

Związki siarki w biogazie oraz w wodach podziemnych wokół zrehabilitowanego składowiska odpadów komunalnych w Otwocku

Dorota Porowska¹



Sulfur compounds in biogas and groundwater around a reclaimed municipal landfill in Otwock. Prz. Geol., 62: 761–767.

Abstract. The research was conducted around the Otwock landfill, located on the suburb of Otwock, some 25 km south-west of Warsaw. The objective of this study was to identify the sulfate concentration in groundwater around the municipal landfill and the hydrogen sulfide content in landfill gas. Obtained data indicated that the hydrogen sulfide content within the Otwock landfill was different with time and very dependent on the changes in moisture content. The sulfate concentrations were independent on the sampling site and similar values (ranged from 42 to 110 mg/dm³) were found in both the leachate-contaminated groundwater and natural water. It is observed that the sulfate distribution differs from that of other constituents and is different in each sampling season, depending on climatic and hydrogeological conditions (precipitation and groundwater table elevation).

Keywords: hydrogen sulfide, sulfate, reclaimed landfill, biogas, groundwater

Badania zostały przeprowadzone wokół zrehabilitowanego składowiska odpadów komunalnych, które jest położone na przedmieściach Otwocka (okolice Warszawy). Obiekt funkcjonował w latach 1961–1991, a następnie w latach 1996–1998 przeprowadzono rekultywację polegającą na ukształtowaniu bryły składowiska ze zdeponowanego tam materiału, pokryciu warstwą kompostu i posianiu trawy.

Pomimo znacznego upływu czasu od rozpoczęcia depozycji odpadów (23–53 lat), badane składowisko jest nadal aktywne, czego przejawem jest powstający biogaz (w skład którego wchodzi również badany siarkowodor) oraz impulsowo dostarczane do warstwy wodonośnej zanieczyszczenia, które znajdują odzwierciedlenie nie tyle w koncentracjach siarczanów, co w zmieniających się pozostałych parametrach fizykochemicznych wód poniżej składowiska. Celem przeprowadzonych badań było określenie zawartości związków siarki występujących w wodach podziemnych wokół składowiska w formie siarczanów na tle przestrzennego i czasowego zróżnicowania zawartości siarkowodoru w biogazie powstającym w wyniku rozkładu substancji organicznej zdeponowanej w składowisku.

LOKALIZACJA TERENU BADAŃ I ZARYS WARUNKÓW HYDROGEOLOGICZNYCH

Badane składowisko odpadów komunalnych znajduje się w odległości 25 km na południe od Warszawy, w zachodniej części Otwocka, w dzielnicy Świdry Wielkie (ryc. 1). Składowisko zajmuje powierzchnię ok. 2,8 ha; w części południowej korpus składowiska jest wyniesiony o ok. 12,5 m ponad otaczający teren, natomiast w części północnej o ok. 5,5 m (Koda i in., 1999).

Pod względem geologicznym składowisko jest usytuowane na pograniczu holocenijskiego tarasu Wisły i tarasu nadzalewowego (praskiego) (Sarnacka, 1974, 1976).

W zachodniej części składowiska (gdzie odpady zdeponowano na powierzchni holocenijskiego tarasu Wisły, częś-

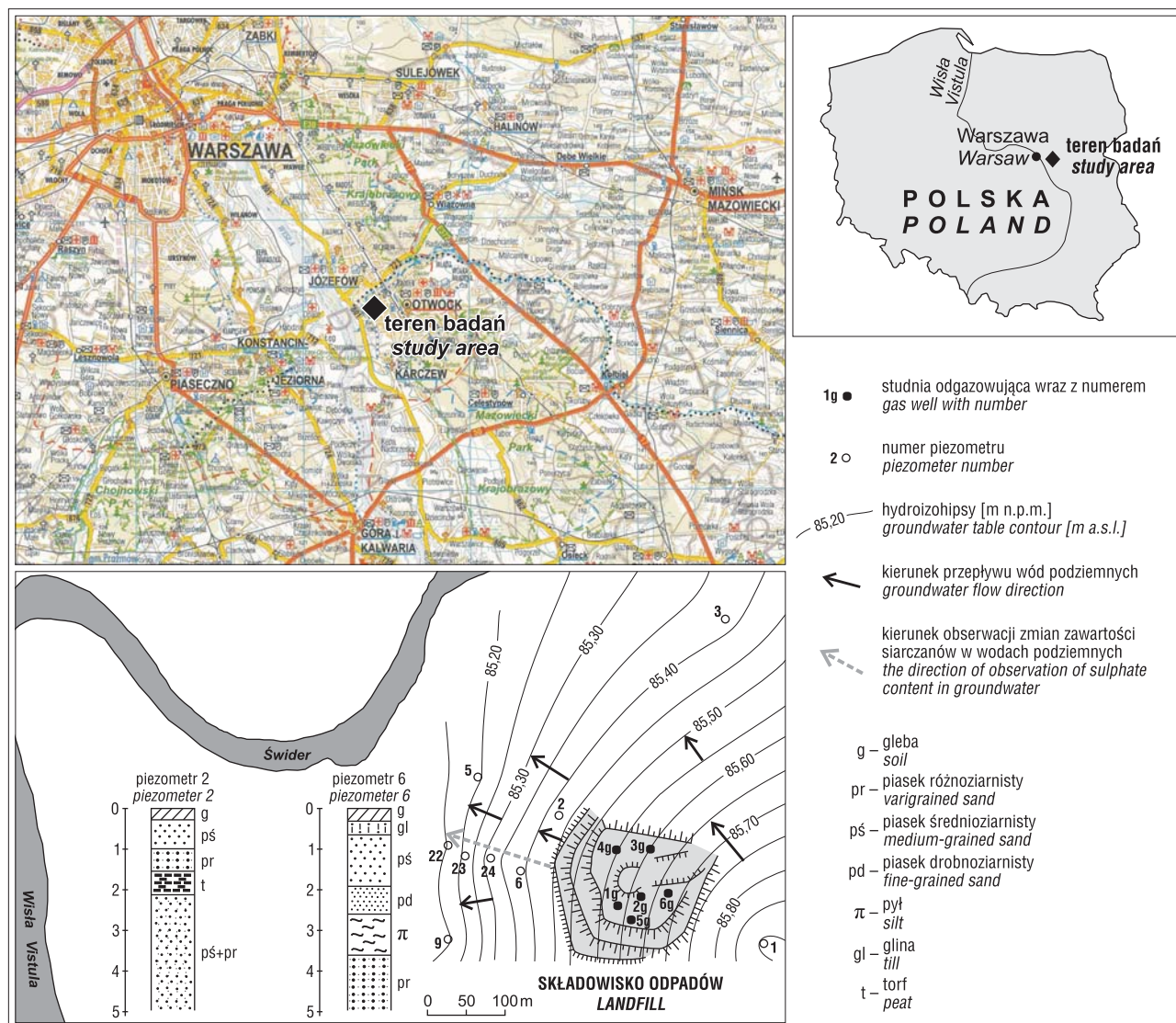
ciowo wypełniając zagłębienie starorzecza) przy wysokich stanach wód powierzchniowych oraz w okresie wiosennych roztopów, dochodzi do lokalnych podtopień podstawy (jest to teren narażony na podtopienia (Nowicki, red., 2007)). W części wschodniej odpady złożono na powierzchni tarasu nadzalewowego (praskiego), więc zalegają one powyżej zwierciadła wód gruntowych. Strefę powierzchniową stanowią utwory piaszczyste o korzystnych parametrach filtracji (ryc. 1). Współczynniki filtracji warstwy wodonośnej, określone metodą PARAMEX, zawierają się w przedziale od $1,61 \cdot 10^{-4}$ do $2,08 \cdot 10^{-4}$ m/s (Gruszczyński, 2003; Małecki, 2006).

