powierzchniową. Natomiast proces dyfuzji CO_2 jest często pomijany jako źródło węgla w wodach podziemnych, ze względu na układ ciśnień pomiędzy warstwą wodonośną a atmosferą, powodujący migrację dwutlenku węgla ze strefy podpowierzchniowej do atmosfery [Mook, Tan, 1991]. Ciśnienie cząstkowe CO_2 w glebie (sięga od $10^{-2,5}$ do $10^{-1,5}$ atm.) jest zwykle wyższe niż w powietrzu atmosferycznym ($10^{-3,5}$ atm.) [Drever, 1982, Clark, 2015], a zatem to procesy zachodzące w strefie przypowierzchniowej kształtują koncentracje i skład izotopowy węgla nieorganicznego w powietrzu atmosferycznym. Ma to szczególne znaczenie w środowisku zasobnym w substancję organiczną, gdzie ciśnienie cząstkowe glebowego CO_2 jest zawsze znacznie wyższe od atmosferycznego [Grossman, 1997, Li i in., 2005, Clymo Williams, 2012].

Udział wód opadowych

Wody opadowe mają większy wpływ na kształtowanie się koncentracji i składu izotopowego węgla w wodach powierzchniowych niż podziemnych. Węgiel pochodzący z infiltracji wód opadowych może znaleźć odzwierciedlenie w wodach podziemnych głównie w strefiach zasilania, a także w rejonach o niskiej zawartości substancji organicznej i węglanów w warstwie wodonośnej oraz dodatkowo przy płytkim położeniu zwierciadła wody.

Skład izotopowy wód opadowych jest zależny od ich odczynu. Teoretycznie rozważając, przy niskim odczynie wód opadowych (gdy główną formą węgla jest wolny CO_2) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ powinien osiągać wartość około -9,1‰ (przy założeniu, że skład izotopowy CO_2 w powietrzu atmosferycznym wynosi ok. -8‰). Wraz ze wzrostem pH zmniejsza się udział wolnego CO_2 na rzecz jonu HCO_3^- , czemu towarzyszy znaczne frakcjonowanie izotopowe (ok. 9‰) [Clark, Fritz, 1997], powodujące wzrost wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ wód opadowych do około 0‰. Z badań prowadzonych na terenie Wrocławia wynika znacznie większe zróżnicowanie składu izotopowego wód opadowych [Górka i in., 2011]. Wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ kształtowały się na poziomie od -22,2‰ przy pH 6,38 w okresie letnim do +0,2‰ zimą przy pH 4,65. Stwierdzone zróżnicowanie wynikało z różnego wpływu czynników naturalnych i antropogenicznych w poszczególnych porach roku na kształ-

towanie się koncentracji i składu izotopowego węgla w wodach opadowych. Biorąc pod uwagę niską zawartość związków węgla w wodach opadowych w porównaniu do ich ilości w wodach podziemnych można uznać, że wody opadowe nie są istotnym źródłem węgla w wodach podziemnych. Ich udział może być pominięty zwłaszcza w przypadku, gdy w profilu skalnym obecne są związki węgla w formie substancji organicznej lub węglanów, a miąższości strefy aeracji jest dość znaczna. W tej sytuacji liczne procesy hydrochemiczne zachodzące w strefie aeracji będą w znaczącym stopniu modyfikowały skład fizykochemiczny oraz izotopowy infiltrujących wód opadowych [Małecki, 1998]. Uzasadnione jest także pominięcie udziału wód poddanych w kształtowaniu się składu izotopowego wód podziemnych w zasięgu stref drenażowych.

Procesy biogeniczne

Mikrobiologiczny rozkład substancji organicznej oraz oddychanie roślin w strefie korzeniowej często rozpatrywane są łącznie jako procesy biogeniczne kształtujące skład izotopowy rozpuszczonego węgla nieorganicznego w wodach powierzchniowych i podziemnych. Wynika to z podobnego składu izotopowego węgla w dwutlenku węgla powstającego w wyniku obu tych procesów i zasadniczo większego, pod względem ilościowym, wpływu rozkładu substancji organicznej w porównaniu z oddychaniem korzeniowym [O'Leary, 1988, Cerling i in., 1991, Cerling, Quade, 1993, Li in. 2005]. W razie konieczności rozdzielenie obu procesów jest możliwe, ale dopiero po zastosowaniu specjalistycznych metod analitycznych [Andrews i in., 1999, Hanson i in., 2000].

Procesy biogeniczne mają zazwyczaj znaczny udział w kształtowaniu się zawartości i składu izotopowego zarówno wód powierzchniowych jak i podziemnych, co wynika w dużej mierze z dostępności substancji organicznej w tych środowiskach. Intensywność procesów biogenicznych, przekładająca się na zawartość i skład izotopowy węgla w tych wodach, zależy od wielu czynników, takich jak: 1) obecność i skład izotopowy substancji organicznej w osadach dennych (wody powierzchniowe) oraz w warstwie wodonośnej (wody podziemne), 2) podatność na rozkład substancji organicznej, 3) warunki hydrogeochemiczne, w których dochodzi do rozkładu substancji organicznej, 4) rodzaj roślinności (ze względu na zasięg strefy korzeniowej oraz skład izotopowy).

Skład izotopowy węgla roślin, które stanowią potencjalną substancję organiczną jest zależny od typu rośliny. W przypadku roślinności strefy klimatu umiarkowanego, w której dominuje typ roślin C_3 , wartość $\delta^{13}C$ średnio wynosi ok. -28‰ (przy zakresie od -34 do -22‰). W przypadku roślin typu C_4 (których przykładem są tropikalne trawy, trzcina cukrowa i kukurydza) wartość $\delta^{13}C$ wynosi ok. -12‰ (przy zakresie od -17 do -9‰), natomiast roślin typu CAM (gruboszowate i kaktusowate rośliny porastające pustynie i półpustynie) ok. -17‰ (przy zakresie od -34 do -10‰) [Deines, 1980, Cerling, 1984, Faure, 1986, O'Leary 1988, Boutton, 1991, Cerling, Quade, 1993, Grossman, 1997, Mook (red.), 2000, Clark, 2015]. Ważne znaczenie ma również podatność substancji organicznej na biodegradację. Szybkość rozkładu tkanek roślinnych uzależniona jest od zawartości ligniny, której udział wpływa hamująco na procesy rozkładu. Najłatwiej ulegają rozkładowi cukry, skrobia i białka, najtrudniej zaś lignina, woski i garbniki [Zawadzki, red., 1999].

Oprócz wspomnianego rodzaju roślinności, wpływ na skład izotopowy węgla substancji organicznej, która ulegając biodegradacji wzbogaca wody podziemne w związki węgla, mają także warunki hydrogeochemiczne w czasie dekompozycji, a zwłaszcza temperatura i dostęp tlenu (Deines, 1980). Ze względu na zależność frakcjonowania izotopowego węgla podczas rozkładu substancji organicznej od dostępu tlenu (Wynn i in., 2006), istotne znaczenie ma fakt, czy proces rozkładu odbywa się w warunkach utleniających, czy redukcyjnych. W warunkach utleniających frakcjonowanie izotopowe zachodzi w ograniczonym stopniu, dlatego skład izotopowy powstałego CO_2 ma wartości zbliżone do substancji organicznej [Clark, 2015]. W warunkach redukcyjnych zachodzi proces metanogenezy, któremu towarzyszy znaczne frakcjonowanie izotopowe. W tym procesie powstaje głównie metan, zaś dwutlenek węgla pod względem ilościowym ma podrzędny udział [Whiticar i in., 1986, Hornibrook i in., 2000, ab, Shoemaker, Schrag, 2010]. Metan powstaje zarówno w wyniku reakcji fermentacji octanowej (metanogeneza acetoklastyczna) jak i redukcji dwutlenku węgla (metanogeneza wodorotroficzna). Złożoność warunków hydrogeochemicznych sprawia, że proces rozkładu substancji organicznej przebiegać może w bardziej skomplikowany sposób. Biodegradacja substancji organicznej może zachodzić tylko częściowo, prowadząc nie tylko do powstania metanu i dwutlenku węgla, ale także innych związków organicznych o kró-

szym łańcuchu węglowym np. treozy ($C_4H_8O_4$) [Galand i in., 2010].

