

JAKOŚĆ WÓD PODZIEMNYCH I POWIERZCHNIOWYCH W REJONIE ZREKULTYWOWANEGO SKŁADOWISKA ODPADÓW W SOKOLNIKU (POWIAT MIŃSKI)

THE QUALITY OF GROUNDWATER AND SURFACE WATER NEAR THE SOKOLNIK LANDFILL (MIŃSK DISTRICT)

ANNA FURMANKOWSKA¹

Abstrakt. W artykule przedstawiono wyniki archiwalnych i własnych analiz chemicznych wód podziemnych i powierzchniowych z rejonu składowiska odpadów komunalnych w Sokolniku. Skład chemiczny badanych wód wskazuje na znaczne przeobrażenie środowiska wodnego na skutek dopływu zanieczyszczeń od strony składowiska, ale także, w przypadku studni kopanej, poprzez zanieczyszczenie lokalne. Analiza jakości, wykonana na podstawie obowiązujących aktów prawnych, pozwoliła określić zakres wskaźników przekraczających wartości progowe oraz stan badanych wód. Wykonane modele specjacyjne dały możliwość szczegółowego opisu potencjalnych form występowania pierwiastków w wodach oraz odniesienie się do ich szkodliwości na podstawie danych literaturowych.

Słowa kluczowe: jakość wód podziemnych i powierzchniowych, chemizm wód, modelowanie geochemiczne, specjacja.

Abstract. The article presents the results of own and archive chemical analyses of groundwater and surface water from the Sokolnik landfill area. Chemical composition of the waters points at a significant transformation of the aquatic environment due to the inflow of pollutants from the landfill, but also, in case of a digged well, by local pollution. Quality analysis conducted in accordance with appropriate regulations helped to define the scope of the indicators exceeding the threshold values, and the status of these waters. The developed geochemical models of speciation have given a detailed description of potential forms of elements in the waters and possibility to determine their harm on the basis of literature data.

Key words: quality of groundwater and surface water, water chemistry, geochemical modelling, speciation.

WSTĘP

W latach 50. ubiegłego wieku, na północ od wsi Sokolnik, na terenie gminy Mrozy (powiat miński), udokumentowano i rozpoczęto eksploatację złoża pospółki (Sokołowski, 1956). Utwory piaszczysto-żwirowe związane były z głęboko zakorzenionym ozem (20 m) o przebiegu południkowym, wyznaczającym zasięg lobu lodowcowego (Bruj, 2005). Forma szczelinowa w postaci ozu, wykształciła się w glinach piaszczystych zlodowacenia warty. Profil podłużny rynny jest nierówny, co skutkowało różną głębokością eksploatacji kruszywa. W miejscach, gdzie wody roztopowe z lodowca wyerodowały warstwę glin piaszczystych, sekwencje osadów ozowych deponowane były bezpośrednio na piaszczystym podłożu wodnolodowcowym. W wyniku eksploata-

cji powstały przegłębienia w wyrobisku, w których utworzyło się 8 zbiorników wodnych (fig. 1). Na pozostałym obszarze dno rynny wyścielone jest utworami gliniastymi tworzącymi niewielkie wypiętrzenia (Furmaniak, 2001; Bruj, 2005). Po zakończeniu eksploatacji, niezabezpieczone wyrobisko, pomiędzy stawem 1 i 2, licząc od wsi Sokolnik, zaczęto zasypywać odpadami komunalnymi. Składowanie odpadów odbywało się systemem przyskarpowym od przełomu lat 80. i 90. XX w. Początkowo odpady zostawiane były przez okoliczną ludność, a następnie wysypisko zaczęło funkcjonować jako gminne składowisko odpadów. Po prawie całkowitym wypełnieniu części 400-metrowej rynny, teren wysypiska został przeznaczony do rekultywacji. Głębokość

¹ Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Al. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: anna.furmankowska@student.uw.edu.pl