Składowisko jest oddalone o około 1000 m od koryta Wisły i o około 300 m od koryta Świdra. Z rozkładu rzędnych zwierciadła wody (stan na dzień 30.08.2006 r.; ryc. 1) wynika, że przepływ wód gruntowych odbywa się w kierunku północno-zachodnim oraz zachodnim, w stronę Świdra i Wisły. Analogiczny układ hydroizohips stwierdzono w pozostałych sezonach. W badanym okresie strefa wahań zwierciadła wód podziemnych sięgała od 0,64 do 0,99 m, w zależności od lokalizacji piezometru (tab. 1). W piezometrach (nr 2 i 6) najbliższych położonych w stosunku do składowiska wahania zwierciadła wody były podobne i wynosiły odpowiednio 0,77 i 0,80 m, natomiast zwierciadło wody znajdowało się w przedziale głębokości 1,00–1,77 m (piezometr 2) oraz 1,36–2,16 m (piezometr 6).

METODYKA BADAŃ

Analizie poddano wyniki oznaczeń stężeń siarkowodoru w fazie gazowej oraz zawartość siarczanów w wodach podziemnych. Pomiary gazu wykonano w studniach odgazowujących znajdujących się na terenie bryły składowiska, natomiast badania wód podziemnych przeprowadzono w piezometrach zlokalizowanych wokół składowiska (ryc. 1). Nie było możliwości poboru próbki odcieków, ponieważ podczas wszystkich opróbowań w rowie wokół składowiska było sucho. Badania terenowe fazy gazowej oraz badania

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



Ryc. 1. Lokalizacja terenu badań i punktów poboru próbek gazu oraz wód podziemnych na tle warunków hydrogeologicznych
Fig. 1. Location of the study area and sampling point of gas and groundwater on the background of hydrogeological conditions

terenowe i laboratoryjne wód podziemnych były prowadzone równocześnie, w kwartalnych odstępach czasu, w okresie od maja 2006 r. do marca 2007 r. (25.05.2006 r., 23.08.2006 r., 8.12.2006 r. i 6.03.2007 r.) z zastosowaniem tej samej aparatury pomiarowej oraz metodyki analitycznej. Pomiary zawartości gazów w składowisku wykonano pięciokrotnie, z dodatkowym pomiarem w sezonie letnim – 11 lipca 2006 r.

Do pomiaru zawartości siarkowodoru zastosowano zestaw terenowy „Gastec” firmy Gastec Corporation Japan z rurkami wskaźnikowymi, o zakresie pomiarowym od 0,25 do 240 ppm (Gastec Handbook, 2004). Opis działania urządzenia „Gastec” i porównanie wyników uzyskanych tą metodą oraz wartości pomierzonych za pomocą wykrywacza gazów „Tetra” firmy Crowcon Detection Instrument, England zostały podane w artykule zawierającym wstępne wyniki badań gazów (Porowska, Gruszczyński, 2006). Oba mierniki wykazywały zbliżone zawartości siarkowodoru w biogazie. Do oznaczenia zawartości siarczanów w wodach podziemnych wykorzystano fotometr Slandi LF300, z zakresem pomiarowym od 1,0 do 100 mg/dm³ (dokładność 0,1 mg/dm³). Tylko dwie próbki, z piezometru

nr 3 i 6 w czasie opóbowania 6.03.2007 r., wymagały rozcieńczenia. Pomiar zawartości siarczanów wykonywano dwukrotnie, a w kilku przypadkach analizie poddano próbki dublowane. Wiarygodność wyników uzyskanych metodą fotometryczną potwierdzono oznaczeniami chromatograficznymi (zgodnie z metodą PN-EN ISO 10304-1:2009) w wybranych losowo próbkach. Uzyskano porównywalne wyniki.