Stopień skomplikowania tych procesów znajduje odzwierciedlenie w zróżnicowaniu składu izotopowego węgla w powstającym metanie i dwutlenku węgla. Skład izotopowy węgla w metanie biogenicznym ($\delta^{13}C_{CH_4}$) kształtuje się w zakresie od -110 do -50‰ [Whiticar i in., 1986, Conrad, 1989, Whiticar, 1999]. Potwierdzają to badania prowadzone w rejonach torfowisk, gdzie wartości $\delta^{13}C_{CH_4}$ mieściły się w zakresie od -92,1 do -49,9‰, przy czym najczęściej wartości oscylowały wokół -60 i -70‰ [Ambus i in., 2002]. Natomiast wartości $\delta^{13}C_{CO_2}$ w dwutlenku węgla powstałym w środowisku redukcyjnym sięgały od -10 do +20‰ [Conrad, 2005, Sancu, Panarello, 2015], przy czym często były to wartości dodatnie [Waldron i in., 1999, Porowska, 2015b].

Oprócz scharakteryzowanego powyżej rodzaju roślinności (typ roślin C_3 , C_4 , CAM) i dostępu tlenu, istotny wpływ na zawartość oraz skład izotopowy węgla w powietrzu glebowym ma również zależność pomiędzy produkcją CH_4 i CO_2 a ich migracją w środowisku gruntowo-wodnym i dyfuzją do atmosfery [Luo, Zhou, 2006]. Intensywność tych procesów jest zależna od następujących czynników: typu gleb (składu mineralogicznego, tekstury i porowatości), wilgotności i temperatury (oraz zalegania pokrywy śnieżnej) [Dudziak, Hałas, 1996 a,b, Luo, Zhou, 2006].

W uwalnianiu związków węgla do atmosfery pośredniczą rośliny, których rola często jest niedoceniana [Waddington i in., 1996]. Gaz ze strefy korzeniowej poprzez aerenchymę roślin (*aerenchyma – odmiana tkanki miękkiszowej posiadającej system kanałów wentylacyjnych, którymi gazy mogą się swobodnie przemieszczać w obrębie rośliny*) uwalniany jest bezpośrednio do atmosfery [Chanton, 2005, Whalen, 2005, Reddy, DeLaune, 2008, Berrittella, Huissteden, 2011]. Innym sposobem dostarczania gazów glebowych do atmosfery jest uwalnianie ich w postaci pęcherzyków oraz dyfuzja [Reddy, DeLaune, 2008].

Uwalnianie znacznych ilości metanu i dwutlenku węgla powoduje zmniejszenie ich udziału w wodach podziemnych, co ma istotne znaczenie przy ilościowej ocenie związków węgla w środowisku gruntowo-wodnym. Przy dostępie tlenu, również w warstwie wodonośnej dochodzić może do przekształcenia metanu w dwutlenek węgla [Barker, Fritz, 1981, Segers, 1998, Valentine, 2002]. Dwutlenek węgla znacznie łatwiej rozpuszcza się w wodzie niż trudno rozpuszczalny metan. Procesowi temu towarzyszy frakcjono-

wanie izotopowe. Przy przekształceniu gazowego CO_2 w wolny CO_2 wzbogacenie izotopowe wynosi około -1,1‰, natomiast przy przejściu wolnego CO_2 w formę HCO_3^- wzbogacenie izotopowe jest znacznie większe, sięgające (zależnie od temperatury) od +7,9‰ w temperaturze 25°C do +10,9‰ przy 0°C [Vogel i in., 1970, Deines i in., 1974, Mook i in., 1974]. Zatem kolejnym ważnym czynnikiem kształtującym skład izotopowy wód powierzchniowych i podziemnych jest zarówno forma występowania węgla jak i temperatura.

Biorąc pod uwagę całokształt warunków oddziałujących na mikrobiologiczny rozkład substancji organicznej można zauważyć, że w warunkach utleniających proces ten prowadzi do obniżenia wartości $\delta^{13}C_{DIC}$ w wodach podziemnych, nawet do -27,6‰ [Baedecker, Cozzarelli, 1992, Buckau i in., 2000ac], natomiast przebieg procesu biodegradacji w warunkach beztlenowych prowadzi do podwyższenia wartości $\delta^{13}C_{DIC}$ w wodach podziemnych nawet do +5‰ [Clark, 2015].

Reakcje reakcje wytrącania lub rozpuszczania minerałów węglanowych

Naturalnym czynnikiem, który w znacznym stopniu wpływa na koncentracje i skład izotopowy węgla nieorganicznego w wodach rzecznych jest litologia skał w obrębie zlewni [Amiotte-Suchet i in., 1999] oraz ich podatność na rozpuszczanie. Podobnie jest w przypadku wód podziemnych. W środowisku naturalnym częściej występują predyspozycje do rozpuszczania minerałów węglanowych niż ich wytrącania, dlatego stanowią one ważne źródło rozpuszczonego węgla nieorganicznego zarówno w wodach powierzchniowych jak i podziemnych. Węglany pochodzące ze środowiska morskiego, w zależności od wieku, warunków powstawania i fazy mineralnej, charakteryzują się wartościami $\delta^{13}C$ sięgającymi od -2 do +3‰, lecz najczęściej są to wartości około ~0‰ [Darling i in., 2005]. Skład izotopowy węglanów powstałych w środowiskach słodkowodnych kształtuje się na poziomie od około -10,3‰ do +1,1‰ [Cerling, 1984]. Według I.D. Clarka i P. Fritza [1997] wartości te mogą być niższe, rzędu -14,6‰. Najszerszy zakres wartości $\delta^{13}C$ słodkowodnych węglanów, sięgający od -20 do +5‰ podaje W. Darling i in. [2005]. Węglany mogą powstawać w środowisku jeziornym w procesie wytrącania się z roztworu i przechodzenia do osadów dennych. Tak duże zróżnicowanie w składzie izotopowym węglanów powstałych w środowisku słodkowodnym jest

ściśle uzależnione od składu izotopowego wody, z której powstały, a dodatkowo także od temperatury i odczynu środowiska [Clark, Fritz, 1997].

Z osadami dennymi jezior wiąże się powstawanie metanu w wyniku fermentacji octanowej, a podrzędnie także na skutek redukcji CO₂ [Jędrysek, 1995, 2005, Jędrysek i in., 2014]. Procesy kształtujące skład izotopowy węgla w jeziorach szeroko zostały opisane przez P. Wachniewa i K. Różańskiego [1997], M.O. Jędryską [1995, 2005], M.J. Lenga (red.), 2006 i M.O. Jędryską i in., [2014].

Przykładem powstawania węglanów w środowisku antropogenicznym jest ich wytrącanie z odcieków pochodzących ze składowisk odpadów komunalnych. Wody podziemne zanieczyszczone odciekami wykazują stan przesylenia w stosunku do kalcytu, prowadzący do jego wytrącania [Basberg i in. 1998, Deutsch, 1997, Manning 2001, Nicholson i in., 1983, Van Breukelen i in. 2003, 2004, Van Breukelen, Griffioen, 2004] w postaci powłoki węglanowej na ziarnach kwarcu lub mikrokonkrecji węglanowych [Manning, 2001]. Wartość $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ dla wtórnie powstałego kalcytu kształtuje się na poziomie od -3,1‰ do +3,4‰, przy najczęściej występujących wartościach od ~0‰ do ~2‰, [Manning 2001]. Wytrącaniu ulegać może też syderyt lub magnezyt [VanGulck i in., 2003, Lorah i in., 2009].

Zasilanie wodami podziemnymi

Większość rzek w Polsce wykazuje charakter drenujący, zatem zasilanie wodami podziemnymi stanowi ważny element kształtujący skład izotopowy węgla w wodach powierzchniowych, który powinien być uwzględniany w analizie gezezy węgla w tym środowisku. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku jezior, które są zasilane wodami podziemnymi. Węgiel wnoszony wraz z wodami podziemnymi staje się ważnym źródłem węgla we współczesnych jeziorach [Wachniew, Różański, 1997].

PRZYKŁADY WYKORZYSTANIA OZNACZEŃ IZOTOPOWYCH WĘGLA W WODACH POWIERZCHNIOWYCH

Analiza składu izotopowego rozpuszczonego węgla nieorganicznego w wodach powierzchniowych jest skuteczną metodą oceny procesów kształtujących skład chemiczny tych wód oraz wyznaczenia źródeł pochodzenia węgla.

Zagadnienia, w których wykorzystano badania izotopowe węgla nieorganicznego dotyczą zarówno wpływu procesów naturalnych jak i antropogenicznych na koncentracje związków węgla w wodach powierzchniowych [Palmer i in., 2001]. Czynniki antropogeniczne, które można zidentyfikować na podstawie badań izotopowych węgla w wodzie są następujące: wpływ działalności rolniczej, zrzut zanieczyszczonych wód miejskich lub przemysłowych oraz zanieczyszczenia wód powierzchniowych na skutek migracji odcieków ze składowisk odpadów komunalnych [Atekwana, Krishnamurthy, 2004, North i in., 2006, Wachniew, 2006]. W zależności od intensywności wpływu poszczególnych czynników, skład izotopowy węgla nieorganicznego w wodach powierzchniowych wykazuje znaczne zróżnicowanie, sięgające od -19,6 do -4,1‰ (tab. 1). Wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ wody z Wisły mieszczą się w zakresie od -14,2 do -9,6‰.

