

Jan Macuda*

BADANIE ZMIAN CHEMIZMU WÓD PODZIEMNYCH W REJONIE SKŁADOWISKA ODPADÓW PRZEMYSŁOWYCH**

1. WSTĘP

Przemysł chemiczny wywiera bardzo silny i różnorodny wpływ na środowisko naturalne zarówno w terenach doń bezpośrednio przylegających, jak i odległych. Jednym z istotniejszych sposobów jego negatywnego oddziaływania jest składowanie odpadów chemicznych powstających w różnych procesach technologicznych. Dotyczy to głównie odpadów powstających przy produkcji nawozów azotowych i tworzyw sztucznych, które zawierają znaczne ilości wymywalnych składników zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Składowane odpady, zwłaszcza w źle uszczelnionych składowiskach lub z uszkodzonymi systemami uszczelniającymi, są zatem istotnym źródłem skażenia wód podziemnych i powierzchniowych.

Na podstawie analiz składu chemicznego odpadów zdeponowanych w analizowanym składowisku i odcieków wytypowano wskaźniki ewentualnego skażenia wód podziemnych [1, 3]. Ocieki infiltrujące do wód podziemnych zawierają znaczne ilości azotanów, chlorków, siarczanów oraz związków arsenu, rtęci, chromu, miedzi, cynku, magnezu, żelaza, wapnia i związków organicznych.

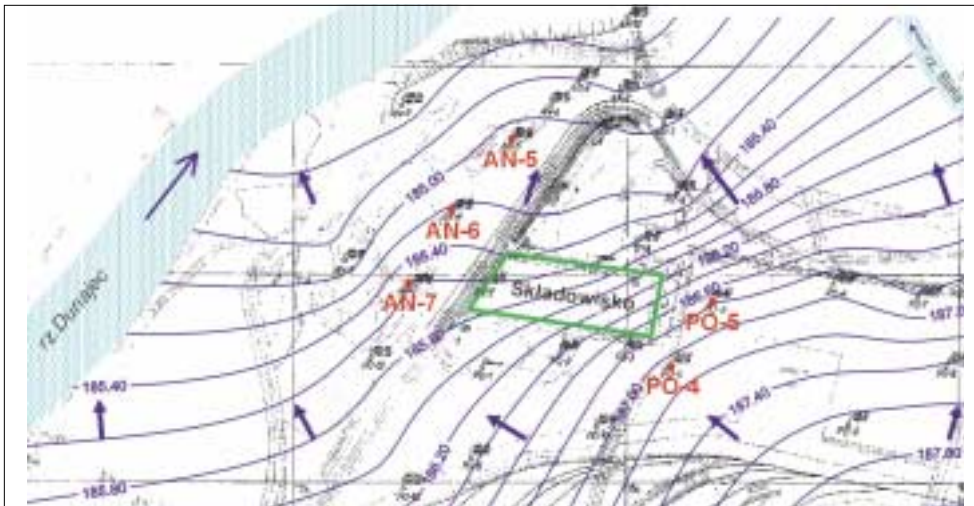
2. LOKALIZACJA I CHARAKTERYSTYKA SKŁADOWISKA

Analizowane składowisko odpadów chemicznych jest zlokalizowane w widłach dwóch rzek (rys. 1). Ma to zasadnicze znaczenie pod względem hydrogeologicznym, ponieważ obszar ten w normalnych warunkach jest drenowany przez obie rzeki, a w przypadku wystąpienia w nich wysokich stanów jest on przez nie nawadniany.

Składowisko odpadów zostało wykonane jako zbiornik z dnem plastyczno-sztynnym i ziemnymi skarpami uszczelnionymi od wewnątrz nieprzepuszczalnymi warstwami izolacyjnymi.

