

Sources of dissolved ammonia and iron in Borovnica alluvial fan groundwater

Ugotavljanje vzrokov za pojavljanje amonija in železa v vodnem viru Borovniški vršaj

Janko URBANC¹, Janez ŠKARJA², Jasmina KOŽAR LOGAR³ & Sonja LOJEN³

¹Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana; e-mail: janko.urbanc@geo-zs.si

²Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano, Grablovičeva ulica 44, SI-1000 Ljubljana;
e-mail: janez.skarja@nlzoh.si

³Inštitut Jožef Stefan, Jamova 39, SI-1000 Ljubljana; e-mail: jasmina.logar@ijs.si, sonja.lojen@ijs.si

Prejeto / Received 6. 6. 2014; Sprejeto / Accepted 4. 7. 2014

Key words: groundwater, aquifer, Borovnica alluvial fan, ammonia, isotopes, oxygen-18, tritium
Ključne besede: podzemna voda, vodonosnik, Borovniški vršaj, amonij, izotopi, kisik-18, tritij

Abstract

The article deals with chemical and isotopic properties of Borovnica alluvial fan groundwater. Increased concentrations of ammonium and iron were detected in well VB-3 of the Borovnica alluvial fan pumping station. On the basis of analyses it was found out that increased concentrations of both elements are linked to the hydrogeological conditions in the aquifer area. In the upper part of the Borovnica alluvial fan aquifer, layers of clay prevent the access of oxygen to groundwater. This fact, together with the presence of organic matter in the aquifer, creates reduction conditions causing the mobility of iron and manganese in groundwater and the transformation of nitrogen from nitrate into ammonium form. Water from the lower aquifer contains more dissolved oxygen, and on the basis of tritium presence it can be concluded that the water is old up to 50 years. Wells VB-5 and VB-6 capture water from the lower pleistocene aquifer, while well VB-3 recharges also with water from the upper holocene aquifer.

Izvleček

Članek obravnava kemijske ter izotopske značilnosti podzemne vode Borovniškega vršaja. V vodnjaku VB-3 črpališča Borovniški vršaj so bile zaznane povišane koncentracije amonija in celokupnega železa. Na osnovi opravljenih analiz je bilo ugotovljeno, da so povišane koncentracije obeh merjenih parametrov povezane s hidrogeološkimi pogoji na območju vodonosnika. V zgornjem delu vodonosnika Borovniškega vršaja se nahajajo plasti gline, ki preprečujejo dostop kisika do podzemne vode. Zaradi tega ob prisotnosti organskih snovi v vodonosniku nastanejo redukcijski pogoji, ki povzročajo mobilnost železa in mangana v podzemni vodi ter pretvorbo dušika iz nitratne v amonijevo obliko. V spodnjem vodonosniku je v vodi več raztopljenega kisika, na osnovi vsebnosti tritija pa sklepamo, da gre za vodo starejšo od 50 let. Vodnjaka VB-5 in VB-6 zajemata vodo iz spodnjega pleistocenskega vodonosnika, medtem ko v vodnjak VB-3 doteka tudi voda iz zgornjega holocenskega vodonosnika.

Introduction

In 2012, increased concentrations of dissolved ammonia were detected in the groundwater of Borovnica alluvial fan in well VB-3 by the Institute of Public Health Ljubljana. To clarify the origin of ammonia, samples of groundwater were collected in December 2012 and in May 2013 and analysed for chemical and isotopic composition.

Study area

Borovnica alluvial fan is a fan of the Borovniščica stream at the southern edge of Ljubljansko Barje (Fig. 1).

The groundwater here occurs in three aquifers. Under the cover layer consisting of clayey silt,

an artesian gravel aquifer is located at a depth between 12 and 32 m (MENCEJ, 1989; MENCEJ & ŠETINA, 2009). Under 3–5 m thick layer of compacted brown silt and silty clay, the lower aquifer with intergranular porosity occurs at depth between 52 and 70 m. The base of the fan is a rich Mesozoic karstic – fractured dolomite and limestone aquifer.

The Borovnica alluvial fan pumping station is located on the plain north of Borovnica (Fig. 2) and consists of three wells (VB-3, VB-5 and VB-6, Mencej & Šetina, 2009) and supplies water to the wider area of Borovnica, Vrhnika and Brezovica (NAŠ ČASOPIS, 1984).