Oznaczenia izotopowe węgla nieorganicznego zostały wykorzystane do określenia genezy węgla nieorganicznego w rzece Rodan we Francji [Aucour i in., 1999]. Badania wykazały, że koncentracje i skład izotopowy $\delta^{13}\text{C}$ wód Rodanu jest efektem mieszania się wód głównego cieką z wodami jego dopływów. Interpretację opartą na badaniach izotopowych węgla można uszczegółowić wykonując model mieszania. Na jego podstawie można oszacować ilość węgla z poszczególnych źródeł. Model mieszania zastosowano w celu określenia pochodzenia węgla w wodach porowych w ujściowym fragmencie Skaldy na terenie Belgii [Hellings i in., 2000]. Na jego podstawie oszacowano, że od 40 do 90% rozpuszczonego węgla nieorganicznego w wodach porowych zatorfionego odcinka ujściowego Skaldy pochodzi z rozkładu substancji organicznych, natomiast od 10 do 60% pochodzi z rozpuszczonego węgla nieorganicznego w wodach powierzchniowych. W przypadku bardziej skomplikowanych warunków, gdy węgiel pochodzi z większej ilości źródeł, można zastosować trójskładnikowe modele mieszania [Wachniew, Różański, 1997, Zimnoch i in., 2004] lub modele czteroskładnikowe [Lee, Krothe, 2001].

W przypadku wód powierzchniowych analizą objęte są nie tylko rzeki, ale również jeziora. Badania najczęściej dotyczą rozpoznania źródeł węgla w wodach jeziornych oraz czynników kształtujących skład izotopowy węgla [Woltemate i in., 1984, Ogrinc i in., 1997, Wachniew, Różański, 1997, Bade i in., 2004, Myrbo, Shapley,

Tabela 1. Skład izotopowy węgla nieorganicznego w wodach powierzchniowych
Table 1. The isotopic composition of dissolved inorganic carbon in surface water

Rzeka	Lokalizacja	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰)	Autor
Wisła	Polska	od -14,2 do -9,6	Wachniew, 2006
Skalda	Francja, Belgia, Holandia	wiosna od -12,7 do -8,4 (śred. -11,7) lato od -11,4 do -7,5 (śred. -9,9) jesień od -14,8 do -8,0 (śred. -12,6) zima od -14,6 do -12,4 (śred. -14,3)	Hellings i in., 1999, 2000
Rodan	Francja, Szwajcaria	wiosna od -11,5 do -5,2 lato od -13,0 do -4,1 jesień od -11,3 do -4,1	Aucour i in., 1999
Brahmaputra	Chiny, Indie, Bangladesz	od -17,2 do -10,1	Singh i in., 2005
rzeka Luodingjiang, rzeka Pearl	Chiny	lato od -13,59 do -10,61 zima od -12,83 do -9,07	Zhang i in., 2009
rzeka Strengbach	Francja (okolice Strasburga)	od -19,6 do -9,3	Amiotte-Suchet, 1999
Kalamazoo	USA	od -13,7 do -8,7 (śred. -10,42)	Atekwana, Krishnamurthy, 1998
rzeka Idrijca	Słowenia	jesień od -10,8 do -9,0 wiosna od -10,6 do -8,3	Kanduč, 2008
dopływy rz. Idrijca		jesień od -10,4 do -6,6 wiosna od -9,7 do -6,9	
potok Sugar	Stan Indiana i Illinois	od -8 do -5	Tobias, Böhlke, 2011
rzeka Odae	Południowa Korea	od -10,0 do -3,6 (śred. -6,9)	Shin i in., 2011
rzeka Jijang		od -11,2 do -6,1 (śred. -9,7)	

2006]. Przedmiotem zainteresowań wielu badaczy są osady dennie jezior i powstający w nich metan [Jędrysek, 1995, 2005, Lojen i in., 1999, Ogrinc i in., 2002].

PRZYKŁADY WYKORZYSTANIA OZNACZEŃ IZOTOPOWYCH WĘGLA W WODACH PODZIEMNYCH

Warunki naturalne

W zależności od intensywności oddziaływania poszczególnych źródeł węgla, wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ w wodach podziemnych mogą zawierać się w dość szerokim przedziale, sięgającym od -30 do 0‰, przy najczęściej spotykanym zakresie od -25 do -10‰ [Boutton, 1991, Clark, Fritz, 1997]. Z porównania wynika, że zakres ekstremalnych wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ w wodach podziemnych może być jednak szerszy i sięgać od -27,6 nawet do -3,2‰ (tab. 2).

Niskie wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ wynikają z faktu, iż istotnym źródłem węgla jest substancja organiczna, której wartości $\delta^{13}\text{C}$ mogą sięgać nawet -34‰ (Faure, 1986). Wyższe wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ w wodach podziemnych świadczą o zwiększającym się udziale węgla pochodzącego z rozpuszczenia węglanów, dla których wartości $\delta^{13}\text{C}$ kształtują się

mogą na poziomie od około -10,3‰ do +1,1‰ [Clark, Fritz, 1997].

Środowisko przekształcone antropogenicznie

Przykładem środowiska przekształconego antropogenicznie, w którym można zastosować badania izotopowe węgla do identyfikacji ogniska zanieczyszczenia jest składowisko odpadów komunalnych oraz rejon wydobywania gazu ze złóż łupkowych.

Składowisko odpadów komunalnych.

Przykładem wykorzystania badań izotopowych węgla do wykazania zanieczyszczenia środowiska są analizy biogazu oraz wód podziemnych w składowisku odpadów oraz jego sąsiedztwie. Obecnie powstające składowiska muszą spełniać restrykcyjne kryteria, ograniczające do minimum negatywny wpływ na środowisko. Istotny problem stanowią dawne obiekty, które zbudowane zostały w latach 60-tych ubiegłego wieku, bez uprzednio przygotowanego podłoża pod składowiskiem. Negatywne oddziaływanie takich obiektów na środowisko przyrodnicze jest udokumentowane badaniami naukowymi [Christensen i in., 2001, Cozarelli i in., 2000, 2011, Kerfoot i in., 2003, van Breukelen i in., 2003,

Tabela 2. Skład izotopowy węgla nieorganicznego w wodach podziemnych (warunki naturalne)**Table 2.** The isotopic composition of inorganic carbon of groundwater (natural conditions)

Lokalizacja	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰); n – ilość analiz	Autor
Kraków (wody podziemne w strefie aeracji)	od -15,6 do -10,1 (lato)	Duliński i in., 2007
Požary – Kampinoski Park Narodowy	od -24,7 do -17,2	Porowska, Leśniak, 2008
Kędzierzyn-Głubczyce	od -18,9 do -11,9 n=16 oraz -21,4 oraz -9,0	Witczak i in., 2007
pn Niemcy (dolna Saksonia) (Fuhrberg)	od -27,6 do -26,6 n=5	Buckau i in., 2000 c
pn Niemcy (dolna Saksonia) (Gorleben)	od -23,1 do -13,3 n=5	Buckau i in., 2000 bc
Słowenia	od -13,8 do -10,8 n=63	Doctor i in., 2006
St. Lawrence Lowlands, Kanada	od -20,2 do -4,7 n=105	Cloutier i in., 2006
Guiyang, Chiny	zima: od -12,8 do -7,8 lato: od -14,4 do -8,5 n=25	Li i in., 2005
Maryland	od -13,0 do -5,3	Chapelle, Knobel, 1985
São Paulo, Brazylia	od -19,0 do -5,2 n=6	Sracek, Hirata, 2002
Wybrzeże Zatoki Louisiany	od -10,6 do -3,2 n=19	Poulson i in., 1995
okolice Ontario	od -23 do -13, śred. -17	Telmer, Veizer, 1999
Biszkek, Kirgistan	od -15,14 do -9,62 n=15	Morris i in., 2005
Czad	od -16,1 do -6,8 n=40	Goni, 2006
Lomellina region, równina Po, Włochy	od -17,3 do -11,2 n=20	Pilla i in., 2006

Atekwana, Krishnamurthy 2004, Mohammadz-deh i in., 2005, Porowska, 2015a].