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca wykonana w ramach badań statutowych



Rys. 1. Lokalizacja składowiska odpadów chemicznych wraz z zaznaczonymi kierunkami przepływu wód podziemnych. Skala 1 : 5000. AN, PO – otwory obserwacyjne

Warstwę konstrukcyjną dna składowiska stanowi zbrojony beton o grubości 0,20 m na którym położona jest warstwa glinobetonu (0,20 m), będąca jego właściwym uszczelnieniem. Dodatkową warstwą uszczelniającą jest warstwa lanego asfaltu o grubości 0,04 m, która ma równocześnie zabezpieczać niżej leżące warstwy przed ich rozmywaniem [2, 3]. Uszczelnienie skarp składowiska przed infiltracją odcieków także wykonane zostało z glino-betonowej warstwy uszczelniającej i warstwy lanego lepiku.

W wyniku uszkodzeń powłok uszczelniających przez sprzęt stosowany w trakcie deponowania odpadów oraz wskutek starzenia się asfaltu i korozji kamienia cementowego występuje infiltracja odcieków do wód podziemnych. Ze względu na zawarty w nich duży ładunek zanieczyszczeń, składowisko jest głównym źródłem skażenia wód podziemnych w tym rejonie.

3. WARUNKI GEOLOGICZNE I HYDROGEOLOGICZNE

W bezpośrednim otoczeniu składowiska odpadów podłoże budują twory trzeciorzędowe i czwartorzędowe. Twory trzeciorzędowe tworzy kompleks mioceńskich utworów morskich, które wykształcone są w postaci marglistych ilów i łupków. Bezpośrednio na tych utworach zalegają twory czwartorzędowe wykształcone w postaci klastycznych utworów rzecznych. W części spągowej występują zaglinione żwiry z otoczkami, które ku górze przechodzą w pospółki, a następnie w gliny i mulki. Miąższość tych utworów wynosi od 3 do 10 m.

Zwierciadło wody w utworach czwartorzędowych występuje przeciętnie na głębokości ok. 3÷5 m p.p.t. i ma charakter swobodny. Przy niskich i średnich stanach wody w rzekach mają one charakter drenujący (rys. 1). Współczynniki filtracji utworów wodonośnych wahają się w bardzo szerokich granicach od $2,32 \times 10^{-3}$ m/s do $1,74 \cdot 10^{-5}$ m/s, a spadki hydrauliczne zwierciadła wód podziemnych wynoszą w granicach 0,002÷0,003 [3]. Powoduje to znaczną prędkość przepływu wód podziemnych w rejonie analizowanego składowiska.

4. CHARAKTERYSTYKA JAKOŚCIOWA I ILOŚCIOWA SKŁADOWANYCH ODPADÓW

Składowisko odpadów jest eksploatowane od 1966 r. i do chwili obecnej zdeponowano w nim około 46 tys. m³ odpadów o wysokim stopniu toksyczności. W pierwszym okresie jego eksploatacji składowano m.in. odpady pochodzące z oczyszczalni ścieków cyjankowych, ścieki z neutralizatora zawierające azotan amonowy, emulsje olejowe, odpady formaliny, ług miedziowy i ścieki arsenowe. W latach 80. dodatkowo zaczęto składować odpady zawierające rtęć, fluorki, siarczany, fenol, środki ochrony roślin i ścieki pogalwaniczne. Na składowisko trafiały również różnego rodzaju odpady chemiczne powstające w trakcie katastrof drogowych i kolejowych.

W celu wytypowania składników, które potencjalnie mogłyby przechodzić do wód podziemnych w przypadku uszkodzenia warstw uszczelniających składowiska, przeanalizowano wyniki badań zamieszczonych w pracach [1, 3, 5].

Zakres wykonanych badań laboratoryjnych obejmował analizy wód nadosadowych odłanych z próbnika oraz eluatów z pobranych próbek odpadów. Badania eluatów prowadzono wg procedury zawartej w normie PN-90B-06714/31. Oznaczenia metali w badanych próbkach zostały wykonane metodą absorpcji atomowej AAS, a składniki niemetaliczne oznaczono metodami stosowanymi w analityce ścieków. Otrzymane wyniki badań laboratoryjnych wód nadosadowych przedstawiono w tabeli 1, a eluatów wodnych w tabeli 2.