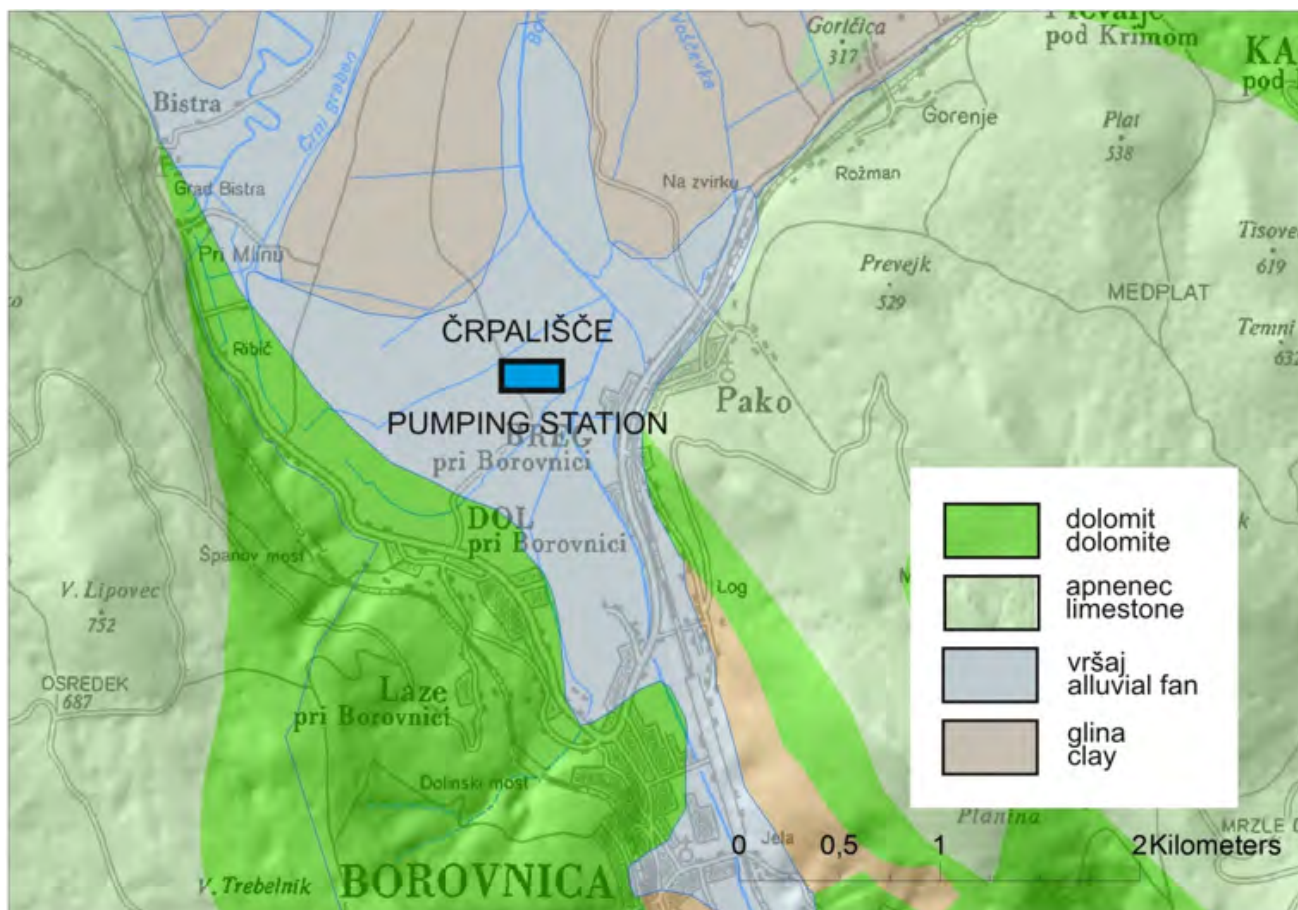


Fig. 1. Hydrogeological map of the Borovnica alluvial fan area.

Sl. 1. Hidrogeološka karta območja Borovniškega vršaja.