Wybór piezometrów, w których chemizm wody nie uległ antropogenicznemu przekształceniu (piezometry 1, 3, 5, 9) oraz piezometrów z wodami o chemizmie zmienionym na skutek oddziaływania składowiska (piezometry 2, 6, 22, 23, 24) był poprzedzony bardzo szczegółową analizą, uwzględniającą: typy hydrochemiczne wody, mineralizację, poszczególne parametry fizykochemiczne (PEW, Eh, zawartość tlenu, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Fe_{og}), zakres tła dla wybranych parametrów fizykochemicznych, wskaźniki SI względem węglanów (kalcytu, dolomitu, magnezytu i syderytu) relację pomiędzy zawartościami wapnia i wodorowęglanów oraz oznaczenia stabilnych izotopów węgla nieorganicznego w wodach podziemnych. W artykule szerszą charakterystykę podano

Tab. 1. Głębokość do zwierciadła wody w opróbowanych piezometrach w różnych okresach badawczych
Table 1. Depth to the water table in sampling piezometers in the different research periods

Nr piezometru Piezometer No.	Głębokość do zwierciadła wody [m] Depth to the water table [m]				Amplituda [m] Amplitude [m]
	Data / Date				
	25.05.2006 r.	23.08.2006 r.	8.12.2006 r.	6.03.2007 r.	
22	2,10	2,16	2,31	1,51	0,80
6	1,98	2,01	2,16	1,36	0,80
23	1,79	1,90	nw	nw	–
24	1,91	2,00	2,17	1,33	0,84
2	1,53	1,61	1,77	1,00	0,77
1	1,80	2,36	2,66	1,67	0,99
3	1,77	1,85	1,96	1,32	0,64
5	2,40	2,53	1,81	nw	–
9	1,93	2,04	2,20	nw	–

nw – nie wykonano pomiaru
 nw – not measured

tylko w przypadku parametrów niezbędnych w interpretacji wyników. Przy tak dużej zmienności stężeń i małej ilości danych (4 serie pomiarowe wód podziemnych i 5 serii pomiarów biogazu) zrezygnowano z podawania analizy statystycznej.

Opróbowywane piezometry są zafiltrowane w podobnym przedziale głębokości 3,5–4,5 m. Mapy rozkładu hydroizohips oraz stężeń siarczanów w wodach podziemnych wykonano w programie SURFER 8 (metoda odwrotnych odległości).

Nie rozpatrywano szczegółowo parametrów klimatycznych, takich jak wysokość opadów i temperatura powietrza, ze względu na wyraźnie większe znaczenie stanów wód powierzchniowych Wisły i Świdra na położenie zwierciadła wód podziemnych na analizowanym terenie (Małecki, red., 2006).

WYNIKI BADAŃ

Siarkowódor jest najczęściej oznaczaną formą występowania siarki w gazie składowiskowym. Znacznie rzadziej są wykonywane badania innych form siarki spotykanych w biogazie: CH_3SH , $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ i CS_2 . Wynika to ze znacznie niższych koncentracji tych składników w porównaniu z siarkowodorem oraz wynikających z tego ograniczeń analitycznych (Kim, 2006). W składowisku siarkowódor powstaje w wyniku beztlenowego

rozkładu substancji organicznej, na skutek działalności bakterii redukujących siarczany (np. *Desulfovibrio desulfuricans*) (Tuttle i in., 1969).

Badania wykazały, że zawartość siarkowodoru w studniach odgazowujących była zmienna i wahała się od poniżej 0,25 ppm (granica oznaczalności urządzenia pomiarowego) do 47 ppm (tab. 2). Najniższe wartości (<0,25 ppm) odnotowano w lipcu, zaś najwyższe (47 ppm) – w grudniu i w marcu. Stwierdzone zróżnicowanie dotyczyło nie tylko sezonowych zmian koncentracji H_2S , ale także przestrzennych zmian zawartości tego składnika na terenie całego obiektu. W czasie opróbowania wykonanego w maju 2006 r., najwyższe zawartości siarkowodoru (wynoszące wówczas zaledwie 8 ppm) były związane z częścią północną składowiska. W lipcu 2006 r. zawartość siarkowodoru w większości studzien mieściła się poniżej granicy oznaczalności (<0,25 ppm). Wyjątek stanowił otwór nr 4, położony również w północnej części składowiska, gdzie zawartość siarkowodoru wyniosła 4 ppm. W kolejnych okresach badawczych stwierdzono wyraźny wzrost zawartości siarkowodoru. Najwyższa odnotowana wartość w sierpniu wyniosła 23 ppm (w południowo-zachodniej części składowiska), natomiast w grudniu i w marcu osiągała nawet 47 ppm (we wschodniej części składowiska).

Podstawową formą występowania siarki w wodach podziemnych wokół składowiska jest jon siarczanowy, występujący najczęściej jako SO_4^{2-} , rzadziej w połączeniu z Ca^{2+} ,

Tab. 2. Zawartość siarkowodoru w składowisku Otwock
Table 2. Contents of hydrogen disulfide within the Otwock landfill

Nr studni gazowej Gas well No.	H_2S [ppm]				
	Data / Date				
	25.05.2006 r.	11.07.2006 r.	23.08.2006 r.	8.12.2006 r.	6.03.2007 r.
1g	2	<0,25	23	5	4,5
2g	4	<0,25	16	6	12
3g	8	<0,25	20	23	8
4g	8	4	10	11	8
5g	2	<0,25	16	11	13
6g	3	<0,25	7	47	47

Mg^{2+} , Na^+ , K^+ i Fe_{og} , co wynika z modelowania hydrochemicznego z zastosowaniem programu PHREEQC Interactive 2.13.2 (tab. 3).