Negatywne oddziaływanie składowiska wynika z faktu, iż biomasa organiczna składowana w składowiskach odpadów komunalnych ulega rozkładowi powodując powstawanie biogazu, potocznie nazywanego gazem wysypiskowym. W zależności od całokształtu złożonych warunków występujących w składowisku i wieku składowiska, biogaz w znaczącej ilości zawiera metan i dwutlenek węgla [Farquhar, Rovers, 1973, Rees, 1980, Bogner, Spokas, 1993, Walsh i in., 1993, Börjesson, Svensson, 1997, Boltze, de Freitas, 1997, Kjeldsen i in., 2002, Hedge i in., 2003]. Powstały w składowisku metan osiąga ujemne wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, sięgające od -61 do -42‰ [Coleman i in., 1993, Hackley i in., 1996, Bergamaschi i in., 1998, Börjesson in., 2001], natomiast dwutlenek węgla zazwyczaj przyjmuje wartości dodatnie, sięgające nawet +18,4‰ [Baedecker, Back, 1979, Hackley i in., 1996, Hornibrook i in., 2000 a,b, Kerfoot i in., 2003, Porowska, 2015b].

Powstały w składowisku biogaz ma możliwość migracji w środowisku gruntowo-wodnym [Ward i in., 1996, Christophersen, Kjeldsen, 2000b, 2001, Nastev i in., 2001]. Metan jest gazem słabo rozpuszczalnym w wodzie, jednak przy dostępie tlenu ulega utlenieniu [Whalen i in., 1990, Börjesson, Svensson, 1997, Christophersen, Kjeldsen, 2000a, Börjesson i in., 2001, 2007, Christopher-

sen i in., 2001, Grossman i in., 2002, Abichou i in., 2006, Rachor i in., 2011], a następnie ulega rozpuszczeniu do wolnego dwutlenku węgla i/lub jonu wodorowęglanowego i/lub jonu węglanowego (w zależności od odczynu środowiska).

Dodatkowym źródłem węgla pochodzenia antropogenicznego są odcieki, które mieszając się z wodami podziemnymi w strefie położonej poniżej składowiska odpadów powodują, że wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ zanieczyszczonych wód są pośrednie pomiędzy czystymi wodami (o wartościach $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ rzędu -23,1 do -10‰) i odciekami (o wartościach $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ często przekraczających +20‰) (tab. 3).

Badania izotopowe węgla nieorganicznego w wodach podziemnych z pozytywnym skutkiem mogą być stosowane w identyfikacji zanieczyszczeń związanych z oddziaływaniem składowisk odpadów na środowisko gruntowo-wodne. Wynika to ze zróżnicowania wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ pomiędzy czystymi wodami i odciekami. Metoda ta może być wykorzystana nie tylko w celu identyfikacji zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych odciekami ze składowisk odpadów, ale również innych zanieczyszczeń różniących się składem izotopowym węgla w porównaniu z czystymi wodami. Ponadto zastosowanie modelu mieszania umożliwia ilościową ocenę udziału węgla pochodzenia antropogenicznego w ogólnej puli węgla w badanych wodach. Badania składu izotopowego węgla w wodach pobranych z otworów przestrzennie rozmieszczonych wokół skła-

Tabela 3. Skład izotopowy węgla nieorganicznego w odciekach i wodach podziemnych wokół składowisk odpadów
Table 3. The isotopic composition of dissolved inorganic carbon of leachate and groundwater around landfill sites

Lokalizacja	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰) odcieki	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰) wód podziemnych poza zasięgiem składowiska	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰) wód podziemnych w zasięgu składowiska	Autor
Składowisko Otwock, Polska	-	od -20,6 do -12,4	od -10,9 to +3,6	Porowska 2015 a
Składowisko odpadów w okolicy Moskwy	-	-	od -10 do +2,7	Nozhevnikova i in., 1993
Składowisko New York City	od +20,9 do +24,3	-23,1	-	Walsh i in., 1993
Illinois (składowisko 2)	od +16 do +22	-	-	Hackley i in., 1996
Składowisko Norman, Oklahoma	-	od -17,8 do -12,5	+11,9	Cozarelli i in., 2000, 2011
	-	-11,2	od -8,8 do +10,3	Grossman i in., 2002
Składowisko w południowej Kalifornii	+2,27	-20,28	od -17,3 do -13,18	Kerfoot i in., 2003
Składowisko Banisveld Holandia	-	-19,6	od +9,6 do +13,1	van Breukelen i in, 2003
Składowisko Dunedin, Nowa Zelandia	+16,11 ±0,23	-	-	North i in., 2004, North, Frew, 2008
4 składowiska, Nowa Zelandia	od +2,8 do +15,8	-	-	North i in., 2006,
Składowisko Kalamazoo, Michigan	-	od -16,9 do -10,0	od -2,3 do +5,7	Atekwana, Krishnamurthy, 2004
Składowisko Trail Road, Ottawa	od +7,0 do +15,4	-	-	Mohammadzadeh i in., 2005
Składowisko w Niemczech	około +10	od -15 do -12	-	Wimmer i in., 2013
Składowisko w Niemczech	od -5,5 do +25,9	-	od -25,4 do +14,7	Haarstad, Mæhlum, 2013

dowiska odpadów umożliwiają ocenę zasięgu oddziaływania składowiska na wody podziemne.

Rejony eksploatacji gazu występującego w złożach łupków.

W rejonach prowadzenia eksploatacji gazu ze złóż nagromadzonych w utworach łupkowych (ang. *shale gas*) istnieje potencjalne zagrożenie zanieczyszczenia wód powierzchniowych lub podziemnych wydobywanym gazem. Technologia wydobywcza jest oceniana jako bezpieczna dla środowiska, lecz ryzyko zanieczyszczenia wiąże się na przykład z ewentualną możliwością wystąpienia awarii. Symptodem zanieczyszczenia gazem będzie pojawienie się go w wodzie powierzchniowej lub podziemnej. Stwierdzenie występowania metanu w wodzie nie świadczy jeszcze jednoznacznie o zanieczyszczeniu gazem pochodzącym z eksploatacji złóż niekonwencjonalnych. Gaz ten powstaje w środowisku naturalnym, zasobnym w substancję organiczną, w którym panują warunki redukcyjne sprzyjające procesowi metanogenezy [Whiticar i in., 1986, Hornibrook i in., 2000 ab, Shoemaker, Schrag, 2010]. W obszarach torfowisk i podmokłości metan jest dość powszechnie występującym gazem, nazywanym biogenicznym metanem. Po-

wstaje on w płytkich strefach, położonych w odległości od kilku centymetrów do około 20 cm poniżej zwierciadła wody [Sundh i in., 1994, Clymo, Pearce, 1995] i charakteryzuje się składem izotopowym węgla mieszczącym się w zakresie od -110 do -50‰ [Whiticar i in., 1986, Whiticar, 1999]. Natomiast metan związany w strukturze łupków (nazywany metanem termogenicznym), powstaje w wyniku termokatalitycznych przemian substancji organicznej, stanowiąc jeden z produktów tych przemian i wykazuje wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ mieszczące się w zakresie od -50 do -20‰ [Prinzhofer, Battani, 2003, Aelion i in., 2009, Révész i in., 2010, 2012, Hakala, 2014, Sharma i in., 2014, Pelak, Sharma, 2015]. Bazując zatem na pomiarach składu izotopowego węgla w metanie można zidentyfikować pochodzenie gazu i odróżnić metan biogeniczny od termogenicznego. W przypadku, gdy wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ oscylują wokół 50‰ trudno jest jednoznacznie ocenić pochodzenie gazu. Należy wówczas zastosować inne metody, polegające na: 1) porównaniu składu izotopowego węgla w metanie z jego koncentracją [Zhang i in., 1998], 2) porównaniu składu izotopowego węgla i deuteru w metanie [Whiticar i in., 1986, Whiticar, 1999] 3) analizie zawartości i składu izotopowego węgla węglowodorów o dłuższym łańcuchu węglowym

niż metan (np. etan, propan, butan) [Bernard i in., 1977, Prinzhofer, Battani, 2003] 4) badaniach gazów szlachetnych (helu, argonu, neonu, kryptonu, ksenonu) [Prinzhofer, Battani, 2003] 5) badaniach węgla ^{14}C [Scientific Investigations Report 2007–5085]. Resumując, oznaczenia składu izotopowego węgla (wraz z innymi, wymienionymi powyżej metodami) mogą być wykorzystywane w celu odróżnienia metanu pochodzenia biogenicznego od metanu termogenicznego w wodach podziemnych.

