

**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**

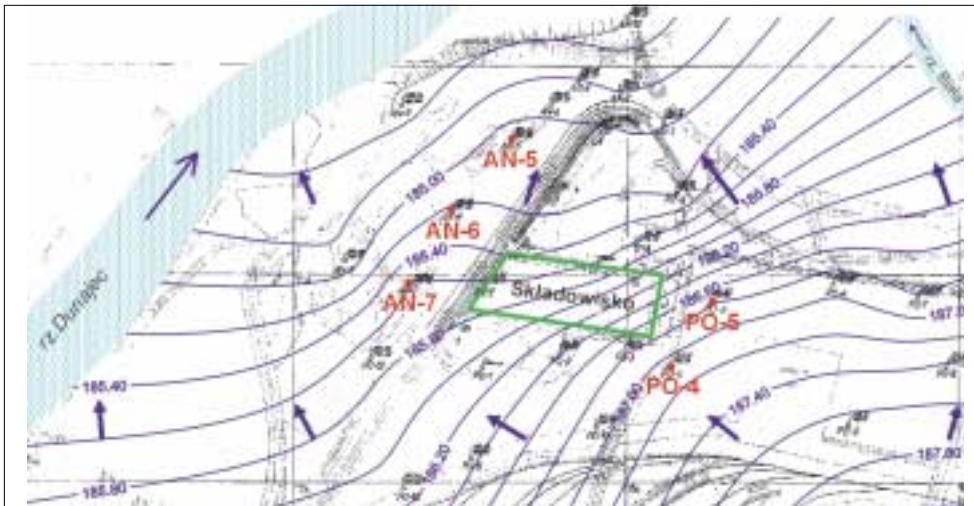
Analizowane składowisko odpadów chemicznych jest zlokalizowane w widłach dwóch rzek (rys. 1). Ma to zasadnicze znaczenie pod względem hydrogeologicznym, ponieważ obszar ten w normalnych warunkach jest drenowany przez obie rzeki, a w przypadku wystąpienia w nich wysokich stanów jest on przez nie nawadniany.

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. m<sup>3</sup> 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 <sup>3</sup>                 | 2982                                | 2979    | 2656            |
| Ca                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | 168,12                              | 523,31  | 257,71          |
| Na                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | 17,56                               | 24,22   | 68,36           |
| K                             | mg/dm <sup>3</sup>                 | 59,62                               | 53,29   | 82,67           |
| Fe                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | 16,54                               | 81,44   | 49,13           |
| Zn                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | 49,82                               | 58,33   | 68,57           |
| Cu                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | 18,28                               | 47,61   | 45,68           |
| Pb                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | 0,09                                | 0,08    | 0,07            |
| Cd                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | 0,06                                | 0,07    | 0,06            |
| Cr                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | 0,008                               | 0,008   | 0,006           |
| As                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | 0,09                                | 0,08    | 1,17            |
| Ni                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | 0,07                                | 0,05    | 0,07            |
| Hg                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | 0,009                               | 0,008   | 0,008           |
| Al                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | 138                                 | 257     | 423             |
| ChZT                          | mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> | 1162,11                             | 1026,13 | 1395,49         |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | mg/dm <sup>3</sup>                 | 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 <sup>3</sup>                 | 2653                                | 2812   | 2749            |
| Ca                             | mg/dm <sup>3</sup>                 | 117,14                              | 113,42 | 211,88          |
| Na                             | mg/dm <sup>3</sup>                 | 18,14                               | 61,29  | 62,31           |
| K                              | mg/dm <sup>3</sup>                 | 45,46                               | 84,33  | 96,41           |
| Fe                             | mg/dm <sup>3</sup>                 | 12,17                               | 9,53   | 14,27           |
| Zn                             | mg/dm <sup>3</sup>                 | 39,55                               | 46,73  | 65,34           |
| Cu                             | mg/dm <sup>3</sup>                 | 18,01                               | 21,53  | 24,64           |
| Pb                             | mg/dm <sup>3</sup>                 | 0,09                                | 0,07   | 0,07            |
| Cd                             | mg/dm <sup>3</sup>                 | 0,06                                | 0,06   | 0,07            |
| Cr                             | mg/dm <sup>3</sup>                 | 0,005                               | 0,009  | 0,009           |
| As                             | mg/dm <sup>3</sup>                 | 0,08                                | 0,09   | 0,07            |
| Ni                             | mg/dm <sup>3</sup>                 | 0,05                                | 0,05   | 0,08            |
| Hg                             | mg/dm <sup>3</sup>                 | 0,007                               | 0,006  | 0,006           |
| Al                             | mg/dm <sup>3</sup>                 | 0,05                                | 0,06   | 0,06            |
| ChZT                           | mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> | 267,7                               | 414,3  | 383,4           |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | mg/dm <sup>3</sup>                 | 1026                                | 1169   | 1248            |
| N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/dm <sup>3</sup>                 | 16,23                               | 19,56  | 21,83           |

Głównymi składnikami wymywanymi z badanych próbek odpadów są jony Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> oraz fenole, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Znajdują się również w nich rozpuszczalne w wodzie związki organiczne, o czym świadczy wysoki wskaźnik ChZT.