Jest to prawidłowość potwierdzająca się zarówno w wodach zanieczyszczonych (próbka z piezometru nr 22), jak i w wodach znajdujących się poza zasięgiem składowiska (próbka z piezometru nr 1). Dla przykładu podano wyniki dwóch wybranych próbek, lecz analogiczna sytuacja została stwierdzona w pozostałych przypadkach.

Zawartości siarczanów mieszczą się w granicach 42–110 mg/dm^3 . Najwyższą zawartość tego jonu stwierdzono w piezometrze nr 3, położonym na północny wschód od składowiska, w marcu (ryc. 2). W tym czasie zawartość siarczanów była tu dwukrotnie wyższa w porównaniu do pozostałych sezonów, kiedy odnotowywano najniższe wartości spośród wszystkich analizowanych piezometrów. W bezpośrednim sąsiedztwie piezometru nr 3 nie stwierdzono istnienia potencjalnego ogniska zanieczyszczeń, a jego położenie – poza zasięgiem wpływu oddziaływania składowiska na wody podziemne – wykazała analiza wielu czynników, scharakteryzowanych w części metodycznej.

Na podstawie przeprowadzonych badań nie stwierdzono w obrębie rozpatrywanego terenu takich rejonów, w których koncentracje siarczanów byłyby zawsze wysokie bądź niskie. Ekstremalne wartości nie powtórzyły się w tym samym miejscu w czasie żadnego z czterech opróbowania. Genezę siarki w badanych wodach wyjaśniają planowane badania izotopowe siarki w jonach siarczanowych.

Maksymalna zawartość siarczanów, wynosząca 110 mg/dm^3 , jest na tyle niska, że nie przekracza górnej granicy tła hydrochemicznego wyznaczonego w tym rejonie przez różnych autorów. Na arkuszu Piaseczno MHP 1 : 50 000, gdzie znajduje się badane składowisko, górna granica tła (wyznaczonego metodą histogramów i krzywych kumulacyjnych) dla tego jonu w wodach czwartorzędowego piętra wodonośnego osiąga 150 mg/dm^3 (Mianowski, 1997). Natomiast górna granica tła zawężonego do rejonu składowiska została oszacowana na 110 mg/dm^3 (Gruszczyński, 2003). Korzystniejsze jest porównanie

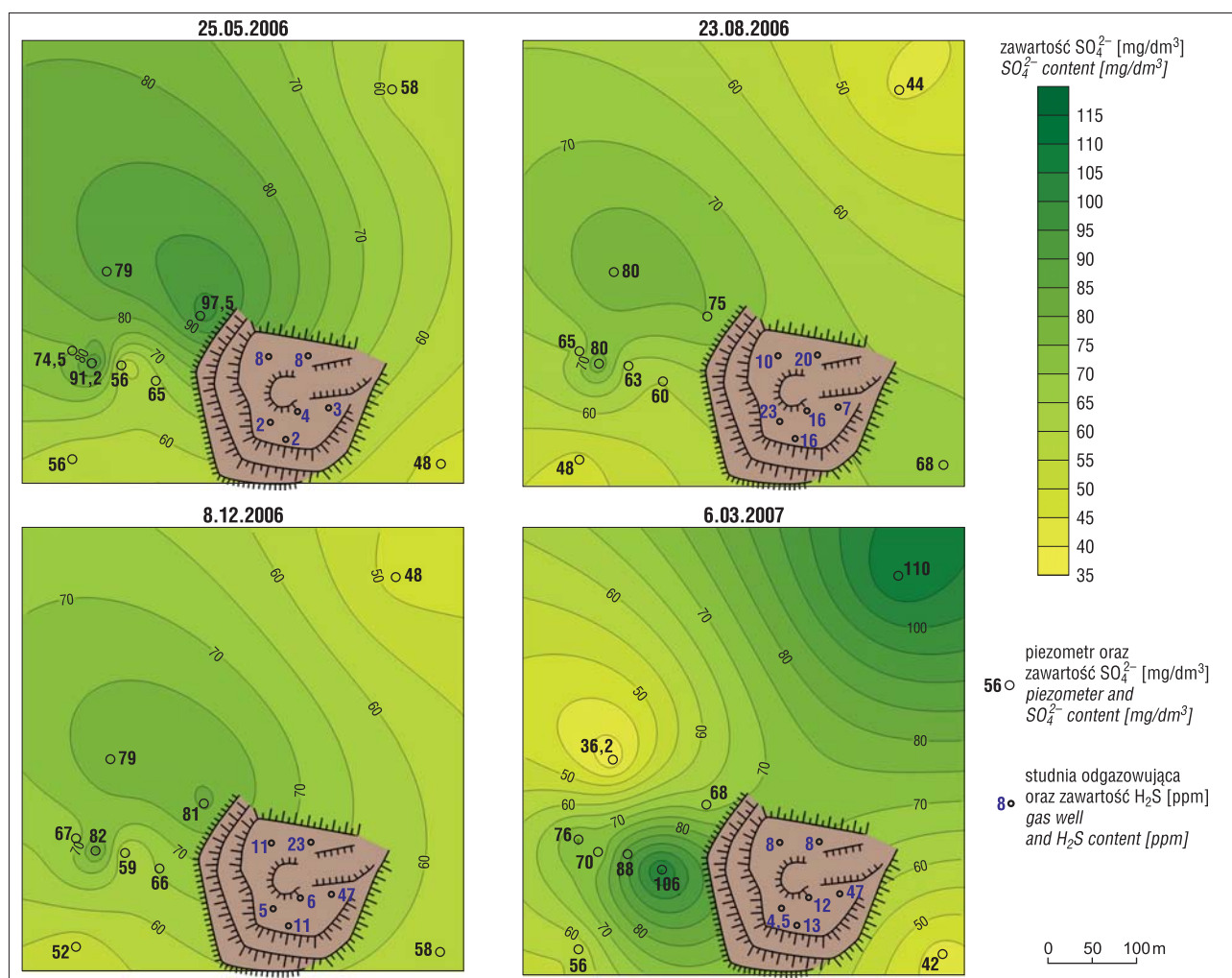
uzyskanych wyników do podanych powyżej granic tła, niż do tła wyznaczonego ogólnie dla wód podziemnych Polski (Witczak i in., 2013) ze względu na lokalny charakter tła, uwzględniający naturalną zmienność w tym rejonie.