PODSUMOWANIE

Ilościowa analiza węgla w powietrzu atmosferycznym, w glebie i strefie aeracji, w skałach, w wodzie powierzchniowej lub podziemnej nie daje możliwości jednoznacznego wskazania źródła jego pochodzenia, ponieważ najczęściej pochodzi on z wielu źródeł. Podwyższone zawartości związków węgla w środowisku mogą sugerować antropogeniczne pochodzenie, jednak identyfikacja ogniska zanieczyszczenia jest możliwa po wytypowaniu poszczególnych źródeł węgla i określeniu ich składu izotopowego węgla. Dalsza interpretacja wyników w oparciu o model mieszania (dwu-, trzy- lub czteroskładnikowego, w zależności od stopnia skomplikowania warunków hydrogeochemicznych) umożliwia ilościową ocenę pochodzenia węgla z poszczególnych źródeł.

Oznaczenia izotopowe węgla mogą być wykorzystywane do celów poznawczych i służyć np. do określenia genezy węgla w wybranym środowisku hydrogeochemicznym. Badania izotopowe węgla znaleźć mogą również szerokie zastosowanie praktyczne i być stosowane np. do udokumentowania zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych związkami zawierającymi węgiel, czego przykładem jest możliwość wyznaczenia zasięgu oddziaływania składowiska odpadów komunalnych na środowisko gruntowo-wodne.

Oznaczenia $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ uzupełnione o inne metody, np. badania metanu pod kątem zawartości oraz składu izotopowego węgla i deuteru, mogą być wykorzystywane w celu odróżnienia metanu pochodzenia biogenicznego (powszechnie powstającego w warunkach beztlenowych z udziałem bakterii) od metanu termogenicznego (występującego w złożach łupków). Badanie to ma szczególnie istotne znaczenie w ocenie genezy węgla w wodach podziemnych w strefach wydobywania złóż gazu ziemnego z łupków.

LITERATURA

1. Abichou T., Chanton J., Powelson D., Fleiger J., Escoriza S., Lei Y., Stern J., 2006. Methane flux and oxidation at two types of intermediate landfill covers, *Waste Management*, 26(11), 1305–1312.
2. Aelion C.M., Höhener P., Hunkeler, Aravena R., 2009. *Environmental Isotopes in Biodegradation and Bioremediation*, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
3. Ambus P., Andersen B. L., Kemner M., Sørensen B., Wille J., 2002. Natural carbon isotopes used to study methane consumption and production in soil, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 38(3), 149–157.
4. Amiotte-Suchet P., Aubert D., Probst J.L., Gauthier-Lafay F., Probst A., Andreux F., Viville D., 1999. $\delta^{13}\text{C}$ pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: the Strengbach case study Vosges mountains, France, *Chem. Geol.* 159(1–4), 129–145.
5. Andrews J.A., Harrison K.G., Matamala R., Schlesinger W.H., 1999. Separation of root respiration from total soil respiration using carbon-13 labeling during Free-Air Carbon Dioxide Enrichment (FACE). *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63(5), 1429–1435.
6. Atekwana E.A., Krishnamurthy R.V., 1998. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ of surface waters: application of a modified gas evolution technique, *Journal of Hydrology*, 205, 265–278.
7. Atekwana E.A., Krishnamurthy R.V., 2004. Dissolved Inorganic Carbon (DIC) in Natural Waters for Isotopic Analysis, chapter 10, in: De Groot P. A., (eds.), – *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*, vol. I, Elsevier, 203–228.
8. Aucour A.M., Sheppard S.M.F., Guyomar O., Wattelet J., 1999. Use of ^{13}C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône river system, *Chem. Geol.*, 159, 87–105.
9. Bade D.L., Carpenter S.R., Cole J.J., Hanson P.C., Hesslein R.L., 2004. Controls of $\delta^{13}\text{C}$ -DIC in lakes: Geochemistry, lake metabolism, and morphometry. *Limnology and Oceanography*, 49(4), 1160–1172.
10. Baedecker M.J., Back W., 1979. Hydrogeological Processes and Chemical Reactions at a Landfill, *Ground Water*, 17(5), 429–437.
11. Baedecker M.J., Cozzarelli I., 1992. The determination and fate of unstable constituents of contaminated groundwater, IN: Lesage S., Jackson R.E (eds.), *Groundwater contamination and analysis at hazardous waste site*, Marcel Dekker Inc, New York.
12. Barker J.F., Fritz P., 1981. Carbon isotope fractionation during microbial methane oxidation, *Nature*, 293, 289–291.

13. Basberg L., Banks D., Sæther, O.M., 1998. Redox processes in groundwater impacted by landfill leachate. *Aquat. Geochem.*, 4, 253–272.
14. Bergamaschi P., Lubina C., Königstedt R., Fischer H., Veltkamp A. C., Zaagstra O., 1998. Stable isotope signatures ($\delta^{13}\text{C}$, δD) of methane from European landfill sites, *J. Geophys. Res.*, 103, 8251–8265.
15. Bernard B.B., Brooks J.M. and Sackett W.M., 1977. A Geochemical Model for Characterization of Hydrocarbon Gas Sources in Marine Sediments. In *Offshore Technology Conference*, May 1977, OTC 2934, 435–438.
16. Bogner J., Spokas K.A., 1993. Landfill CH_4 : Rates, Fates, and Role in Global Carbon Cycle, *Chemosphere*, 26(1–4), 369–386.
17. Boltze U., de Freitas M.H., 1997. Monitoring Gas Emissions From Landfill Sites, *Waste Management & Research*, 15(5), 463–47.
18. Börjesson G., Svensson G.H., 1997. Seasonal and diurnal methane emissions from a landfill and their regulation by methane oxidation, *Waste Manage. Res.*, 15, 33–54.
19. Börjesson G., Chanton J., Svensson B.H., 2001. Methane Oxidation in Two Swedish Landfill Covers Measured with Carbon-13 to Carbon-12 Isotope Ratios, *Journal of Environmental Quality*, 30, 369–376.
20. Börjesson G., Chanton J., Svensson B.H., 2007. Methane Oxidation in Swedish Landfill Quantified with the stable carbon isotope technique in combination with an optical method for emitted methane, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 6684–6690.
21. Boutton T.W., 1991. Stable carbon isotope ratios of natural materials, XI. Atmospheric, terrestrial, marine and freshwater environment, W: Coleman D.C., Fry B. (Eds). *Carbon Isotope Techniques*. Academic Print, San Diego California, 173–186.
22. Berrittella C., Huissteden J. 2011. Uncertainties in modelling CH_4 emissions from northern wetlands in glacial climates: the role of vegetation parameters. *Climate of the Past*, 7, 1075–1087.
23. Buckau G., Artinger R., Fritz P., Geyer S., Kim J.I., Wolf M., 2000a. Origin and mobility of humic colloids in the Gorleben aquifer system, *Applied Geochemistry*, 15, 171–179.
24. Buckau G., Artinger R., Fritz P., Geyer S., Wolf M., Fritz P., Kim J.I., 2000b. ^{14}C dating of Gorleben aquifer system, *Applied Geochemistry*, 15, 583–597.
25. Buckau G., Artinger R., Geyer S., Wolf M., Fritz P., Kim J.I., 2000c. Groundwater in-situ generation of aquatic humic and fulvic acids and the mineralization of sedimentary organic carbon, *Applied Geochemistry*, 15, 819–832.
26. Cerling, T.E. 1984. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth Planet. Sc. Lett.* 71(2), 229–240.
27. Cerling T.E., Solomon D.K., Quade J., Bowman J.R., 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 3403–3405.
28. Cerling T.E., Quade J., 1993. *Stable Carbon and Oxygen isotopes in Soil Carbonates*, W: Swart P.K., Lohmann K.C., Mckenzie J., Savin S. *Climate Change in Continental Isotopic Records*, Copyright 1993 by the American Geophysical Union.
29. Chanton J.P. 2005. The effect of gas transport on the isotope signature of methane in wetlands. *Organic Geochemistry*, 36, 753–768.
30. Chapelle F.H., Knobel L.L., 1985. Stable carbon isotopes of bicarbonate in the Aquia aquifer, Maryland—evidence for an isotopically heavy source of carbon dioxide: *Ground Water*, 23(5), 592–599.
31. Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H.-J., Heron G., 2001. Biogeochemistry of landfill leachate plumes, *Appl. Geochem.*, 16(7–8), 659–718.
32. Christophersen T. H., Kjeldsen P., 2000 a. Field investigations of methane oxidation in soil adjacent to an old landfill, *Intercontinental Landfill Research Symposium*, Luleå University of Technology, Luleå, Sweden, 1–8.
33. Christophersen T. H., Kjeldsen P., 2000 b. Factors governing lateral gas migration and subsequent emission in soil adjacent to an old landfill, *Intercontinental Landfill Research Symposium*, Luleå University of Technology, Luleå, Sweden, 1–8.
34. Christophersen M., Kjeldsen P., 2001. Lateral gas transport in soil adjacent to an old landfill: factors governing gas migration, *Waste Manag Res.*, 19(2), 144–159.
35. Christophersen M, Kjeldsen P, Holst H, Chanton J., 2001. Lateral gas transport in soil adjacent to an old landfill: factors governing emissions and methane oxidation, *Waste Manag Res.*, 19(6), 595–612.
36. Clark I.D., Fritz P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis Publishers, New York.
37. Clark I., 2015. *Groundwater Geochemistry and Isotopes*, CRC Press, Taylor & Francis.
38. Cloutier V., Lefebvre R., Savard M.M., Bourque E., Therrien R., 2006. Hydrogeochemistry and groundwater origin of the Basses-Laurentides sedimentary rock aquifer system, St. Lawrence Lowlands, Québec, Canada, *Hydrogeol. J.*, 14(4), 573–590.
39. Clymo R.S., Pearce D.M.E., 1995. Methane and Carbon Dioxide Production in Transport through and Efflux from a Peatland Philosophical Transactions: *Physical Sciences and Engineering*, 351, 249–259.