Tabela 1

Zestawienie wyników analiz chemicznych wód nadosadowych

Oznaczenie	Jednostka	Miejsce poboru próby na składowisku		
		Część wschodnia	Środek	Część zachodnia
pH	–	7,83	7,62	7,71
Subst. rozp.	mg/dm ³	2982	2979	2656
Ca	mg/dm ³	168,12	523,31	257,71
Na	mg/dm ³	17,56	24,22	68,36
K	mg/dm ³	59,62	53,29	82,67
Fe	mg/dm ³	16,54	81,44	49,13
Zn	mg/dm ³	49,82	58,33	68,57
Cu	mg/dm ³	18,28	47,61	45,68
Pb	mg/dm ³	0,09	0,08	0,07
Cd	mg/dm ³	0,06	0,07	0,06
Cr	mg/dm ³	0,008	0,008	0,006
As	mg/dm ³	0,09	0,08	1,17
Ni	mg/dm ³	0,07	0,05	0,07
Hg	mg/dm ³	0,009	0,008	0,008
Al	mg/dm ³	138	257	423
ChZT	mg O ₂ /dm ³	1162,11	1026,13	1395,49
SO ₄ ²⁻	mg/dm ³	2396	2677	3014

Tabela 2

Zestawienie wyników analiz chemicznych eluatów z pobranych prób odpadów

Oznaczenie	Jednostka	Miejsce poboru próby na składowisku		
		Część wschodnia	Środek	Część zachodnia
pH	–	7,82	7,18	7,22
Subst. rozp.	mg/dm ³	2653	2812	2749
Ca	mg/dm ³	117,14	113,42	211,88
Na	mg/dm ³	18,14	61,29	62,31
K	mg/dm ³	45,46	84,33	96,41
Fe	mg/dm ³	12,17	9,53	14,27
Zn	mg/dm ³	39,55	46,73	65,34
Cu	mg/dm ³	18,01	21,53	24,64
Pb	mg/dm ³	0,09	0,07	0,07
Cd	mg/dm ³	0,06	0,06	0,07
Cr	mg/dm ³	0,005	0,009	0,009
As	mg/dm ³	0,08	0,09	0,07
Ni	mg/dm ³	0,05	0,05	0,08
Hg	mg/dm ³	0,007	0,006	0,006
Al	mg/dm ³	0,05	0,06	0,06
ChZT	mg O ₂ /dm ³	267,7	414,3	383,4
SO ₄ ²⁻	mg/dm ³	1026	1169	1248
N-NO ₃ ⁻	mg/dm ³	16,23	19,56	21,83

Głównymi składnikami wymywanymi z badanych próbek odpadów są jony Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ oraz fenole, N-NO₃⁻ i SO₄²⁻. Znajdują się również w nich rozpuszczalne w wodzie związki organiczne, o czym świadczy wysoki wskaźnik ChZT.