Odczyn wód kształtował się na zbliżonym poziomie w całej analizowanej warstwie wodonośnej; w wodach znajdujących się poza zasięgiem oddziaływania składowiska pH wynosiło od 6,36 do 7,68, zaś w strefie zanieczyszczonej – od 6,87 do 7,88. Potencjał utleniająco-redukcyjny wykazywał znacznie większe zróżnicowanie. W wodach będących poza zasięgiem wpływu składowiska wartość Eh kształtowała się na poziomie 125–288 mV, zaś w wodach zanieczyszczonych – od –33 do –205 mV (pomiar potencjału utleniająco-redukcyjnego podano względem elektrody wodorowej po uwzględnieniu potencjału elektrody odniesienia). Z modelowania hydrogeochemicznego wynika, że siarka na najniższym (–2) stopniu utlenienia występuje tylko w wodach podziemnych pochodzących z zanieczyszczonej strefy; są to niewielkie stężenia HS^- i H_2S , występujące przy tym odczynie wód w podobnych proporcjach i przy znacznie mniejszym udziale S^{2-} (tab. 3). W środowisku kwaśnym siarka występuje jako H_2S , zasadowym HS^- i silnie zasadowym S^{2-} . Badania chemizmu wód wykonane w 2010 r. wykazały, że zawartość siarki w zredukowanej formie w wodach podziemnych w tym rejonie kształtowała się na poziomie od 0,01 do 0,15 mg/dm^3 (poza jednym przypadkiem ekstremalnie wysokiej wartości 0,55 mg/dm^3) (Kaniczka, 2011). W porównaniu ze stężeniami siarczanów są to tak niewielkie ilości, że chociaż nie były analizowane równocześnie, to nie powodują zmian w ogólnej interpretacji.

Na podstawie porównania zawartości siarkowodoru w biogazie i siarczanów w wodach podziemnych nie próbowano dokonać bezpośredniej korelacji pomiędzy tymi składnikami (ryc. 2), ponieważ impulsowy charakter dozowania zanieczyszczeń mógł nie znaleźć odzwierciedlenia w wykonanych pomiarach przy zastosowanej częstotliwości pomiarów. Próbowano stwierdzić, czy powstający siarkowódor, pod względem ilościowym, będzie wpływał na koncentrację siarczanów w wodach podziemnych. Jednak

Tab. 3. Formy występowania siarki w wodach podziemnych (wybrane przykłady)
Table 3. Species of sulfur occurrence in groundwater (selected examples)

Formy Species		Piezometr nr 22 Piezometer No. 22		Piezometr nr 1 Piezometer No. 1	
		Molowość Molality	Aktywność Activity	Molowość Molality	Aktywność Activity
S (6)	SO_4^{2-}	6,323e–04	4,012e–04	4,537e–04	3,433e–04
	$CaSO_4$	1,123e–04	1,126e–04	3,599e–05	3,603e–05
	$MgSO_4$	1,901e–05	1,907e–05	6,042e–06	6,048e–06
	$NaSO_4^-$	7,127e–06	6,346e–06	2,093e–06	1,950e–06
	KSO_4^-	4,281e–06	3,812e–06	3,059e–07	2,850e–07
	$FeSO_4$	1,095e–06	1,099e–06	1,622e–06	1,624e–06
	HSO_4^-	1,015e–09	9,039e–10	9,155e–09	8,529e–09
	$CaHSO_4^+$	2,022e–11	1,800e–11	6,794e–11	6,329e–11
	$FeHSO_4^+$	2,588e–13	2,304e–13	4,004e–12	3,730e–12
	$NH_4SO_4^-$	5,577e–17	4,966e–17	–	–
	$FeSO_4^+$	7,563e–19	6,733e–19	4,637e–14	4,320e–14
	$Fe(SO_4)_2^-$	6,200e–21	5,520e–21	3,258e–16	3,035e–16
	$FeHSO_4^{2+}$	9,788e–26	6,150e–26	5,732e–20	4,319e–20
S (–2)	HS^-	6,044e–31	5,365e–31	0,000e+00	0,000e+00
	H_2S	2,694e–31	2,703e–31	0,000e+00	0,000e+00
	S_2	9,527e–37	6,053e–37	0,000e+00	0,000e+00
	$Fe(HS)_2$	0,000e+00	0,000e+00	0,000e+00	0,000e+00
	$Fe(HS)_3^-$	0,000e+00	0,000e+00	0,000e+00	0,000e+00