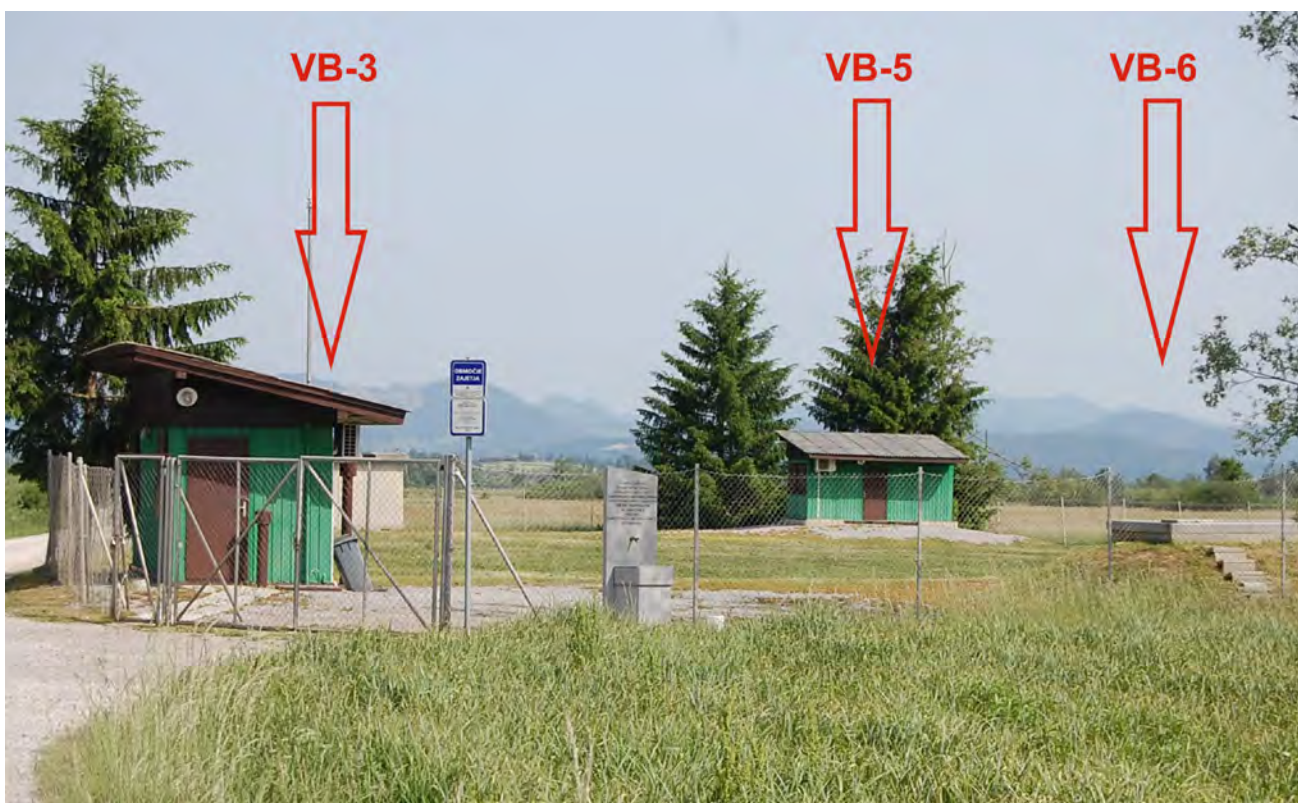


Fig. 2. Drinking water wells in the Borovniški vršaj area.

Sl. 2. Vodnjaki črpališča pitne vode na Borovniškem vršaju.

Table 1. Chemical parameters describing the carbonate system in the groundwater.

Well / date	El. conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	HCO_3^- (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Ca/Mg (molar)
VB-3					
19 Dec. 2012	615	390	70	38	1.12
22 May 2013	510	370	68	33	1.25
VB-5					
19 Dec. 2012	450	310	53	30	1.07
22 May 2013	440	310	58	30	1.17
VB-6					
19 Dec. 2012	450	310	53	30	1.07
Shallow well					
22 May 2013	530	390	66	30	1.33

The aquifer is protected by the Decree on water protection area for the aquifer of Ljubljansko barje and Ljubljana surroundings (Official Gazette of R Slovenia, 2007) and is included into the national monitoring network of groundwater in Slovenia (ARSO 2011).

Methods

Groundwater samples were taken from wells at the capture station Borovnica and from a shallow well at Borovnica alluvial fan equipped with hand-pump. Basic physico-chemical parameters were measured *in-situ* during pumping and the samples were collected right after the measured parameters (pH, ORP, electrical conductivity) had stabilised.

Chemical analyses were performed at the National Laboratory of Health, Environment and Food in Maribor. The stable isotope composition of water oxygen ($\delta^{18}\text{O}$ value) and tritium (^3H) concentrations were determined at the Jožef Stefan Institute in Ljubljana.

The oxygen isotope composition was determined by isotope ratio mass spectrometry (IsoPrime mass spectrometer with MultiflowBio equilibration unit, VG Instruments, U.K.) after the equilibration of water with CO_2 and is expressed as relative δ value in ‰, i.e. the difference in parts per mil of the isotopic ratio $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in the sample from that of the reference material (VSMOW).

The ^3H concentration was determined using electrolytic enrichment method using a Quantulus 1220 spectrometer. Results are expressed in tritium units (TU), where 1 TU represents 0.118 decompositions per second per litre of water (Bq/l). The measurement uncertainty was between 3 and 20 %, depending upon the measurement conditions, counting time and the activity of the sample; the uncertainty is smaller at higher activities.

Results and discussion

Physical-chemical analyses of groundwater

The results of chemical analyses of water reflecting the carbonate equilibrium in the groundwater are compiled in Table 1.

Compared to VB-5 and VB-6, the water from well VB-3 exhibits higher concentrations of calcium, magnesium and bicarbonate, which is also reflected in higher electrical conductivity of water from this site. This implies that the origin of water at this site could be different than at other wells analyzed.

For comparison, a groundwater sample was taken from the shallow well close to the garden houses about 500 m south of the pumping station (Fig. 3). This well captures the water from a depth of about 20 m, therefore the sample has typical characteristics of groundwater from the upper Holocene aquifer of Borovnica alluvial fan, consisting of alternating layers of clay, sand and gravel.

Considering the chemical composition of the carbonate system, the water from well VB-3 is much more similar to the water from the shallow Holocene aquifer than to that from wells VB-5 and VB-6, capturing water deeper in the Pleistocene aquifer.

The Ca/Mg molar ratio is close to 1 in all three wells, which indicates the prevalence of dolomite over limestone in the recharge area of the aquifer. These results confirm the assumption that the groundwater in the investigated aquifer originates from the southern edge of the Ljubljansko barje, where carbonate rocks prevail. Water from well VB-3 has a higher Ca/Mg ratio than the other two wells (up to 1.25), which indicates the presence of limestone in the source aquifer, similar to the groundwater from the shallower Holocene aquifer.



Fig. 3. Shallow well in the central part of the aquifer.

Sl. 3. Plitvi vodnjak ob vrtilčikih v osrednjem delu vodonosnika.

Table 2 shows the measured physico-chemical parameters in the groundwater. The redox potential (ORP) is expressed in mV versus Ag/AgCl electrode.

