

Jan Macuda*

OCENA ZMIAN CHEMIZMU WÓD PODZIEMNYCH W REJONIE SKŁADOWISKA ODPADÓW CHEMICZNYCH**

1. WSTĘP

W przemyśle chemicznym wytwarzana jest bardzo szeroka gama różnego rodzaju substancji i produktów. W trakcie ich produkcji powstaje wiele odpadów, które charakteryzują się dużą toksycznością, zwłaszcza dla środowiska gruntowo-wodnego. Aktualnie, w wielu zakładach chemicznych w Polsce, takie odpady są składowane w odpowiednio wykonanych i uszczelnionych geomembranami składowiskach. Jednak starsze składowiska nie mają tego rodzaju zabezpieczeń. Wykonane są najczęściej jako szczelne zbiorniki, w których na betonowym dnie zbrojonym stalą i skarpach wykonanych z gruntu położona jest plastyczno-sztuczna warstwa glinobetonowa, pokryta od góry zabezpieczającą warstwą z lanego asfaltu. Materiały użyte do budowy nie gwarantują jednak pełnej szczelności takiego składowiska, zwłaszcza w dłuższym przedziale czasu i umożliwiają infiltrację odcieków do wód podziemnych.

Powstanie nieszczelności w powłokach zabezpieczających następuje najczęściej w wyniku:

- odkształceń konstrukcji z powodu nierównomiernego osiadania gruntu,
- korozji stali zbrojeniowej na łączeniu płyt betonowych w dnie i na skarpach składowiska,
- uszkodzenia asfaltowej powłoki przy deponowaniu odpadów oraz wskutek starzenia się asfaltu w różnych warunkach temperaturowych,
- nadmiernej korozji betonu, spowodowanej agresywnymi odciekami.

Infiltrujące odcieki przez nieszczelne powłoki składowiska przedostają się do wód podziemnych powodując ich degradację. Dla kontroli szczelności takich składowisk i oce-

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca wykonana w ramach badań statutowych

ny negatywnego wpływu na środowisko należy prowadzić wokół nich monitoring wód podziemnych. Składniki wód przewidziane do badań monitoringowych powinny być wytypowane na podstawie analizy składu chemicznego odpadów i ich odcieków [1, 4].

2. CHARAKTERYSTYKA SKŁADOWISKA

Analizowane składowisko odpadów chemicznych zostało zrealizowane w roku 1966, w widłach dwóch rzek: Dunajca i Białej Tarnowskiej. Od strony zachodniej i północnej sąsiaduje z wałem przeciwpowodziowym Dunajca przepływającego w odległości około 300 m, od strony wschodniej z terenami upraw rolnych, a od południowej z obiektami ujęcia wody pitnej dla Tarnowa. Lokalizacja składowiska ma istotne znaczenie pod względem hydrogeologicznym, ponieważ obszar ten w normalnych warunkach jest drenowany przez obie rzeki, a w przypadku wystąpienia w nich wysokich stanów, może być przez nie nawadniany [1, 3].