40. Clymo R.S., Williams M.M.R., 2012. Diffusion of gases dissolved in peat pore water. *Mires and Peat*, 10(6), 1–10.
41. Coleman D.D., Liu C.L., Hackley K.C., Benson L.J., 1993. Identification of landfill methane using carbon and hydrogen isotope analysis. Proceedings of 16th International Madison Waste Conference, Municipal & Industrial Waste, Dept. of Engineering Professional Development, Univ. of Wisconsin Madison, 303–314.
42. Conrad R., 1989. Control of Methane Production in Terrestrial Ecosystems, In: Andreae, M.O. and Schimel, D.S., Ed., Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere, John Wiley, New York, 39–58.
43. Conrad R. 2005. Quantification of Methanogenic Pathways Using Stable Carbon Isotopic Signatures: A Review and a Proposal. *Organic Geochemistry*, 36, 739–752.
44. Cozzarelli J.M., Suffita J.M., Ulrich G.A., Harris S.H., Scholl M.A., Schlottman J.L., Christenson S., 2000. Geochemical and Microbiological Methods for Evaluating Anaerobic Processes in an Aquifer Contaminated by Landfill Leachate. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4025–4033.
45. Cozzarelli I.M., Böhlke J.K., Masoner J., Breit G.N., Lorah M.M., Tuttle M.L.W., Jaeschke J.B., 2011. Biogeochemical evolution of a landfill leachate plume, Norman, Oklahoma. *Ground Water*. 49(5), 663–687.
46. Darling W., Bath A.H., Gibson J.J., Różański K., 2005, W: Leng M.J. (red.). *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*. Springer, Dordrecht, The Netherlands.
47. Deines P., Langmuir D., Harmon R.S., 1974. Stable isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate groundwaters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38: 1147–1164.
48. Deines P., 1980. The isotopic composition of reduced organic carbon, W: Fritz P., Fontes J.C., (red.). *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Elsevier, vol. 1, 329–406.
49. Deutsch W.J., 1997. *Groundwater geochemistry: fundamentals and applications to contamination*. Taylor & Francis, Inc.
50. Doctor D.H., Alexander Jr.E.C., Petrič M., Kogovšek J., Urbanc J., Lojen S., Stichler W., 2006. Quantification of karst aquifer discharge components during storm events through end-member mixing analysis using natural chemistry and stable isotopes as tracers, *Hydrogeology Journal*, 14(7), 1171–1191.
51. Drever J.I., 1982. *The Geochemistry of natural waters*, Prentice Hall, Inc, Englewood Cliffs, Printed in the United States of America.
52. Dudziak A., Hałas S., 1996 a. Influence of freezing and thawing on the carbon isotope composition in soil CO₂, *Geoderma*, 69, 209–216.
53. Dudziak A., Hałas S., 1996 b. Diurnal cycle of carbon isotope ratio in soil CO₂ in various ecosystems. *Plant and Soil*, 183, 291–299.
54. Duliński M., Kapusta M., Karpińska-Rzepa A., Różański K., Witeczak S., 2007. Ewolucja składu izotopowego węgla (13C/12C, 14C/12C) rozpuszczonych węglanów w strefie aeracji [w:] *Współczesne problemy hydrogeologii*, Kraków, t. 13, cz. 2, 65–74.
55. Farquhar G.J., Rovers F.A., 1973. Gas production during refuse decomposition, *Air, Water and Soil Pollution*, 2(4), 483–495.
56. Faure G., 1986. *Principles of Isotope Geology*, II ed., John Wiley and Sons, New York.
57. Fetter C.W., 1994. *Applied hydrogeology*, Prentice Hall, Inc A. Simon & Schuster Company Englewood Cliffs, New Jersey USA.
58. Galand P.E., Yrjälä K., Conrad R., 2010. Stable carbon isotope fractionation during methanogenesis in three boreal peatland ecosystems, *Biogeosciences*, 7, 3893–3900.
59. Goni I.B., 2006. Tracing stable isotope values from meteoric water to groundwater in the southwestern part of the Chad basin, *Hydrogeology Journal*, 14(5), 742–752.
60. Górka M., Sauer P.E., Lewicka-Szczebak D., Jędrysek M.O., 2011. Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO₂, *Environ. Pollut.* 159, 294–301.
61. Grossman E.L., 1997. Stable carbon isotopes as indicators of microbial activity in aquifers, In: Hurst C.I. (ed) *Manual of environmental microbiology*. American Society for Microbiology, Washington D C, 565–576.
62. Grossman E.L., Cifuentes L.A., Cozzarelli I.M., 2002. Anaerobic methane oxidation in a landfill-leachate plume, *Environ. Sci. Technol.*, 36(11), 2436–2442.
63. Haarstad K., Mæhlum T., 2013. Tracing solid waste leachate in groundwater using δ¹³C from dissolved inorganic carbon. *Isotopes Environ Health Stud.* 9(1), 48–61.
64. Hackley K.C., Liu C.L., Coleman D.D., 1996. Environmental isotope characteristics of landfill leachates and gases, *Ground Water*, 34, 827–836.
65. Hakala J.A., 2014. Use of stable isotopes to identify sources of methane in Appalachian Basin shallow groundwaters: a review, *Environ. Sci. Processes Impacts*, 16, 2080–2086.
66. Hanson P.J., Edwards N.T., Garten C.T., Andrews J.A., 2000. Separating root and soil microbial contributions to soil respiration: A review of methods