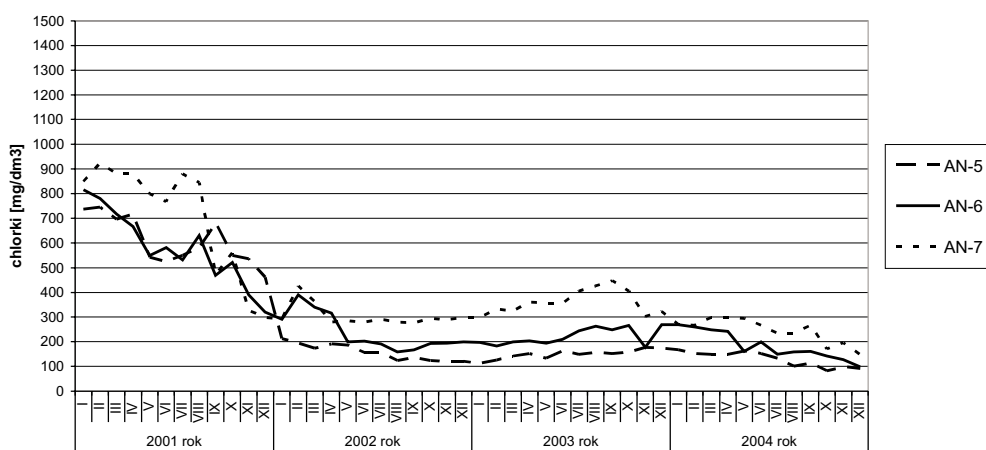
5. BADANIA WÓD PODZIEMNYCH W REJONIE SKŁADOWISKA ODPADÓW

Do oceny jakości wód podziemnych w rejonie składowiska odpadów chemicznych wybrano 5 otworów obserwacyjnych (rys. 1). Dwa otwory obserwacyjne (PO-4 i PO-5) zlokalizowane zostały od strony napływu wód podziemnych w rejon składowiska, a pozostałe trzy (AN-5, AN-6 i AN-7) na kierunku odpływu wód z analizowanego rejonu. W tabeli 3 przedstawiono wyniki badań prób wody pobranych z w/w otworów w listopadzie 2004 r., a na rysunkach 2 i 3 ukazano graficznie zmiany koncentracji jonów Cl⁻ i fenolu w latach 2001–2004.

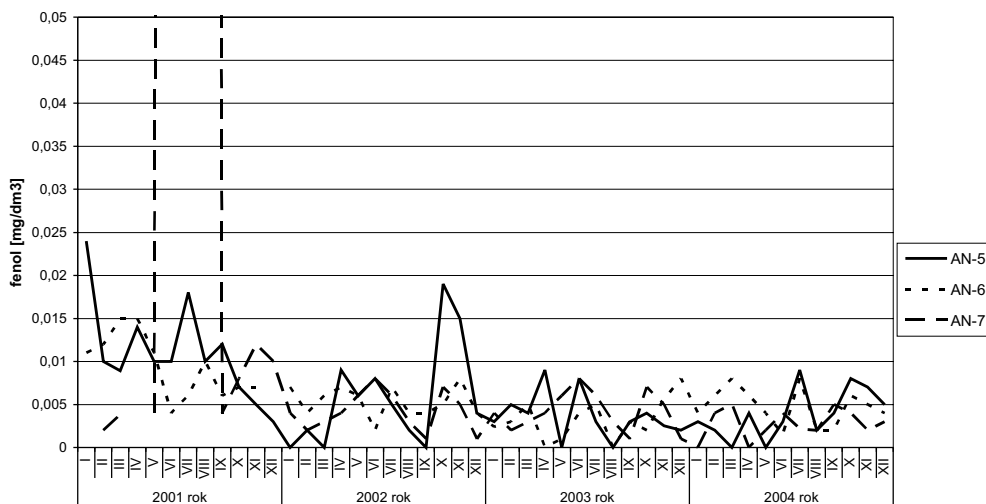
Tabela 3

Zestawienie wyników badań prób wody pobranych z otworów obserwacyjnych w rejonie składowiska odpadów

Oznaczenie	Jednostka	Otwory obserwacyjne				
		PO-4	PO-5	AN-5	AN-6	AN-7
pH	–	7,1	7,3	7,2	7,2	7,3
Cl	mg/dm ³	37,1	32,5	432,6	336,2	274,7
Na	mg/dm ³	41,8	40,6	101,3	84,6	139,2
K	mg/dm ³	2,88	1,55	3,79	4,86	4,17
Fe	mg/dm ³	0,097	0,064	0,098	0,322	0,293
Zn	mg/dm ³	0,284	0,313	0,937	1,239	1,683
Cu	mg/dm ³	< 0,005	0,007	0,015	0,019	0,022
Pb	mg/dm ³	< 0,005	< 0,005	0,012	0,015	0,011
Cd	mg/dm ³	< 0,005	< 0,005	0,006	0,009	0,014
Cr	mg/dm ³	< 0,005	0,005	0,007	0,007	0,013
As	mg/dm ³	< 0,005	< 0,005	0,008	0,007	0,018
Ni	mg/dm ³	< 0,005	< 0,005	0,014	0,012	0,015
Hg	mg/dm ³	< 0,005	0,006	0,007	0,016	0,012
ChZT	mg O ₂ /dm ³	2,9	3,6	61,8	139,2	164,9
Fenol	mg/dm ³	0,0	0,0	0,008	0,012	0,017
SO ₄ ²⁻	mg/dm ³	63	82	173	184	235
N-NO ₃	mg/dm ³	0,20	0,24	2,39	2,64	3,21