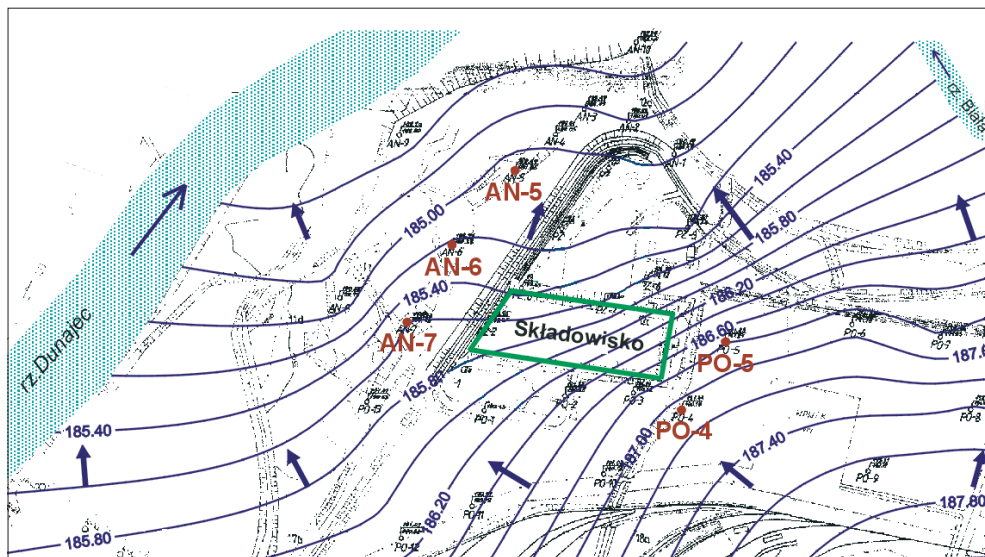
Od momentu rozpoczęcia eksploatacji składowiska zdeponowano w nim około 46 tys. różnych odpadów. Składowano w nim głównie odpady powstające w pobliskich zakładach azotowych oraz przy wystąpieniu różnego rodzaju katastrof drogowych i kolejowych, w trakcie których przedostawały się do środowiska przewożone toksyczne substancje chemiczne.

W składowisku znajdują się odpady zawierające, m.in.: NH_4NO_3 , sól hartowniczą, formalinę, ług miedziowy, wodę amoniakalną, emulsje olejowe, arsen, miedź, cyjanki, fluorki, siarczany, cynk, żelazo oraz pochodzące od dostawców zewnętrznych odpady polakiernicze, osady z trawienia szkła, odpady z impregnacji drewna, środki ochrony roślin, pestycydy oraz nieustalone rodzaje odpadów z katastrof w ruchu kołowym [1, 2, 3].

3. ZARYS BUDOWY GEOLOGICZNEJ I WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

W budowie geologicznej rejonu badań biorą udział utwory należące do formacji geologicznych trzeciorzędu (oligocen) i czwartorzędu (neogen) [2, 3, 5]. Utwory trzeciorzędowe tworzy kompleks mioceńskich utworów morskich. Stanowią je warstwy grabowieckie i warstwy chodenickie, wykształcone w postaci słabo marglistych iłów, iłów łupkowych. Strop utworów trzeciorzędowych zalega na głębokości 6÷14 m p.p.t.

Utwory czwartorzędowe zalegają bezpośrednio na stropowej partii utworów trzeciorzędowych. Budują je klastyczne utwory rzeczne. W części spągowej występują zaglinione żwiry z otoczkami, które ku górze przechodzą w pospółki, a następnie w gliny i mułki. Miąższość utworów piaszczysto-żwirowych wynosi 3÷10 m. W tych utworach występuje czwartorzędowy poziom wodonośny. Zwierciadło wody występuje przeciętnie na głębokości 3÷5 m p.p.t. i ma charakter swobodny [3, 5]. Na rysunku 1 przedstawiono rozkład pola hydrodynamicznego wód podziemnych w rejonie badań.



Rys. 1. Lokalizacja składowiska odpadów chemicznych wraz z zaznaczonymi kierunkami przepływu wód podziemnych. Skala 1:5000. AN-5, AN-6, AN-7 – otwory obserwacyjne

4. CHARAKTERYSTYKA JAKOŚCIOWA I ILOŚCIOWA SKŁADOWANYCH ODPADÓW

W celu wytypowania składników, które potencjalnie mogą infiltrować do wód podziemnych przez uszkodzone warstwy uszczelniające, przeanalizowano wyniki badań odpadów zamieszczone w pracach [1, 2]. Zakres wykonanych badań laboratoryjnych obejmował analizy wód nadosadowych oraz eluatów z pobranych próbek odpadów.