Table 2. pH, ORP and the concentration of dissolved oxygen in the well water

Well / date	pH	ORP (mV)	[O ₂] (mg/l)
VB-3			
19 Dec. 2012	7.37	-123	4.9
22 May 2013	7.35		3.87
VB-5			
19 Dec. 2012	7.49	112	7.47
22 May 2013	7.44		6.26
VB-6			
19 Dec. 2012	7.5	92	6.67
Shallow well			
22 May 2013	7.09		1.12

In well VB-3, reducing conditions prevail (Table 2), which is related to the low concentration of dissolved oxygen; even less oxygen was determined in the shallow groundwater from the Holocene aquifer.

Table 3 shows the concentrations of iron, manganese and ammonia in the analysed groundwater.

Table 3. Concentrations of dissolved iron, manganese and ammonia (NH₄⁺) in the well water.

Well / date	Iron (mg/l)	Manganese (µg/l)	Ammonia (mg/l)
VB-3			
19 Dec. 2012	5.7	130	1.9
22 May 2013	0.24	22	0.17
VB-5			
19 Dec. 2012	<0.1	<1	<0.013
22 May 2013	<0.1	<1	<0.013
VB-6			
19 Dec. 2012	<0.1	<1	<0.013
Shallow well			
22 May 2013	4.5	78	4.4

In well VB-3 and in the shallow well in the Holocene aquifer, the concentrations of dissolved iron, manganese and ammonia were increased compared to the wells VB-5 and VB-6, which can be explained by lower redox potential and concentration of dissolved oxygen at these sites. In reducing conditions, the solubility of redox sensitive elements, such as Fe and Mn, increases because of their transformation from the insoluble oxidised (Fe^{3+} , Mn^{4+}) ionic species into the reduced ones (Fe^{2+} and Mn^{2+}). Similar to metals, the dissolved nitrogen transforms from oxidised forms (nitrate) into more reduced N species, such as ammonia.

Interpretation of water oxygen isotope composition

The oxygen stable isotope composition ($\delta^{18}\text{O}$ value) of water generally reflects the altitude of the recharge area ("altitude effect"), and the distance from the source area of the precipitation (the ocean – "continental effect") (DANSGAARD, 1964). The continental isotope effect is rather negligible in small hydrological basins, therefore the variations in $\delta^{18}\text{O}$ values of precipitation are mostly attributed to the variations in the mean altitude of the catchment area of the water – bearing structure (MEZGA et al., 2014). The results of the isotope analyses are compiled in Table 4.

Table 4. Stable isotope composition and tritium activity concentrations of the well water.

Well / date	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ [‰]	Tritium (TU)
VB-3		
19 Dec. 2012	-8.63	5.01
22 May 2013		4.27
VB-5		
19 Dec. 2012	-8.72	1.67
22 May 2013		1.47
VB-6		
19 Dec. 2012	-8.70	1.8
Shallow well		
22 May 2013		1.36
14 Oct. 2013		2,75

The results of the $\delta^{18}\text{O}$ analyses show that the oxygen isotope composition of water is rather uniform (within the analytical uncertainty of 0.05 ‰). Therefore it can be concluded that the recharge area of all wells is the same. Slightly less negative $\delta^{18}\text{O}$ values determined at site VB-3 could point toward a somehow lower altitude

of recharge, close to the Borovniški vršaj area, however, a longer period of observation would be needed to confirm this conclusion.

The water from well VB-3 exhibits ^3H activities between 4 and 5 TU, which is very close to the activities of recent precipitation. Therefore we conclude that a considerable fraction of water at this site has an average age of up to 10 years. Lower ^3H activities at wells VB-5 and VB-6 show that the water there is much older, i.e. the retention time of water in the aquifer can be up to 50 years.

Based on specific hydrodynamic conditions in the Borovniški vršaj aquifer, two possible contamination sources of the upper Holocene aquifer with ammonia are suggested. First, the decomposition of organic substances deriving from the peat horizons trapped between the alluvial deposits consumes the dissolved oxygen in the groundwater, which reduces the redox potential and increases the solubility and mobility of iron and manganese. At the same time, nitrous compounds are released into the groundwater.

Another possible source of ammonia in the groundwater is recent anthropogenic pollution, either by infiltration of communal faecal waste or agriculture in the area of Borovnica alluvial fan. Tritium activities confirm the presence of very young water, which means that some recent precipitation can infiltrate into the aquifer in spite of the clayey-silty cover.

We assume that the main concern for the water quality in well VB-3 is the inflow of groundwater from the upper Holocene aquifer of Borovnica alluvial fan. In this well, the depth of capture is starting at 32 meters, therefore some water can be withdrawn also from the upper Holocene aquifer. The low redox potential, dissolved oxygen concentration and increased ^3H activity confirm this assumption.

To avoid the withdrawal of groundwater from the upper Holocene aquifer contaminated with iron and ammonia, the construction of a new well is suggested in order to prevent the inflow from the upper Holocene aquifer.

Conclusions

Based on the results of field and laboratory measurements of physico-chemical and hydrochemical parameters of groundwater at Borovnica alluvial fan it was found that the water from borehole VB-3 contains more dissolved carbonate than the water sampled in pumping wells VB-5 and VB-6. The Ca/Mg molar ratio indicates that the water originates from a carbonate area where dolomite strongly prevails over limestone; such rocks occur at the southern edge of Ljubljansko barje in the wider area of Rakitna and Pokojišče. The water from well VB-3 nevertheless shows a slightly higher Ca : Mg ratio,

indicating that it derives from an area where limestone is more abundant; such water could be infiltrated in the area of Borovniški vršaj aquifer.