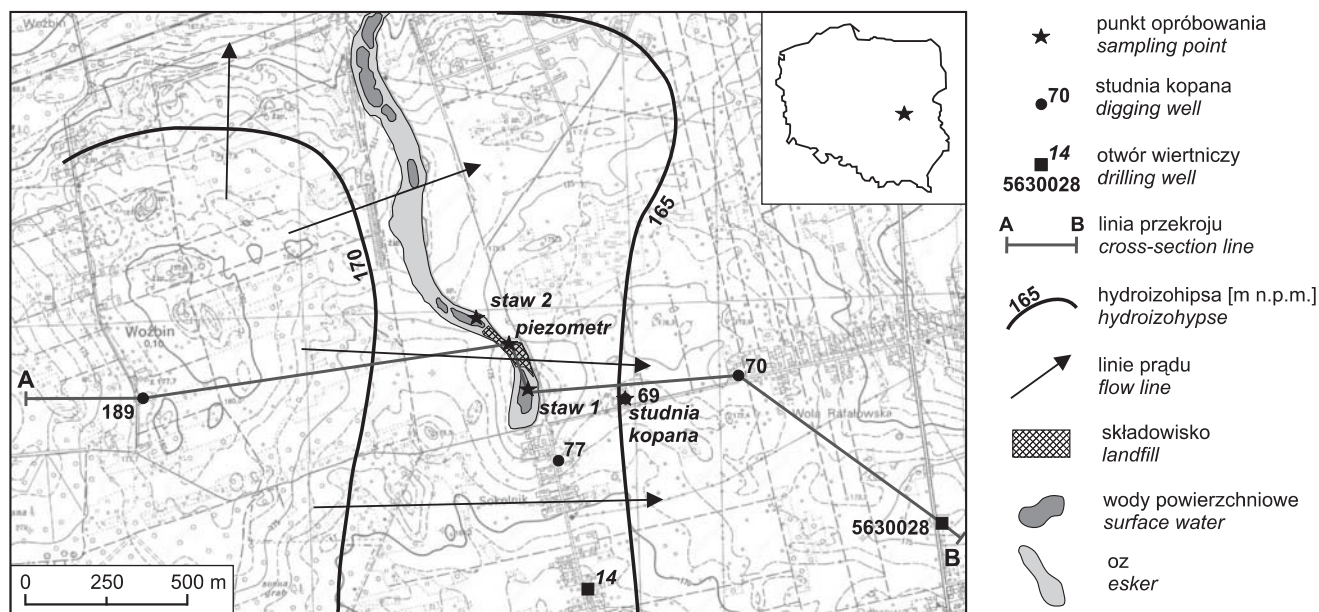


Fig. 1. Lokalizacja terenu badań

Location of the study area

rynną w miejscu składowania odpadów wynosiła 6 m, zaś powierzchnia przez nie zajęta ok. 8000 m². Początkowo rekultywacja polegała na przykryciu odpadów 30-centymetrową warstwą przepuszczalnego gruntu, co zapobiegło wywiewaniu lekkich odpadów, zmniejszyło emisję aerozoli biologicznych oraz ograniczyło dostępność odpadów dla zwierząt (psy, lisy) (Furmaniak, 2001). Nie stanowiło to jednak zabezpieczenia przed wypłukiwaniem zanieczyszczeń przez wody opadowe, które łatwo mogły infiltrować przez niewielkiej miąższości warstwę gruntu. Ze względu na brak uszczelnienia niecki, po 2001 r. rozpoczęto rekultywację w kierunku zmniejszenia ujemnego wpływu na wody podziemne. Zgodnie z projektem (Furmaniak, 2001) bryła składowiska powinna być uformowana w taki sposób, aby możliwy był powierzchniowy odpływ wód opadowych. Wierzch

składowiska poddano uszczelnieniu zagęszczoną gliną o miąższości 0,5 m, przykrytą półmetrową warstwą piasku i żwiru, a następnie 0,3-metrową warstwą humusu, który miał stanowić podłoże dla roślinności rekultywacyjnej. W najwyższym punkcie kopuły składowiska wykonano komin odgazowujący, który umożliwia odprowadzanie powstających gazów. Ocieki ze składowiska nie są ujmowane. W założeniach projektu, rekultywacja miała odbywać się w kierunku leśnym. Do tej pory nie zastosowano się do zawartych w projekcie założeń dotyczących wprowadzenia na teren składowiska roślinności rekultywacyjnej. W odległości 270 m od składowiska, na kierunku przepływu wody podziemnej, znajduje się studnia kopana, z której czerpana jest woda dla zwierząt gospodarskich.