Badania eluatów zostały wykonane wg procedury zawartej w normie PN-90B-06714/31. Oznaczenia metali w badanych próbkach wykonano metodą absorpcji atomowej AAS, a składniki niemetaliczne oznaczono metodami stosowanymi w analityce ścieków. W trakcie badań laboratoryjnych napotkano na trudności z wykonaniem pełnych analiz odpadów (odpady nie rozpuszczały się całkowicie w wodzie królewskiej).

Otrzymane wyniki badań laboratoryjnych wód nadosadowych przedstawiono w tabeli 1, a eluatów wodnych w tabeli 2.

Na podstawie wykonanych analiz chemicznych można stwierdzić, że głównymi składnikami wymywanymi z badanych próbek odpadów są jony Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} oraz fenole, N-NH_4^+ , N-NO_3^- i SO_4^{2-} . Znajdują się w nich również rozpuszczalne w wodzie związki organiczne, o czym świadczy wysoki wskaźnik ChZT.

Tabela 1

Zestawienie wyników analiz chemicznych wód nadosadowych [2]

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 ²⁺		168,12	523,31	257,71
Na ⁺		17,56	24,22	68,36
K ⁺		59,62	53,29	82,67
Fe ²⁺		16,54	81,44	49,13
Zn ²⁺		49,82	58,33	68,57
Cu ²⁺		18,28	47,61	45,68
Pb ²⁺		0,09	0,08	0,07
Cd ²⁺		0,06	0,07	0,06
Cr ²⁺		0,008	0,008	0,006
As ²⁺		0,09	0,08	1,17
Ni ²⁺		0,07	0,05	0,07
Hg ²⁺		0,009	0,008	0,008
Al ²⁺		138	257	423
ChZT	mg O ₂ /dm ³	1162,11	1026,13	1395,49
SO ₄ ⁻	mg/dm ³	2396	2677	3014
N-NH ₄ ⁺		480	462	431
N-NO ₃ ⁻		42	34	38

Tabela 2

Zestawienie wyników analiz chemicznych eluatów z pobranych prób odpadów [2]

Oznaczenie	Jednostka	Miejsce poboru próby na składowisku		
		Część wschodnia	Środek	Część zachodnia
pH	–	7,821	7,18	7,22
Subst. rozp.	mg/dm ³	2653	2812	2749
Ca ²⁺		117,14	113,42	211,88
Na ⁺		18,14	61,29	62,31
K ⁺		45,46	84,33	96,41
Fe ²⁺		12,17	9,53	14,27
Zn ²⁺		39,55	46,73	65,34
Cu ²⁺		18,01	21,53	24,64
Pb ²⁺		0,09	0,07	0,07
Cd ²⁺		0,06	0,06	0,07
Cr ²⁺		0,005	0,009	0,009
As ²⁺		0,08	0,09	0,07
Ni ²⁺		0,05	0,05	0,08
Hg ²⁺		0,007	0,006	0,006
Al ²⁺		0,05	0,06	0,06
ChZT	mg O ₂ /dm ³	267,7	414,3	383,4
SO ₄ ⁻	mg/dm ³	1026	1169	1248
N-NH ₄ ⁺		62	53	55
N-NO ₃ ⁻		16,23	19,56	21,83