Chemical analyses showed that the water in well VB-3 is depleted in dissolved oxygen and thus exhibits a relatively low redox potential. Such values are typical of confined aquifers containing some excessive organic matter. Impermeable clayey layers in the upper Holocene aquifer prevent the aeration of groundwater, therefore the decomposition of organic matter induces hypoxic conditions and decreasing of the redox potential in the aquifer. In such conditions, the redox sensitive elements such as iron and manganese transform into reduced ionic forms which are easily soluble and mobile; similarly, nitrogen becomes stable in the reduced form of ammonia (NH_4^+).

Considering the general geological and hydrogeological situation in the area, we assume that the probable source of ammonia is organic matter from peat horizons which occur in the cover layers between abundant layers of silty clay. However, the anthropogenic contamination of groundwater with nitrogen cannot be ruled

out as a probable source of ammonia, either by infiltration of faecal wastes or from agriculture.

Based on the isotope analyses, the water from Borovnica alluvial fan has a relatively long retention time. The ^3H activity concentrations show that in some parts of the aquifer (in wells VB-5 and VB-6), the water could be up to 50 years old. The well VB-3, however, is at least partly recharged by young water (< 10 years), which could be loaded with anthropogenic contaminants; in prevailing reducing conditions in the aquifer, nitric N (N^{5+}) transforms into ammonium form (N^{3-}).

The occurrence of ammonia in the water from pumping well VB-3 could be prevented through a new well at the same location, which should be constructed in a way which would prevent the communication between the upper and the lower aquifer of Borovniški vršaj.

Acknowledgement

This research was funded by the Slovenian Research Agency for funding within the research project L1-4280 Groundwater age determination in deep aquifers of Slovenia.

Ugotavljanje vzrokov za pojavljanje amonija in železa v vodnem viru Borovniški vršaj

Uvod

Zavod za zdravstveno varstvo Ljubljana je v letu 2012 v podzemni vodi Borovniškega vršaja zaznal povišane koncentracije amonija v vodnjaku VB-3. S tem v zvezi se je pojavilo vprašanje izvora amonija v podzemni vodi. Da bi lahko odgovorili na to vprašanje, smo v decembru 2012 ter v maju 2013 izvedli vzorčenja za kemijske ter izotopske analize podzemne vode.

Opis raziskovalnega območja

Borovniški vršaj sestavlja prodni zasip Borovniščice na južnem obrobju Ljubljanskega barja (sl. 1).

Podzemna voda se na tem območju nahaja v treh vodonosnikih. Na globini med 12 ter 32 m je zgornji prodni vodonosnik (MENCEJ, 1989; MENCEJ & ŠETINA, 2009), ki je arteški ter prekrit z glinasto-meljno krovno plastjo. Pod njim najdemo spodnji medzrnski vodonosnik. Oba vodonosnika Borovniškega vršaja med seboj loči 3–5 m debela plast zbitega rdeče rjavega melja in meljne gline. Podlago prodnemu zasipu na globini pod 50 m tvori izdaten vodonosnik v dolomitih in apnencih mezozojske starosti.

Zajetje pitne vode Borovniški vršaj se nahaja na ravnici severno od Borovnice (sl. 2). V zajetju so trije črpalni vodnjaki: VB-3, VB-5 in VB-6, ki so globoki med 58 in 64 m (MENCEJ & ŠETINA, 2009). Iz vodnjakov v Borovniškem vršaju se z vodo oskrbujejo naselja Borovnica, Vrhniko kakor tudi

številni manjši zaselki v okolici Vrhniko oziroma Borovnice (NAŠ ČASOPIS, 1984).

Vodni vir Borovniškega vršaja je zaščiten z Uredbo o vodovarstvenem območju za vodno telo vodonosnikov Ljubljanskega barja in okolice Ljubljane (Uradni list RS, 2007). Vodni vir Borovniškega vršaja je vključen tudi v opazovalno mrežo nacionalnega monitoringa kemijskega stanja podzemnih vod (ARSO, 2011).

Metode dela

Vzorci podzemne vode so bili odvzeti na vodnjakih vodovodnega zajetja Borovnica ter v plitvem vodnjaku na Borovniškem vršaju, ki je opremljen z ročno črpalko. Ob vzorčenju so bili na terenu merjeni osnovni fizikalno-kemijski parametri (temperatura, pH, redoks potencial – ORP – in vsebnost kisika). Vzorci podzemne vode so bili odvzeti, ko je na iztoku črpalk prišlo do stabilizacije fizikalno-kemijskih parametrov.

Kemijske analize podzemne vode so bile opravljene v Nacionalnem laboratoriju za zdravje, okolje in hrano v Mariboru, izotopske analize kisika (vrednost $\delta^{18}\text{O}$) ter tritija pa na Inštitutu Jožef Stefan v Ljubljani.

Izotopska sestava kisika v podzemni vodi je bila določena z masno spektrometrijo stabilnih izotopov (masni spektrometer IsoPrime z MultiflowBio ekvilibratorjem, VG Instruments,

Tabela 1. Parametri karbonatnega ravnotežja v podzemni vodi.