Ryc. 2. Rozkład stężeń siarczanów w wodach podziemnych wokół składowiska
 Fig. 2. Distribution of sulfate concentration in groundwater around landfill

ogromne różnice pomiędzy koncentracjami H_2S (<0,25–47 ppm) i SO_4^{2-} (42–110 mg/dm^3) powodują, że nawet znaczne różnice w powstawaniu biogazu nie znajdują odzwierciedlenia w koncentracjach siarczanów w wodach podziemnych.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Z analizy przeprowadzonych badań oraz publikacji dotyczących rozpatrywanego tematu (np. El-Fadel i in., 1997) wynika, że najistotniejszym czynnikiem kształtującym koncentracje siarkowodoru w biogazie jest wilgotność, mniejsze znaczenie ma natomiast temperatura i odczyn środowiska oraz skład zdeponowanego materiału (Porowska & Gruszczyński, 2006, 2013). Optymalne warunki do powstawania siarkowodoru to stosunkowo wysokie temperatury w okresie dużej wilgotności. W przypadku składowiska w Otwocku wilgotność jest kształtowana nie tylko w wyniku infiltracji wód opadowych, ale okresowo (w czasie wiosennych roztopów oraz przy wysokich stanach wód powierzchniowych) ogromne znaczenie ma również położenie zwierciadła wód gruntowych, bo wówczas podstawa składowiska znajduje się lokalnie w zasięgu warstwy wodonośnej. Sytuacja taka sprzyja z jednej strony wzrostowi wilgotności, przekładającemu się na produkcję biogazu, a z drugiej – impulsowemu uwalnianiu kolejnych ładunków zanieczyszczeń, zarówno w formie gazowej, jak i roz-

puszczonej, do wód gruntowych. Powstający siarkowódor jest uwalniany do atmosfery (bierne odgazowanie obiektu), a inne formy siarki (HS^- lub S^{2-}) mają również możliwość migracji w środowisku gruntowo-wodnym (El-Fadel i in., 1997; Lee i in., 2006; Scholl i in., 2006).

Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, że zawartość siarczanów w wodach podziemnych nie wynika z aktywności składowiska objawiającej się produkcją siarkowodoru i powstawaniem odcieków. Świadczą o tym następujące fakty:

- siarczany nie wykazały zróżnicowania wartości w podziale na strefę wód podlegającej i niepodlegającej wpływowi składowiska (ryc. 3A),
- tendencje zmian koncentracji siarczanów w obu strefach były analogiczne w poszczególnych okresach badawczych (ryc. 3A),
- nie stwierdzono wyraźnych tendencji zmian zawartości siarczanów wzdłuż kierunku przepływu wód podziemnych (ryc. 3B),
- okresowo zawartość siarczanów w strefie odzwierciedlającej naturalny chemizm wód podziemnych była znacznie wyższa niż w zasięgu oddziaływania składowiska.

Na podstawie przeprowadzonej analizy chemizmu wód podziemnych (Małecki, 2006; Porowska, 2010) wyróżniono piezometry, w których chemizm wody nie uległ antropogenicznemu przekształceniu (piezometry 1, 3, 5, 9) oraz

piezometry z wodami o chemizmie zmienionym na skutek oddziaływania składowiska (piezometry 2, 6, 22, 23, 24) (ryc. 1). Podział na strefy był poprzedzony bardzo szczegółową analizą, podaną w części metodycznej. Wody podziemne poza strefą oddziaływania składowiska charakteryzowały się prostym typem hydrochemicznym $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ lub $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$. Zbliżając się do strefy zanieczyszczeń oraz w jej zasięgu, zaobserwowano wzrost mineralizacji wody i zamianę jonu Ca^{2+} na Mg^{2+} i Na^+ oraz zmniejszenie udziału HCO_3^- na rzecz Cl^- . Wyraźny podział na obydwie strefy wykazywały parametry fizykochemiczne badane jednocześnie ze związkami siarki (np. PEW, Eh, zawartość tlenu, HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe_{og}). Siarczany w analizowanych wodach podziemnych nie wykazywały różnicowania zawartości w odniesieniu do wydzielonych stref. Zarówno wody znajdujące się w zasięgu oddziaływania składowiska, jak i poza jego wpływem wykazywały podobne zawartości siarczanów, które przedstawiały się następująco: w pierwszym przypadku mieściły się w zakresie od 56 do 106 mg/dm^3 , natomiast w drugim przypadku od 42 do 110 mg/dm^3 (ryc. 3A).

Tendencje zmian koncentracji tego jonu w poszczególnych okresach badawczych były analogiczne w obu strefach. Najwyższe wartości stwierdzono w marcu i w maju, natomiast w sierpniu i grudniu były one wyraźnie niższe. Różnica pomiędzy maksymalnymi wartościami jest znaczna w obu strefach (około 30 mg/dm^3), natomiast najniższe wartości zmieniały się w węższym zakresie (do 12 mg/dm^3). Maksymalne zawartości jonu SO_4^{2-} w wodach poza zasięgiem wpływu składowiska kształtowały się na poziomie 79–110 mg/dm^3 , zaś w jego zasięgu w zakresie 75–106 mg/dm^3 . Minimalne wartości zawierały się w przedziale 42–48 mg/dm^3 w przypadku wód znajdujących się poza zasięgiem składowiska i 56–68 mg/dm^3 w strefie oddziaływania składowiska (ryc. 3A).