- and observations, *Biogeochemistry*, 48, 115–146.
67. Hedge U., Chang T-Ch., Yang S-S., 2003. Methane and carbon dioxide emission from Shan-Chu-Ku landfill site in northern Taiwan. *Chemosphere*, 52, 1275–1285.
 68. Hellings L., Dehairs F., Tackx M., Keppens E., Baeyens W., 1999. Origin and fate of organic carbon in the freshwater part of the Scheldt Estuary as traced by stable carbon isotope composition, *Biogeochemistry*, 47, 167–186.
 69. Hellings L., Van Den Driessche K., Baeyens W., Keppens E., Dehairs F., 2000. Origin and Fate of Dissolved Inorganic Carbon in Interstitial Waters of Two Freshwater Intertidal Areas: A Case Study of the Scheldt Estuary, Belgium. *Biogeochemistry*, Vol. 51, No. 2, 141–160.
 70. Hornibrook E.R.C., Longstaffe F.J., Fyfe W.S., 2000a. Factors influencing stable-isotope ratios in CH₄ and CO₂ within subenvironments of freshwater wetlands: implications for δ-signatures of emissions, *Isotopes in Environment. and Health Studies*, 36, 151–176.
 71. Hornibrook E.R.C., Longstaffe F.J., Fyfe W.S., 2000b. Evolution of stable carbon-isotope compositions for methane and carbon dioxide in freshwater wetlands and other anaerobic environments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1013–1027.
 72. Hossler K., Bauer J.E., 2013. Amounts, isotopic character, and ages of organic and inorganic carbon exported from rivers to ocean margins: 1. Estimates of terrestrial losses and inputs to the Middle Atlantic Bight, *Global Biogeochem. Cycles*, 27.
 73. Jędrysek M.O., 1995. Carbon isotope evidence for diurnal variations in methanogenesis in freshwater lake sediments., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 557–561.
 74. Jędrysek M.O., 2005. Depth of the water column in relation to carbon isotope ratios in methane in freshwater sediments, *Geological Quarterly*, 49, 151–164.
 75. Jędrysek M.O., Hałas S., Pieńkos T., 2014. Carbon isotopic composition of early-diagenetic methane: variations with sediments depth, *Annales UMCS, Physica*, 69, 29–52.
 76. Kanduč T., 2008. Hydrogeochemical characteristics of the River Idrijca (Slovenia) *GEOLOGIJA*, 51/1, 39–49.
 77. Kerfoot H.B., Baker J.A., Burt D.M., 2003. The use of isotopes to identify landfill gas effect on groundwater, *J. Environ. Monit.* 5, 896–901.
 78. Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen T.H., 2002. Present and Long Term Composition of MSW Landfill Leachate – A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32(4), 297–336.
 79. Kuc T., Zimnoch M., 1994. Evolution of isotopic composition and concentration of atmospheric CO₂ as result of anthropogenic influences, *Geograph. Pol.*, 62, 61–72.
 80. Kuc T., Zimnoch M., 1998. Changes of the CO₂ sources and sinks in a polluted urban area (Southeast Poland) over the last decade, derived from the carbon isotope composition, *Radiocarbon*, 40, 417–423.
 81. Kuc T., Różański K., Nęcki J.M., Zimnoch M., Korus A., 2003. Anthropogenic emission of CO₂ and CH₄ in an urban environment, *Applied Energy*, 75(3,4), 193–203.
 82. Lee E.S., Krothe N.C., 2001. A four-component mixing model for water in a karst terrain in south-central Indiana, USA. Using solute concentration and stable isotopes as tracers. *Chem. Geol.* 179, 129–143.
 83. Leng M.J. red. 2006. *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*, 10, Springer, Netherland.
 84. Li S-L., Liu C-Q., Tao F-X., Lang Y-C., Han G-L., 2005. Carbon Biogeochemistry of Ground Water, Guiyang, Southwest China, *Ground Water*, 43(4), 494–499.
 85. Lojen S., Ogrinc N., Dolenc T., 1999. Decomposition of sedimentary organic matter and methane formation in the recent of Lake Bled (Slovenia), *Chemical Geol.*, 159, 223–240.
 86. Lorah M.M., Cozzarelli I.M., Böhlke J.K., 2009. Biogeochemistry at a wetland sediment alluvial aquifer interface in a landfill leachate plume, *J. Contam. Hydrol.*, 105, 99–117.
 87. Luo Y., Zhou X., 2006. *Soil Respiration and the Environment*, Elsevier, USA
 88. Małecki J.J., 1998. Rola strefy aeracji w kształtowaniu składu chemicznego płytkich wód podziemnych wybranych środowisk hydrogeochemicznych, *Biuletyn PIG*, 381, 1–219.
 89. Manning D., 2001. Calcite precipitation in landfills: an essential product of waste stabilization, *Mineralogical Magazine*, 65(5), 603–610.
 90. Mohammadzadeh H., Clark I., Marschner M., St-Jean G., 2005. Compound Specific Isotopic Analysis (CSIA) of landfill leachate DOC components, *Chem. Geol.*, 218, 3–13.
 91. Mook W.G., Bommerson J.C., Staverman W.H., 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Lett.* 22, 169–76.
 92. Mook W.G., Tan F.C., 1991. Stable carbon isotopes in rivers and estuaries, chapter 11, IN: *Biogeochemistry of Major World Rivers*, Degens E.T., Kempe S., Richey J.E. (Eds), John Wiley and Sons, New York.

93. Mook W.G (red), 2000. Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications. vol. I. Introduction – theory, methods, review, Technical Documents in Hydrology, No. 39, Vol. I, UNESCO, Paris, 1–280.
94. Mook W.G (red), 2001. Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications. vol. II. Atmospheric Water. Technical Documents in Hydrology, No. 39, Vol. II UNESCO, Paris, 1–113.
95. Morris B.L., Darling W.G., Gooddy D.C., Litvak R.G., Neumann I., Nemaltseva E.J., Poddubnaia I., 2005. Assessing the extent of induced leakage to an urban aquifer using environmental tracers: an example from Bishkek, capital of Kyrgyzstan, Central Asia, *Hydrogeology Journal*, 14(1–2), 225–243.
96. Myrbo A., Shapley M.D., 2006. Seasonal water-column dynamics of dissolved inorganic carbon stable isotopic compositions ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) in small hardwater lakes in Minnesota and Montana, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 2699–2714.
97. Nastev M., Therrien R., Lefebvre R., Gelinat P., 2001. Gas production and migration in landfills and geological materials, *Journal of Contaminant Hydrol*, 52, 187–211.
98. Nęcki J.M., Chmura Ł., Zimnoch M., Różański K., 2013. Impact of Emissions on Atmospheric Composition at Kasprowy Wierch Based on Results of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Monitoring, *Pol. J. Environ. Stud.*, 22(4), 1119–1127.
99. Nicholson R.V., Cherry J.A., Reardon E.J., 1983. Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case study. 6. *Journal of Hydrology*, 63(1–2), 131–176.
100. North J.C., Frew R.D., Peake B.M., 2004. The use of carbon and nitrogen isotope ratios to identify landfill leachate contamination: Green Island Landfill, Dunedin, New Zealand, *Environment International*, 30(5), 631–637.
101. North J.C., Frew R.D., Van Hale R., 2006. Can stable isotopes be used to monitor landfill leachate impact on surface waters? *J. Geochem. Explor.* 88, 49–53.
102. North J.C., Frew R.D., 2008. Isotopic characterization of leachate from seven New Zealand landfills. In: *Landfill Res. Focus*. E. Lehmann, Ed. NOVA Publishing. 199–261.
103. Nozhevnikova A., Lifshitz A.B., Lebedev V.S., Zavarzin G.A., 1993. Emission of methane into the atmosphere from landfills in the former USSR. *Chemosph.* 26, 401–417.
104. Ogrinc N., Lojen S., Faganeli J., 1997. The source of dissolved inorganic carbon in pore waters of lacustrine sediment, *Water Air Soil Pollut.*, 99, 333–341.
105. Ogrinc N., Lojen S., Faganeli J., 2002. A mass balance of carbon stable isotopes in an organic-rich methane-producing lacustrine sediment (Lake Bled, Slovenia), *Global and Planetary Change*, 33, 57–72.
106. O’Leary M.H., 1988. Carbon isotopes in photosynthesis, *BioScience*, 38, 328–336.
107. Palmer S.M., Hope D., Billett M.F., Dawson J.J.C., Bryant C.L., 2001. Sources of organic and inorganic carbon in a headwater stream: Evidence from carbon isotope studies, *Biogeochemistry*, 52, 321–338.
108. Pelak A.J., Sharma S., 2015. Surface water geochemical and isotopic variations in an area of accelerating Marcellus Shale gas development, *Environmental Pollution*, 195, 91–100.
109. Pilla G., Sacchi E., Zuppi G., Braga G., Ciancetti G., 2006. Hydrochemistry and isotope geochemistry as tools for groundwater hydrodynamic investigation in multilayer aquifers: a case study from Lomellina, Po plain, South-Western Lombardy, Italy, *Hydrogeology Journal*, 14(5), 795–808.
110. Porowska D., 2015a. Determination of the origin of dissolved inorganic carbon in groundwater around a reclaimed landfill in Otwock using stable carbon isotopes. *Waste Management*, 39, 216–225.
111. Porowska D., 2015b. Możliwości wykorzystania oznaczeń izotopowych węgla do oceny zanieczyszczenia fazy gazowej środowiska przyrodniczego, *Inż. Ekol.*, 44, 68–76.
112. Porowska D., Leśniak P.M., 2008. Identyfikacja procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych poniżej torfowiska – Pożary, Kampinoski Park Narodowy, *Przeegl. Geol.*, 56(11), 982–990.
113. Poulson S.R., Ohmoto H., Ross T.P., 1995. Stable isotope geochemistry of waters and gases (CO_2 , CH_4) from the overpressured Morganza and Moore-Sams fields, Louisiana Gulf Coast, *Applied Geochemistry*, 10(4), 407–417.
114. Prinzhofer A., Battani A., 2003 Gas Isotopes Tracing: an Important Tool for Hydrocarbons Exploration, *Oil & Gas Science and Technology*, 58(2), 299–311.
115. Rachor I., Gebert J., Gröngröft A., Pfeiffer E.M., 2011. Assessment of the methane oxidation capacity of compacted soils intended for use as landfill cover materials. *Waste Manag.*, 31(5), 833–842.
116. Reddy K.R., DeLaune R.D., 2008. *Biogeochemistry of Wetlands: Science and Applications*, CRC Press, Taylor & Francis Group.
117. Rees J.F., 1980. The fate of carbon compounds in the landfill disposal of organic matter, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 30, 161–175.