Vodnjak / datum	El. prevodnost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	HCO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$
VB-3					
19.12.2012	615	390	70	38	1,12
22.5.2013	510	370	68	33	1,25
VB-5					
19.12.2012	450	310	53	30	1,07
22.5.2013	440	310	58	30	1,17
VB-6					
19.12.2012	450	310	53	30	1,07
plitvi vodnjak					
22.5.2013	530	390	66	30	1,33

Velika Britanija) po uravnoveženju vode s CO_2 . Izražena je kot relativna δ vrednost v promilih (‰), t.j. kot razlika med izotopskim razmerjem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ v vzorcu in referenčnem materialu (VSMOW). Negotovost meritve znaša 0,1 ‰.

Ugotavljanje vsebnosti radioaktivnega izotopa tritija je bilo izvedeno z metodo elektrolitske obogatitve na spektrometru Quantulus 1220. Merilna negotovost se giblje med 3 in 20 %, odvisno od merskih pogojev, časa štetja in aktivnosti vzorca (pri nižjih aktivnostih je negotovost večja).

Rezultati in diskusija

Fizikalno-kemijske značilnosti podzemne vode

V tabeli 1 so zbrani izmerjeni parametri mineralizacije vode, ki odražajo značilnosti karbonatnega ravnotežja v podzemni vodi:

Iz rezultatov analiz parametrov karbonatnega ravnotežja v podzemni vodi lahko opazimo, da ima voda iz vodnjaka VB-3 nekoliko višje koncentracije Ca^{2+} , Mg^{2+} in HCO_3^- , kar se odraža tudi v večji elektroprevodnosti podzemne vode. To daje slutiti, da je izvor vode iz vrtine VB-3 nekoliko drugačen kot pri ostalih dveh vodnjakih VB-5 in VB-6. V plitvem vodnjaku so vrednosti za Ca^{2+} , Mg^{2+} in HCO_3^- primerljive z VB-3.

Za primerjavo smo 22. maja 2013 odvzeli vzorec podzemne vode tudi iz malega vodnjaka z ročno črpalko, ki se nahaja ob hišicah z vrtilčki približno 500 m južno od vodarne (sl. 3). Plitvi vodnjak zajema vodo na globini do približno

20 m, zato je vzorec vode iz vodnjaka značilen za podzemno vodo zgornjega holocenskega vodonosnika Borovniškega vršaja. V zgornjem holocenskem vodonosniku se menjavajo glinaste plasti ter plasti peska in prod, v katerih se nahaja podzemna voda.

Tabela 1 kaže, da je glede na parametre karbonatnega ravnotežja voda iz vrtine VB-3 bolj podobna vodi iz holocenskega vodonosnika kot vodi iz vodnjakov VB-5 in VB-6, ki zajemata vodo v globljem pleistocenskem vodonosniku.

Molarno razmerje med kalcijem in magnezijem je v vseh treh vodnjakih približno 1, kar kaže na prevladovanje dolomita v zaledju vodonosnika. Takšni rezultati potrjujejo, da v vodonosnik Borovniškega vršaja doteka podzemna voda z južnega obrobja Ljubljanskega barja, kjer prevladujejo karbonatne kamnine, dolomiti in apnenici. Rezultati meritev tudi kažejo, da ima voda iz vodnjaka VB-3 malenkost višje razmerje $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ (do 1,25), torej nekoliko večji delež kalcijeve komponente, ki izhaja iz apnencev. Enake ugotovitve veljajo tudi za vodo iz plitvega vodnjaka v holocenskem vodonosniku.

V naslednji tabeli so zbrani podatki meritev pH, ORP ter vsebnosti kisika v podzemni vodi. Oksidacijsko-redukcijski potencial (ORP) je izražen v mV glede na Ag/AgCl elektrodo.

Zbrani rezultati v tabeli 2 kažejo, da imamo v vodnjaku VB-3 izrazite redukcijske pogoje (parameter ORP je negativen) ter manjšo vsebnost raztopljenega kisika v podzemni vodi. Izrazito znižana količina kisika je bila izmerjena tudi v podzemni vodi iz plitvega vodnjaka v holocenskem vodonosniku.

Tabela 2. pH, ORP in vsebnosti kisika v podzemni vodi.

Vodnjak / datum	pH	ORP (mV)	Kisik (mg/l)
VB-3			
19.12.2012	7,37	-123	4,9
22.5.2013	7,35		3,87
VB-5			
19.12.2012	7,49	112	7,47
22.5.2013	7,44		6,26
VB-6			
19.12.2012	7,5	92	6,67
plitvi vodnjak			
22.5.2013	7,09		1,12

Tabela 3. Koncentracije celokupnega železa in mangana ter amonija (NH_4^+) v podzemni vodi.

Vodnjak / datum	Železo (mg/l)	Mangan ($\mu\text{g/l}$)	Amonij (mg/l)
VB-3			
19.12.2012	5,7	130	1,9
22.5.2013	0,24	22	0,17
VB-5			
19.12.2012	<0,1	<1	<0,013
22.5.2013	<0,1	<1	<0,013
VB-6			
19.12.2012	<0,1	<1	<0,013
plitvi vodnjak			
22.5.2013	4,5	78	4,4

Tabela 4. Izotopska sestava kisika in vsebnost tritija v podzemni vodi.