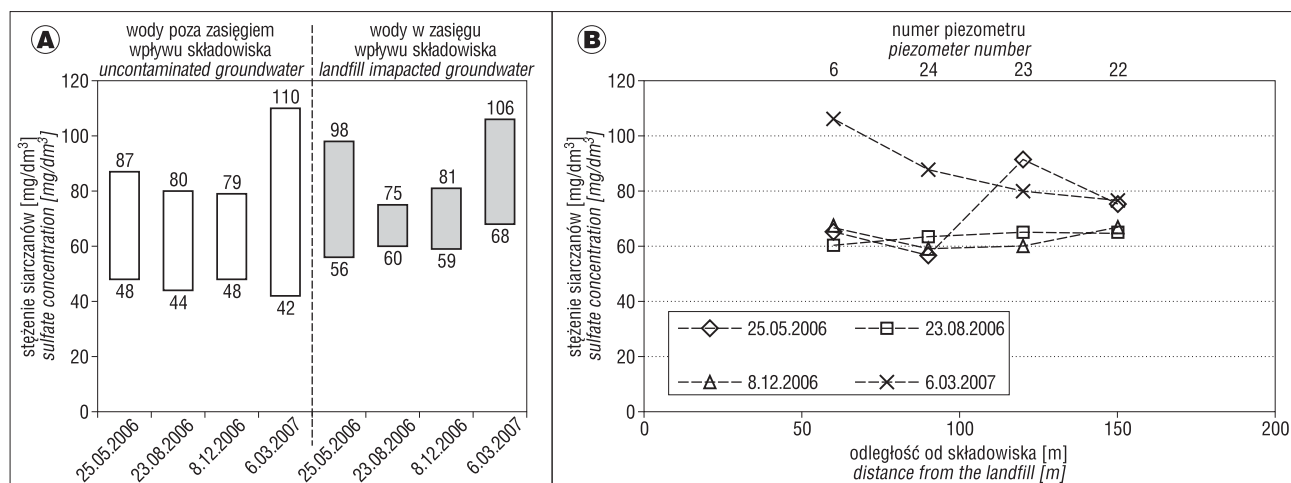
Analizując zawartość siarczanów wzdłuż kierunku przepływu wód podziemnych, nie stwierdzono wyraźnych tendencji zmian koncentracji względem odległości od składowiska, poza jednorazowym pomiarem wykonanym w marcu (ryc. 3B). Zaobserwowano wówczas konsekwentny spadek zawartości siarczanów w miarę oddalania się od składowiska. Najwyższa zawartość odnotowana najbliżej składowiska wynosiła 106 mg/dm^3 , zaś najniższa, stwierdzona w najbardziej oddalonym piezometrze, – 76 mg/dm^3 .

W maju i w sierpniu wartości stężeń siarczanów we wszystkich piezometrach, położonych wzdłuż głównego kierunku przepływu, kształtowały się na zbliżonym poziomie wynoszącym około 60 mg/dm^3 .

Kolejnym potwierdzeniem, że wysokie zawartości siarczanów w wodach podziemnych nie wynikają z aktywności składowiska, jest fakt, że w okresie marcowego opróbowania najwyższe zawartości siarczanów w wodach podziemnych występowały poza zasięgiem oddziaływania składowiska (ryc. 2).

W analizowanym przypadku można wykluczyć wpływ kwaśnego deszczu jako czynnika odpowiadającego za wzrost stężenia siarczanów w wodach podziemnych. W wodach opadowych siarczanów jest zbyt mało, w porównaniu z wodami podziemnymi w tym rejonie, żeby bezpośrednio zaobserwować ich wpływ. Rozpatrując wody opadowe jako czynnik pośredni, też można je wykluczyć, ze względu na to, że w występujących tu utworach porowych, z dużą domieszką substancji organicznej, chemizm wód zaciera się bardzo płytko, a zafiltrowana strefa znajduje się w przedziale głębokości 3,5–4,5 m.

Uzasadniając różnicowanie zawartości siarczanów w badanych wodach podziemnych, należy również rozważyć możliwość wtórnego powstawania tego jonu. Siarczany naturalnego pochodzenia w warunkach redukcyjnych (w najbliższym sąsiedztwie składowiska i/lub wzdłuż kierunku przepływu wód podziemnych) ulegają rozkładowi (w obecności substancji organicznej), w wyniku czego powstaje siarkowodor i/lub jon siarczkowy. Przy stwierdzonym odczynie wód, udział obu składników jest zbliżony. W miarę oddalania się od obiektu, po dostarczeniu w wyniku infiltracji tlenu (w formie O_2 , ale również NO_3^-), dochodzić może do utlenienia zredukowanych form siarki i wtórnego powstawania siarczanów (Scholl i in., 2006). Sytuacja taka występuje prawdopodobnie w badanym rejonie. Zatem różnicowanie koncentracji siarczanów będzie nie tylko wynikało z impulsowego uwalniania zanieczyszczeń, ale także z procesów redukcji i utleniania związków siarki zachodzących w naturalnym środowisku, zależnych od aktualnych warunków hydrogeochemicznych w warstwie wodonośnej. Źródłem substancji organicznej uczestniczącej w procesie rozkładu siarczanów może być zarówno materiał organiczny pochodzący z odpadów zdeponowanych w składowisku, jak i naturalnie nagromadzo-



Ryc. 3. Zmienność zawartości siarczanów w badanych wodach podziemnych
Fig. 3. Sulfate concentration in the groundwater

na substancja organiczna, będąca częstym komponentem osadów tarasowych. Powoduje to, że w przypadku siarczanów podział na obie strefy zaciera się i nie jest tak jednoznaczny jak w sytuacji innych parametrów fizykochemicznych. W celu określenia genezy siarki w wodach podziemnych wokół składowiska, w dalszym etapie prac jest planowane wykonanie badań izotopowych siarki w siarczanach [$\delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-})].

WNIOSKI

Badane składowisko wykazuje oddziaływanie na otaczające środowisko. Objawia się to produkcją siarkowodoru oraz impulsowym uwalnianiem do warstwy wodonośnej ładunków zanieczyszczeń. Zarówno stężenia siarkowodoru w biogazie, jak i zawartość siarczanów w wodach podziemnych wykazywały zróżnicowanie przestrzenne i czasowe zmiany.