5. ZMIANY CHEMIZMU WÓD PODZIEMNYCH ODPLYWAJĄCYCH Z REJONU SKŁADOWISKA ODPADÓW

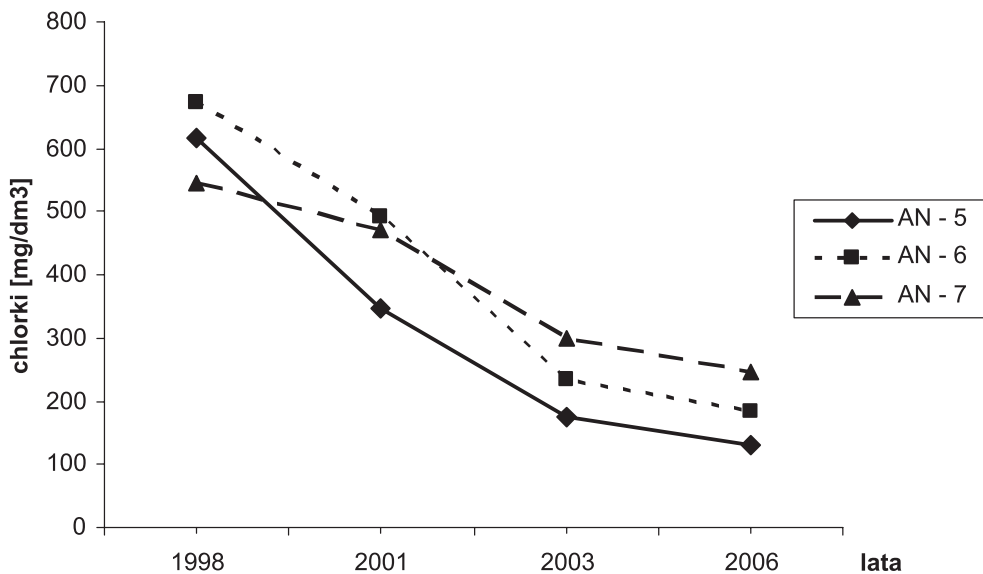
W celu określenia trendu zmian jakości wód podziemnych odpływających z rejonu składowiska odpadów chemicznych wybrano dziewięcioletni okres od 1998 do 2006 r. Rok 1999 był ostatnim, w których deponowano odpady na składowisku. W kolejnych latach, w celu zmniejszenia negatywnego oddziaływania nieczynnego już składowiska na wody podziemne, kilkakrotnie szcerpywano wody nadosadowe i oczyszczano je w chemicznej oczyszczalni ścieków.

Do oceny jakości wód podziemnych w rejonie składowiska wybrano trzy otwory obserwacyjne (AN-5, AN-6 i AN-7), zlokalizowane bezpośrednio na kierunku odpływu wód podziemnych (rys. 1). Analizę trendów zmian jakości wód podziemnych wykonano w oparciu o cztery, najbardziej charakterystyczne, jony, tj: chlorki, siarczany, fenole i amoniak. Wskaźniki te w omawianym okresie charakteryzowały się największymi zmianami koncentracji. W tabeli 3 przedstawiono uśrednione wartości stężeń czterech wskaźników w badanych wodach podziemnych w latach 1998, 2001, 2003 i 2006, a na wykresach (rys. 2–5) ich trendy zmian.

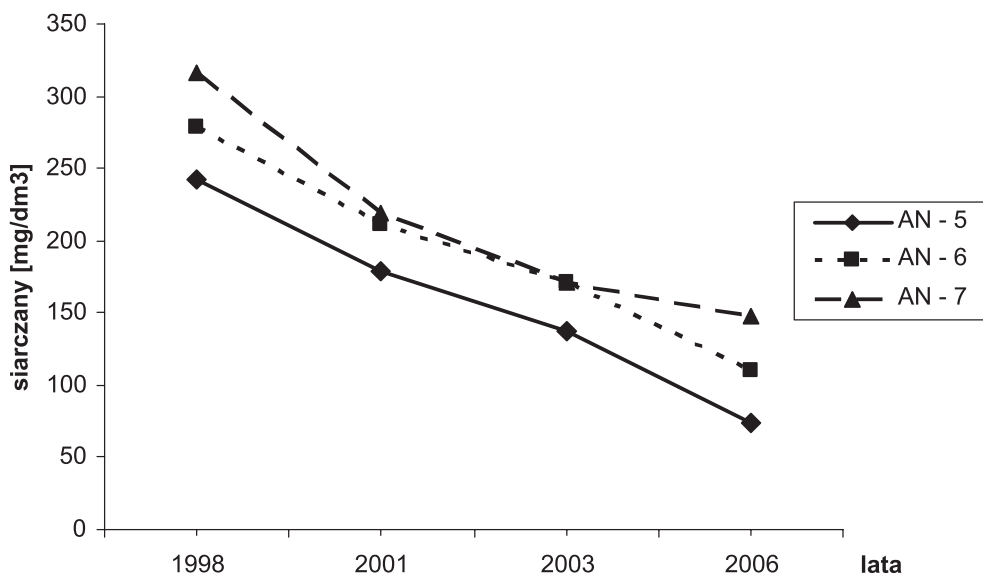
Tabela 3

Zestawienie uśrednionych wartości stężeń wskaźników wód podziemnych badanych w latach 1998, 2001, 2003 i 2006