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

Z zebranych materiałów archiwalnych oraz wykonanego kartowania hydrogeologicznego wynika, że w bezpośrednim sąsiedztwie składowiska (na zachód od składowiska) występują dwie warstwy wodonośne w utworach czwartorzędu. Warstwy oddzielone są przepuszczalnym pakietem silnie zapiaszczonych glin, co powoduje, że znajdują się w więzi hydraulicznej. Na wschód od składowiska pakiet glin piaszczystych ulega całkowitemu wyklinowaniu i w tym regionie występuje już tylko jeden ciągły kompleks piaszczysty. Warstwa wodonośna zbudowana jest z piasków średnioziarnistych. Współczynnik filtracji, określony na podstawie danych archiwalnych (próbną pompowanie) ze studni 5630028

oraz badań własnych próbek gruntu (analiza sitowa, permeometr kolumnowy UPK-99), zawiera się w granicach 8,4–10,1 m/d. Przepływ wód podziemnych odbywa się z zachodu na wschód (na zachód od wyrobiska przebiega linia działu wodnego II rzędu pomiędzy dorzeczem Wisły i Narwi). Zwierciadło wody podziemnej o charakterze swobodnym występuje na głębokości od 8 do 10 m p.p.t. w zależności od deniwelacji terenu. Na skutek eksploatacji kruszywa piaszczysto-żwirowy nadkład warstwy wodonośnej został wybrany, w wyniku czego powstały stawy poeksploatacyjne (fig. 2).