Pomimo zróżnicowania zawartości siarczanów w badanych wodach, nie stwierdzono tendencji do klasycznego podziału na strefę oddziaływania składowiska i strefę będącą poza jego wpływem. Jest to o tyle interesujący przykład, że pozostałe parametry fizykochemiczne badane równocześnie ze związkami siarki (np. PEW, Eh, zawartość tlenu, HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe_{og}) wykazywały wyraźny podział na obydwie strefy.

Zawartości siarczanów w analizowanych wodach podziemnych nie wynikają z aktywności składowiska objawiającej się produkcją siarkowodoru i powstawaniem odcieków. Świadczy o tym brak podziału na strefę wód podlegającej i nie podlegającej wpływowi składowiska pod względem zawartości siarczanów, analogiczne tendencje zmian koncentracji siarczanów w obu strefach, brak wyraźnych tendencji zmian zawartości siarczanów wzdłuż kierunku przepływu wód podziemnych oraz okresowo wyższe zawartości siarczanów w strefie odzwierciedlającej naturalny chemizm wód podziemnych niż w zasięgu oddziaływania składowiska.

Reakcje chemiczne i procesy zachodzące w strefie wód zanieczyszczonych wokół składowiska charakteryzuje duża zmienność wynikająca między innymi z impulsowego dostarczania ładunków zanieczyszczeń do warstwy wodonośnej zależnie od wielu czynników, spośród których największe znaczenie mają warunki hydrogeologiczne (położenie zwierciadła wody).

Dziękuję Recenzentom, Zbigniewowi Nowickiemu i Katarzynie Wątor oraz Redaktorowi Naczelnemu Andrzejowi Gąsiewiczowi za cenne i konstruktywne uwagi, dzięki którym praca nabrała finalnego kształtu.

LITERATURA

- EL-FADEL M., FINDIKAKIS A.N. & LECKIE J.O. 1997 – Environmental impact of solid waste landfilling, *J. Environ. Manag.*, 50: 1–25.
- GASTEC HANDBOOK, ENVIRONMENTAL ANALYSIS TECHNOLOGY 2004 – Fukaya, Ayase-shi, Kanagawa, Japan, 5-th Edition.
- GRUSZCZYŃSKI T. 2003 – Modyfikacja metody dynamicznej wyznaczania współczynnika opóźnienia dla matematycznego opisu migracji substancji rozpuszczonych w wodach podziemnych, rozprawa doktorska, Arch. Wydz. Geol. UW, Warszawa.
- KANICKA B. 2011 – Zawartość gazów (CO_2 , O_2 , H_2S) w wodach podziemnych w rejonie składowiska odpadów komunalnych miasta Otwock, Arch. IHiGI WG UW, Warszawa.
- KIM K-H. 2006 – Emissions of reduced sulfur compounds (RSC) as a landfill gas (LFG): A comparative study of young and old landfill facilities, *Atmospheric Environment*, 40: 6567–6578.
- KODA E., AUGUSTYNIAK E., PACHUTA K. & PAPROCKI P. 1999 – Ocena oddziaływania na środowisko nieczynnego wysypiska odpadów stałych w Otwocku, woj. mazowieckie – wyk. GEOTEKO Sp. z o.o., Arch. MPO, Warszawa.
- LEE S., XU Q., BOOTH M., TOWNSEND T. G., CHADIK P. & BITTON G. 2006 – Reduced sulfur compounds in gas from construction and demolition debris landfills. *Waste Management.*, 26: 526–533.
- MAŁECKI J.J. (red.) 2006 – Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska. Poradnik metodyczny. MŚ, Warszawa.
- MIANOWSKI Z. 1997 – Mapa Hydrogeologiczna Polski w skali 1 : 50 000 z objaśnieniami, arkusz Piaseczno, PIG-PIB, Warszawa.
- NOWICKI Z. (red.) 2007 – Mapa obszarów zagrożonych podtopieniami w Polsce. Informator Państwowej Służby Hydrogeologicznej, PIG-PIB, Warszawa.
- PN-EN ISO 10304-1:2009 – Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej. Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów.
- POROWSKA D. 2010 – Zastosowanie wskaźników nasycenia SI do wyznaczenia strefy zanieczyszczenia wód podziemnych wokół składowiska odpadów. [W:] Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce, Wyd. Uniwersytetu Łódzkiego, 6: 109–117.
- POROWSKA D. & GRUSZCZYŃSKI T. 2006 – Zmienność składu fazy gazowej składowiska odpadów komunalnych w Otwocku, *Prz. Geol.*, 54 (11): 996–1001.
- POROWSKA D. & GRUSZCZYŃSKI T. 2013 – Czynniki warunkujące zmienność składu fazy gazowej składowiska odpadów komunalnych w Otwocku, *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 456/2: 457–464.
- SARNACKA Z. 1974 – Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski w skali 1 : 50 000, arkusz Piaseczno. PIG-PIB, Warszawa.
- SARNACKA Z. 1976 – Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski w skali 1 : 50 000, arkusz Piaseczno. PIG-PIB, Warszawa.
- SCHOLL M.A., COZZARELLI I.M. & CHRISTENSON S.C. 2006 – Recharge processes drive sulfate reduction in an alluvial aquifer contaminated with landfill leachate. *J. Contamin. Hydrol.*, 86 (3/4): 239–261.
- TUTTLE J.H., DUGAN P.R. & RANGLES C.J. 1969 – Microbiological sulfate reduction and its potential utility as a water pollution abatement procedure. *Applied Microbiology*: 297–302.
- WITCZAK S., KANIA J. & KMIĘCIK E. 2013 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Wyd. IOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.

Praca wpłynęła do redakcji 6.05.2014 r.
Akceptowano do druku 19.08.2014 r.