118. Révész K.M., Breen K.J. Baldassare A.J., Bur-russ R.C., 2010. Carbon and hydrogen isotopic evidence for the origin of combustible gases in water-supply wells in north-central Pennsylvania: *Applied Geochemistry*, 25(12), 1845–1859.
119. Révész K.M., Breen K.J. Baldassare A.J., Bur-russ R.C., 2012. Carbon and hydrogen isotopic evidence for the origin of combustible gases in water-supply wells in north-central Pennsylvania: *Applied Geochemistry*, 27(1), 361–375.
120. Sancı R., Panarello H.O., 2015. Carbon and Hy-drogen Isotopes as Tracers of Methane Dynamic in Wetlands. *International Journal of Geosciences*, 6, 720–728.
121. Scientific Investigations Report 2007–5085 (<http://pubs.usgs.gov/sir/2007/5085/pdf/sir2007-5085.pdf>) (korzystano 7.03.2016)
122. Segers R., 1998. Methane production and meth-ane consumption: a review of processes underly-ing wetland methane fluxes, *Biogeochemistry* 41, 23–51.
123. Sharma S., Mulder M.L., Sack A., Schroeder K., Hammack R., 2014. Isotope Approach to Assess Hydrologic Connections During Marcellus Shale Drilling, *Groundwater*, 52(3), 424–433.
124. Shin W.J., Chung G.S., Lee D., Lee K.S., 2011. Dissolved inorganic carbon export from carbon-ate and silicate catchments estimated from carbon-ate chemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 15, 2551–2560.
125. Shoemaker J.K., Schrag D.P., 2010. Subsurface characterization of methane production and ox-idation from a New Hampshire wetland, *Geobiology*, 8, 234–243.
126. Singh S.K., Sarin M.M., France-Lanord C., 2005. Chemical erosion in the eastern Himalaya: Major ion composition of the Brahmaputra and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon, *Geochim. Cosmo-chim. Acta*, 69(14), 3573–3588.
127. Sracek O., Hirata R., 2002. Geochemical and stable isotopic evolution of the Guarani Aquifer System in the state of São Paulo, Brazil, *Hydro-geol. J.*, 10(6), 643–655.
128. Sundh I., Nilsson M., Grynberg G, Svensson B.H., 1994. Depth distribution of microbial production and oxidation of methane in Sphagnum dominat-ed peatlands. *Microbial Ecology*, 27, 253–265.
129. Szaran J., 2000. Wahania koncentracji i składu izotopowego w atmosferycznym CO_2 , *Przegl. Geol.*, 48(10), 941–946.
130. Szaran J., Dudziak A., Trembaczowski A., Niez-goda H., Hałas S., 2005. Diurnal variations and vertical distribution of $\delta^{13}\text{C}$, and concentration of atmospheric and soil CO_2 in a meadow site, SE Poland, *Geological Quarterly*, 49(2), 135–144.
131. Telmer K., Veizer J., 1999. Carbon fluxes, pCO_2 and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives, *Chemical Geol.*, 159, 61–86.
132. Tobias C., Böhlke J.K., 2011. Biological and geochemical controls on diel dissolved inorganic carbon cycling in a low-order agricultural stream: Implications for reach scales and beyond. *Chemical Geology*, 283, 18–30.
133. Valentine D.L., 2002. Biogeochemistry and mi-crobial ecology of anaerobic methane oxidation: a review, *Antonie van Leeuwenhoek*, 81, 271–282.
134. Van Breukelen B.M., Röling W.F.M., Groen J., Griffioen J., Van Verseveld H.W., 2003. Biogeo-chemistry and isotope geochemistry of a landfill leachate plume. *J. Contam. Hydrol.* 65, 245–268.
135. Van Breukelen B.M., Griffioen J., 2004. Biogeo-chemical processes at the fringe of a landfill leachate pollution plume: potential for dissolved organic carbon, Fe(II), Mn(II), NH_4 , and CH_4 ox-idation, *Journal of Contaminant Hydrology*, 73, 181–205.
136. Van Breukelen B.M., Griffioen J., Röling W.F.M., Van Verseveld H.W., 2004. Reactive transport modelling of biochemical processes and carbon isotope geochemistry inside in landfill leachate plume. *J. Contam. Hydrol.* 70, 249–269.
137. VanGulck J.F., Rowe R.K., Rittmann B.E., Cooke A.J., 2003. Predicting biogeochemical calcium precipitation in landfill leachate collection sys-tems, *Biodegradation*, 14(5), 331–346.
138. Vogel J.C., Grootes P.M., Mook W.G., 1970. Isotope fractionation between gaseous and dis-solved carbon dioxide. *Zeitschrift für Physik*, 230, 225–238.
139. Wachniew P., 2006. Isotopic composition of dis-solved inorganic carbon in a large polluted river: The Vistula, Poland, *Chemical Geology*, 233, 293–308.
140. Wachniew P., Róžański K., 1997. Carbon budget of a mid-latitude, groundwater-controlled lake: Isotopic evidence for the importance of dissolved inorganic carbon recycling, *Geochim. et Cosmo-chim. Acta*, vol. 61, 2453–2465.
141. Waddington J.M., Roulet N.T., Swanson R.V., 1996 – Water table control of CH_4 emission en-hancement by vascular plants in boreal peatlands. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101, 22775–22785.
142. Waldron S., Hall A.J., Fallick A.E., 1999. Enig-matic stable isotope dynamics of deep peat meth-ane – *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 13, nr 1, 93–100.
143. Walsh D.C., LaFleur R.G., Bopp R.F., 1993. Sta-ble carbon isotopes in dissolved inorganic carbon

- of landfill leachate. *Ground Water Manage.* 16, 153–167.
144. Ward R.S., Williams G.M., Hills C.C., 1996. Changes in Major and Trace Components of Landfill Gas During Subsurface Migration. *Waste Manage. and Research*, 14, 243–261.
 145. Whalen S.C., Reeburgh W.S., Sandbeck., 1990. Rapid methane oxidation in a landfill cover soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(11), 3405–3411.
 146. Whalen S.C. 2005. Biogeochemistry of methane exchange between natural wetlands and the atmosphere. *Environm. Engineering Science* 22(1), 73–92.
 147. Whiticar M.J., Faber E., Schoell M., 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation – Isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50(5), 693–709.
 148. Whiticar M.J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 161, 291–314.
 149. Wimmer B., Hrad M., Huber-Humer M., Watzinger A., Wyhlidal S., Reichenauer T.G., 2013. Stable isotope signatures for characterising the biological stability of landfilled municipal solid waste. *Waste Manage.* 33(10), 2083–2090.
 150. Witczak S., Szklarczyk T., Kmiecik E., Szczepańska J., Zuber A., Różański K., Duliński M., 2007. Hydrodynamic modelling, environmental tracers and hydrochemistry of a confined sandy aquifer (Kędzierzyn-Głubczyce Subtrough, SW Poland), *Geological Quarterly*, 51(1), 57–66.
 151. Woltemate I., Whiticar M.J., Schoell M., 1984. Carbon and hydrogen isotopic composition of bacterial methane in a shallow freshwater lake, *Limnol. Oceanogr.*, vol. 29, 985–992.
 152. Wynn J.G., Harden J.W., Fries T.L., 2006. Stable carbon isotope depth profiles and soil organic carbon dynamics in the lower Mississippi Basin, *Geoderma*, 131, 89–109.
 153. Zawadzki Z. (red.), 1999. *Gleboznawstwo, Państw. Wyd. Rol. i Leś.*, Warszawa.
 154. Zhang S., Lu X.X. Sun H., Han J. Higgitt D.L., 2009. Major ion chemistry and dissolved inorganic carbon cycling in a human-disturbed mountainous river (the Luodingjiang River) of the Zhujiang (Pearl River), China, *Science of the Tot. Environ.*, 407, 2796–2807
 155. Zhang Ch, Grossman E.L., Ammerman J.W., 1998. Factors influencing methane distribution in Texas groundwater, *Ground Water*, 36(1), 58–66.
 156. Zimnoch M., Nęcki J.M., Florkowski T., Neubert R.E.M., 2004. Diurnal variability of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric CO₂ in the urban atmosphere of Kraków, Poland, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 40(2), 129–143.