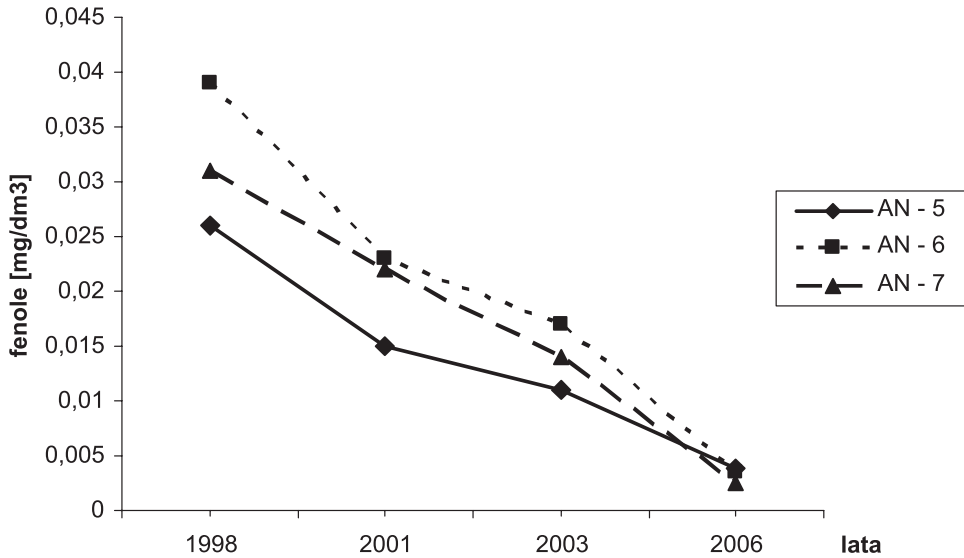
Oznaczenie Nr piezometru	Wskaźnik [mg/dm ³]	Rok			
		1998	2001	2003	2006
AN-5	Chlorki	615	347	176	129
AN-6		673	491	234	184
AN-7		546	472	298	245
AN-5	Siarczany	243	179	137	74
AN-6		279	211	171	110
AN-7		316	219	171	148
AN-5	Fenole	0,026	0,015	0,011	0,0039
AN-6		0,039	0,023	0,017	0,0035
AN-7		0,031	0,022	0,014	0,0025
AN-5	N-NH ₄ ⁺	2,8	2,1	1,3	0,49
AN-6		4,2	2,9	0,8	0,11
AN-7		3,1	1,9	1,2	0,25