Vodnjak / datum	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ [‰]	Tritij (TU)
VB-3		
19.12.2012	-8,63	5,01
22.5.2013		4,27
VB-5		
19.12.2012	-8,72	1,67
22.5.2013		1,47
VB-6		
19.12.2012	-8,70	1,8
plitvi vodnjak		
22.5.2013		1,36
14.10.2013		2,75

V tabeli 3 so zbrani rezultati meritev koncentracij celokupnega železa in mangana ter amonija v podzemni vodi vodnjakov Borovniškega vršaja.

Tabela 3 kaže, da so v vodnjaku VB-3 ter tudi v plitvem vodnjaku v holocenskem vodonosniku povišane koncentracije železa, mangana ter amonija. V redukcijskih pogojih preide železo v reducirano obliko, ki je mobilna, zaradi česar pride do povišanih koncentracij železa v podzemni vodi. Podobne značilnosti opazamo tudi pri manganu. Redukcijsko okolje povzroči tudi spremembo kemijske oblike vezave dušika, ki preide iz nitratne v amonijsko.

Izotopska sestava podzemne vode

Izotopska sestava kisika v vodi ($\delta^{18}\text{O}$ vrednost) v glavnem odraža nadmorsko višino terena, nad katerim je potekala kondenzacija padavin (višinski izotopski efekt) ter oddaljenost od oceana, ki je poglobitveni vir atmosferske vlage (celinski izotopski efekt, DANSGAARD, 1964). V manjših hidroloških bazenih je celinski izotopski efekt praktično zanemarljiv, tako da izotopsko sestavo kisika v vodi interpretiramo v prvi vrsti kot funkcijo nadmorske višine območja napajanja določene vodonosne strukture (MEZGA in sod., 2014). Rezultati izotopskih analiz kisika in tritija v podzemni vodi so zbrani v tabeli 4.

Rezultati izotopskih analiz kisika v tabeli kažejo, da je izotopska sestava kisika v podzemnih vodah iz vseh treh vodnjakov podobna. Iz tega bi lahko sklepali, da je tudi padavinsko zaledje vseh treh vodnjakov dokaj podobno, oziroma da imamo po vsej verjetnosti opraviti celo z istim padavinskim zaledjem vodonosnika. Malenkost bolj pozitivne $\delta^{18}\text{O}$ vrednosti vodnjaka VB-3 bi lahko nakazovale tudi malenkost večji delež nižinskega napajanja z območja samega Borovniškega vršaja. Za potrditev takšne domneve bi seveda potrebovali daljši časovni niz opazovanj.

Voda iz vodnjaka VB-3 vsebuje med 4 in 5 TU tritija, kar je isti velikostni red vsebnosti tritija kot v sedanjih padavinah. Iz tega lahko sklepamo, da ima v vodi pomemben delež komponenta recentne vode, stara do največ 10 let.

Znižane aktivnosti tritija v vodnjakih VB-5 in VB-6 kažejo, da gre v vodonosniku Borovniškega vršaja za starejšo podzemno vodo, katere zadrževalni čas v vodonosniku lahko znaša do okoli 50 let.

Na osnovi prikazanih specifičnih hidrodinamskih razmer v vodonosniku Borovniškega vršaja bi lahko sklepali o dveh možnih virih onesnaženja podzemne vode zgornjega holocenskega vodonosnika z amonijem. Prvi možni vzrok so lahko organske komponente v plasteh šote, ki je ujeta v vodonosne horizonte zgornjega holocenskega vodonosnika Borovniškega vršaja. Zaradi razgradnje organskih snovi, ki vsebujejo

dušik, se zniža vsebnost kisika v vodi, s tem pa nastajajo redukcijski pogoji, ki poleg povišane vsebnosti amonija povzročajo mobilnost železa ter mangana v vodonosniku zaradi prehoda slabo topnih oksidiranih ionskih oblik (Fe^{3+} , Mn^{4+}) v dobro topne reducirane (Fe^{2+} , Mn^{2+}).

Drugi možni vir amonijskega dušika v podzemni vodi pa bi bilo lahko sedanje antropogeno onesnaženje, bodisi zaradi infiltracije urbanih fekalnih odplak ali zaradi kmetijske dejavnosti na območju vodonosnika Borovniškega vršaja. Analize tritija potrjujejo dotekanje mlajših vod v vodonosnik, kar pomeni, da določen delež recentnih vod lahko prispe v zgornji holocenski vodonosnik kljub glinasto-meljnemu pokrovu.

Ocenjujemo, da je osnovni problem kakovosti vode v vodnjaku VB-3 dotekanje podzemne vode iz zgornjega holocenskega vodonosnika Borovniškega vršaja. V vodnjaku VB-3 se njegov zajemni del pričinja na globini 32 m, tako da lahko priteguje podzemno vodo tudi iz zgornjega holocenskega vodonosnika. Da se to dejansko dogaja, pričajo rezultati meritev oksidacijsko – redukcijskega potenciala vode, meritev količine raztopljenega kisika v podzemni vodi kakor tudi povišane aktivnosti tritija v vodi iz vodnjaka VB-3, kjer so slednje posledica dotekanja mlajših vod v zgornji holocenski vodonosnik.