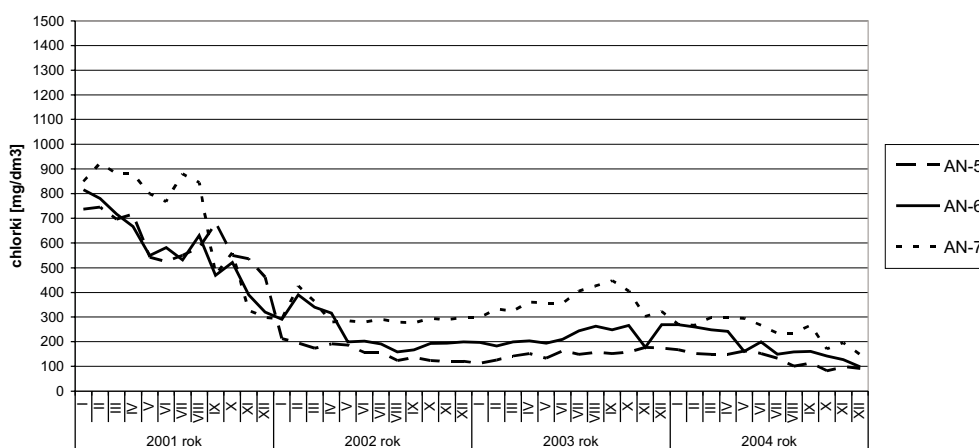
## 5. BADANIA WÓD PODZIEMNYCH W REJONIE SKŁADOWISKA ODPADÓW

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<sup>-</sup> i fenolu w latach 2001–2004.

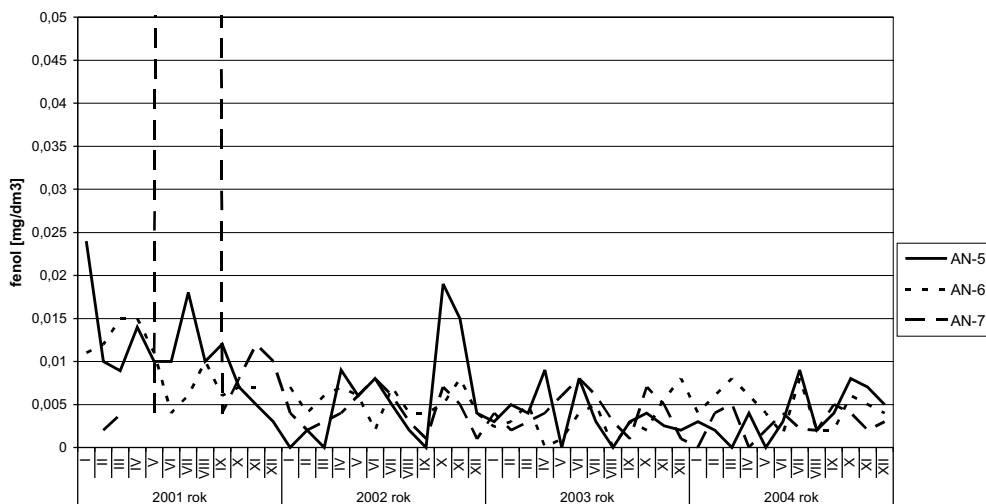
**Tabela 3**

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 <sup>3</sup>                 | 37,1                | 32,5    | 432,6 | 336,2 | 274,7 |
| Na                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | 41,8                | 40,6    | 101,3 | 84,6  | 139,2 |
| K                             | mg/dm <sup>3</sup>                 | 2,88                | 1,55    | 3,79  | 4,86  | 4,17  |
| Fe                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | 0,097               | 0,064   | 0,098 | 0,322 | 0,293 |
| Zn                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | 0,284               | 0,313   | 0,937 | 1,239 | 1,683 |
| Cu                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | < 0,005             | 0,007   | 0,015 | 0,019 | 0,022 |
| Pb                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | < 0,005             | < 0,005 | 0,012 | 0,015 | 0,011 |
| Cd                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | < 0,005             | < 0,005 | 0,006 | 0,009 | 0,014 |
| Cr                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | < 0,005             | 0,005   | 0,007 | 0,007 | 0,013 |
| As                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | < 0,005             | < 0,005 | 0,008 | 0,007 | 0,018 |
| Ni                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | < 0,005             | < 0,005 | 0,014 | 0,012 | 0,015 |
| Hg                            | mg/dm <sup>3</sup>                 | < 0,005             | 0,006   | 0,007 | 0,016 | 0,012 |
| ChZT                          | mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> | 2,9                 | 3,6     | 61,8  | 139,2 | 164,9 |
| Fenol                         | mg/dm <sup>3</sup>                 | 0,0                 | 0,0     | 0,008 | 0,012 | 0,017 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | mg/dm <sup>3</sup>                 | 63                  | 82      | 173   | 184   | 235   |
| N-NO <sub>3</sub>             | mg/dm <sup>3</sup>                 | 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  $\text{Cl}^-$  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  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  oraz  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{N-NO}_3^-$  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