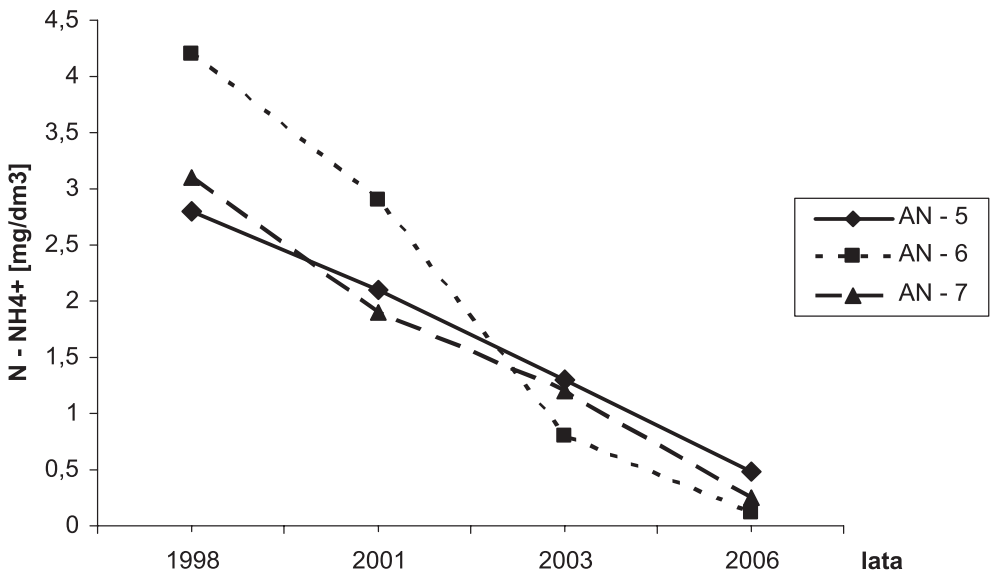
Rys. 2. Wykres zmian koncentracji chlorków w wodach odpływających z rejonu składowiska w latach 1998–2006



Rys. 3. Wykres zmian koncentracji siarczanów w wodach odpływających z rejonu składowiska w latach 1998–2006



Rys. 4. Wykres zmian koncentracji fenoli w wodach odpływających z rejonu składowiska w latach 1998–2006



Rys. 5. Wykres zmian koncentracji amoniaku w wodach odpływających z rejonu składowiska w latach 1998–2006

Na podstawie analizy wyników przedstawionych w tabeli 3 można stwierdzić, że w ocenianym okresie w istotnym stopniu zmniejszyła się koncentracja badanych jonów w wodach podziemnych odpływających z terenu składowiska. Na tę zmianę prawdopodobnie duży wpływ miały zabiegi szczyrpywania wód nadosadowych ze składowiska i oczyszczania ich w chemicznej oczyszczalni ścieków. W roku 1998 stężenia badanych jonów odpowiadały standardom kwalifikującym te wody, według rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód [5] do wód o złej i niezadowolającej jakości, natomiast w roku 2006 wody te można zakwalifikować do wód o dobrej i zadowolającej jakości.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie oceny zmian jakości wód podziemnych odpływających z rejonu składowiska można jednoznacznie stwierdzić, że w badanym okresie jego negatywne oddziaływanie na wody podziemne zostało znacznie ograniczone, a ich jakość uległa istotnej poprawie. Na zmniejszenie negatywnego oddziaływania składowiska na wody podziemne duży wpływ miały podejmowane w tym okresie działania organizacyjne, związane z okresowym spompowywaniem wód nadosadowych do oczyszczalni ścieków.

W celu całkowitego wyeliminowania degradacji wód podziemnych odciekami z analizowanego składowiska, należy wykonać prace rekultywacyjne polegające na szczelnym odizolowaniu odpadów od wód opadowych za pomocą geomembrany. Wody opadowe powinny zostać ujęte drenażem odsączającym, ułożonym nad geomembraną, i odprowadzone na zewnątrz składowiska.

LITERATURA

- [1] Macuda J.: *Ocena toksyczności odpadów chemicznych składowanych na składowisku „AN II” i możliwości wystąpienia skażenia wód podziemnych*. Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz, 19/1, 12002
- [2] Macuda J.: *Badanie zmian chemizmu wód podziemnych w rejonie składowiska odpadów przemysłowych*. Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz, 22/1, 2005
- [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, PH Hydrodol 1998
- [4] Macioszczyk A., Dobrzyński D.: *Hydrogeochemia*. Warszawa, Wyd. PWN 2002
- [5] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz.U. 2004, Nr 32, poz. 284)
- [6] Sacha L.: *Badanie jakości wód podziemnych w rejonie zbiorników AN Zakładów Azotowych w Tarnowie Mościcach za rok 2004*. Tarnów, PH Hydrodol 2005