Zaradi navedenih dejstev predlagamo, da se na lokaciji vodnjaka VB-3 izdelava nova črpalna vrtina, katere zajemni del bo izveden tako, da ne bo možnosti dotekanja vode iz zgornjega holocenskega vodonosnika, ki je obremenjena z amonijem in železom. Na ta način bo možno črpati neoporečno pitno vodo za oskrbo prebivalcev.

Zaključki

S terenskimi ter laboratorijskimi meritvami fizikalno - kemijskih parametrov podzemne vode Borovniškega vršaja je bilo ugotovljeno, da ima voda iz vodnjaka VB-3 v primerjavi z ostalima črpalnima vodnjakoma malenkost večjo vsebnost raztopljenih karbonatnih ionov. Iz podatkov o molarnem razmerju kalcija glede na magnezij sklepamo, da opazovane vode izhajajo iz napajalnih območij z dolomitnimi kamninami, ki se pojavljajo na južnem obrobju Ljubljanskega barja na širšem območju Rakitne ter Pokojišča. Kljub temu pa opazamo, da ima voda iz vodnjaka VB-3 malenkost večji delež komponente, ki izhaja iz apnencev, kar bi lahko pomenilo nekoliko večji delež komponente podzemne vode, ki se infiltrira na območju vodonosnika Iškega vršaja.

Opravljen kemijske analize tudi kažejo, da gre v primeru vodnjaka VB-3 za vodo z nizko vrednostjo oksidacijsko-redukcijskega potenciala ter nižjimi vsebnostmi raztopljenega kisika v vodi. Takšen tip vode je značilen za zaprte vodonosnike, v katerih je prisoten prebitek organske snovi.

Neprepustne glinaste plasti v zgornjem holocenskem vodonosniku preprečujejo dostop kisika do podzemne vode. Z razpadom organskih snovi se v podzemni vodi porabi razpoložljiv kisik, ki so ugodni za nastanek redukcijskih pogojev. Železo in mangan v redukcijskih pogojih postaneta mobilna, kar se odraža v povišanih koncentracijah obeh ionov v podzemni vodi. V redukcijskih pogojih se tudi nitratni dušik reducira v amoniakalni ion.

Na osnovi opisanih geoloških in hidrogeoloških pogojev domnevamo, da so lahko vir amonija organske snovi v šoti, ki se nahaja skupaj z meljno glino v pokrovu vodonosnika. Seveda pa ne moremo izključiti tudi možnosti sedanjega antropogenega onesnaženja podzemne vode v zgornjem holocenskem vodonosniku, bodisi zaradi ponikanja fekalnih odplak ali onesnaženja podzemne vode iz kmetijske dejavnosti.

Na osnovi rezultatov izotopskih analiz ugotavljamo, da gre v primeru Borovniškega vršaja za podzemno vodo z relativno dolgim zadrževalnim časom. Iz aktivnosti tritija v podzemni vodi ocenjujemo, da gre na določenih območjih vodonosnika za vode, ki stare do 50 let. Takšno podzemno vodo najdemo v vodnjakih VB-5 in VB-6.

V vodi iz vodnjaka VB-3 smo zaznali višjo vsebnost tritija, kar kaže, da v vodonosnik doteka tudi mlajša voda starosti do 10 let, ki je lahko obremenjena tudi z antropogenimi onesnaževali.

Ocenjujemo, da bi bilo pojavljanje amonija v izčrpani pitni vodi možno preprečiti z izgradnjo nadomestnega vodnjaka na lokaciji vodnjaka VB-3, ki pa bi bil za razliko od obstoječega vodnjaka tehnično izveden na način, ki bi onemogočal komunikacijo med zgornjim ter spodnjim vodonosnikom Borovniškega vršaja.

Zahvala

Zahvaljujemo se Javni agenciji Republike Slovenije za raziskovalno dejavnost, ki je financirala izvedbo raziskave v okviru projekta L14280 Datacija podzemnih vod v globokih vodonosnikih Slovenije.

References

- DANSGAARD, W. 1964: Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16: 436–468.
- GACIN, M. & MIHORKO, P. 2011: Poročilo o kakovosti podzemne vode v Sloveniji v letu 2010. Agencija Republike Slovenije za okolje, Ljubljana.
- MENCEJ, Z. 1989: Prodni zasipi pod jezerskimi sedimenti Ljubljanskega barja. *Geologija* 31/32 (1988/1989): 517–553.
- MENCEJ, Z. & ŠETINA, A. 2009: Hidrogeološko poročilo za vodnjake vodarne »Borovniški vršaj«. Poročilo Hydroconsulting, arh.št. VI-2/09, Dragomer.

MEZGA, K., URBANC, J. & ČERAR, S. 2014: The isotope altitude effect reflected in groundwater: a case study from Slovenia. *Isotopes in environmental and health studies*, 50, 33–51, doi:10.1080/10256016.2013.826213.

NAŠ ČASOPIS, 1984: Poročilo o poizkusnem obratovanju vodovoda Borovniški vršaj. Naš časopis marec 1984, Vrhnika.

URADNI LIST RS 115/2007: Uredba o vodovarstvenem območju za vodno telo vodonosnikov Ljubljanskega barja in okolice Ljubljane = Official Gazette 115/2007: Decree on water protection area for the aquifer of Ljubljansko barje and Ljubljana surroundings.