Rys. 2. Wykres zmian koncentracji chlorków w wodach odpływających z rejonu składowiska w latach 2001–2004



Rys. 3. Wykres zmian koncentracji fenolu w wodach odpływających z rejonu składowiska w latach 2002–2004

Na podstawie analizy wyników przedstawionych w tabeli 3 można stwierdzić, że istnieje istotny wpływ składowiska odpadów chemicznych na wody podziemne. Koncentracje chlorków, siarczanów, azotu azotanowego, fenolu oraz wartości wskaźnika ChZT są wyższe w wodach podziemnych odpływających z terenu składowiska w porównaniu ze składem wód napływających w jego rejon. Na szczególną uwagę zasługuje koncentracja związków azotu w wodach podziemnych [4, 6]. Ich podwyższonym koncentracjom towarzyszy zwiększone zapotrzebowanie na tlen, co odzwierciedlają wyższe wartości ChZT.

Z przedstawionych graficznie na rysunkach 2 i 3 zmianach stężenia jonów Cl^- i fenolu w wodach podziemnych odpływających z rejonu składowiska wynika, że w okresie od 2001 do 2004 r. następował powolny spadek ich koncentracji.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie oceny zmian jakości wód podziemnych odpływających z rejonu składowiska można jednoznacznie stwierdzić jego negatywny wpływ na wody podziemne. Głównymi składnikami degradującymi wody podziemne są jony Cl^- , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} oraz SO_4^{2-} , N-NO_3^- i fenolu, o czym świadczy wysoki wskaźnik ChZT.

Analizując stężenia głównie chlorków i fenolu w wodach podziemnych odpływających z rejonu składowiska w latach 2001–2004, zauważa się stopniową poprawę jakości wód.

Na ograniczenie negatywnego oddziaływania składowiska na wody podziemne mają także wpływ podejmowane w tym okresie działania organizacyjne, związane z okresowym spompowywaniem wód nadosadowych do oczyszczalni ścieków.

W celu wyeliminowania dalszej degradacji wód podziemnych odciekami z analizowanego składowiska odpadów należy doprowadzić do jego zamknięcia i wykonania prac rekultywacyjnych. Prace te powinny obejmować przede wszystkim szczelne odizolowanie odpadów od wód opadowych za pomocą geomembrany i ich odprowadzenie warstwą drenażową na zewnątrz składowiska.

LITERATURA

- [1] Macuda J.: *Monitoring wód podziemnych wokół składowisk odpadów toksycznych „AN” Zakładów Azotowych S.A. w Tarnowie*. Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz, t. 18/1, 2001
- [2] Macuda J.: *Ocena toksyczności odpadów chemicznych składowanych na składowisku „AN II” i możliwości wystąpienia skażenia wód podziemnych*. Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz, t. 19/1, 2002
- [3] Macuda J., Kaczor B., Skiba J.: *Sprawozdanie z badań jakości wód podziemnych w rejonie zbiorników odpadów „AN” Zakładów Azotowych S.A. w Tarnowie*. Tarnów, Hydrodol 1998
- [4] Macioszczyk A., Dobrzyński D.: *Hydrogeochemia*. Warszawa, Wyd. PWN 2002
- [5] Sacha L.: *Badanie jakości wód podziemnych w rejonie zbiorników AN Zakładów Azotowych w Tarnowie Mościcach za rok 2004*. Tarnów, PH „HYDRODOL” 2005
- [6] Witczak S., Adamczyk A.: *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania, tom I*. Warszawa, BMS 1994