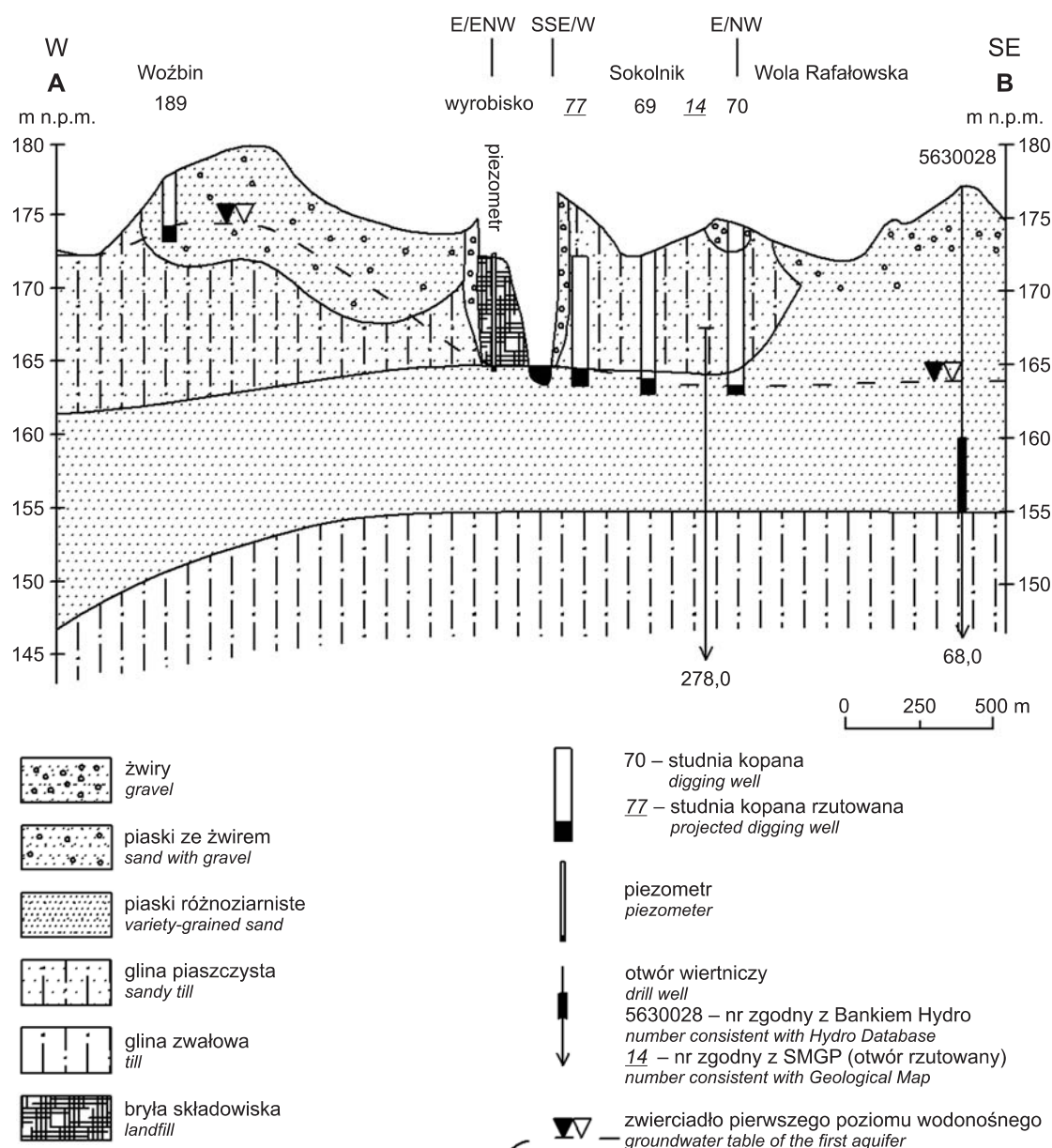


Fig. 2. Przekrój hydrogeologiczny

Hydrogeological cross-section

MATERIAŁ I METODY

Analizę jakości wód podziemnych i powierzchniowych oparto na danych archiwalnych oraz badaniach własnych składu chemicznego wód. Analizy archiwalne zostały wykonane przez Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Spółka z o.o. w Siedlcach. Od 2003 r. co roku przedsiębiorstwo pobiera próby i wykonuje 3 analizy fizykochemiczne w ramach monitoringu składowiska. Próbkę pobierane są: z piezometru wykonanego we wschodniej części składowiska oraz 2 stawów otaczających składowisko. Otwór obserwacyjny, zbudowany z rur PCV o średnicy 50 mm ujmuje pierwszy poziom wodonośny. Średnia głębokość do zwier-

ciadła w tym punkcie wynosi 8 m p.p.t. Laboratorium wykonuje oznaczenie następujących cech i składników wód podziemnych: pH, substancje rozpuszczone, chlorki, siarczany, żelazo ogólne, mangan, azot amonowy, azot azotanowy, kadm, cynk ogólny, ołów i miedź. W ramach badań własnych składowiska wykonano 2 opróbowania – w sierpniu 2009 r. oraz w październiku 2010 r. Próbkę do badań pobrano z 4 punktów – piezometru, zlokalizowanego na składowisku, 2 stawów oraz studni kopanej znajdującej się na kierunku przepływu wody podziemnej (fig. 1). Zaznaczyć należy, iż próbki pobrane były z tych samych miejsc, z których

pobierane są przez Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Spółka z o.o. w Siedlcach. Miejsca te wytypowane zostały w projekcie rekultywacji składowiska, jako reprezentatywne dla monitoringu oddziaływania składowiska na wody podziemne i powierzchniowe. Próbkę pobraną ze studni kopanej, znajdującej się na linii przepływu wody podziemnej stanowi uzupełnienie własne autorki. Pobór dodatkowej próbki miał na celu ocenę ewentualnej migracji zanieczyszczeń w strumieniu wód podziemnych. W sąsiedztwie składowiska brak jest otworu, który reprezentowałby strefę dopływu wód podziemnych do składowiska (studnia 189 jest zaniedbaną studnią leśną, w związku z tym chemizm jej wód nie może stanowić właściwego odniesienia dla wód dopływających do składowiska).

Podczas prac terenowych pomierzono podstawowe cechy fizyczne wód – przewodność elektrolityczną właściwą

(PEW) oraz odczyn (pH) i temperaturę. Pomiaru dokonano za pomocą wodoszczelnego miernika wielofunkcyjnego CX-401 firmy Elmetron. W pobranych wodach oznaczono jony główne (Ca, Mg, Na, K, SO_4 , Cl, HCO_3), składniki podrzędne (NH_4 , NO_3 , Al, Fe, Si) oraz mikroskładniki. Spośród 72 oznaczonych pierwiastków, wybrano te, których stężenia mogły wpływać na jakość wód – Ag, Cd, Cr, Cu, Mn, P, Pb, Zn. Stężenia boru, pierwiastka charakterystycznego dla odcieków ze składowiska nie przekraczały $0,3 \text{ mg/dm}^3$, stąd nie został on uwzględniony w charakterystyce badanych wód. Nie był on również oznaczany w ramach monitoringu składowiska. Analizy wody z 2009 r. zostały przeprowadzone w akredytowanym laboratorium AcmeLabs w Vancouver (Kanada), zaś z roku 2010 r. w Laboratorium Chemii Wód, Gleb i Skał Wydziału Geologii UW.

SKŁAD CHEMICZNY WÓD PODZIEMNYCH I POWIERZCHNIOWYCH

Chemizm badanych wód jest dość zróżnicowany. Zmienność zaznacza się zarówno w odniesieniu do miejsca poboru próbki, jak i w stosunku do roku opróbowania. Pełne analizy wykonane w roku 2009 i 2010, umożliwiają sklasyfikowanie i określenie typów hydrochemicznych badanych wód, wg klasyfikacji Szczukariewa–Priklonskiego, twardości oraz rodzaju wody (Pazdro, Kozerski, 1990). Wody powierzchniowe są wodami słodkimi, średnio twardymi o typie $\text{HCO}_3\text{--Ca--Mg}$. W przypadku stawu 1, typ jest mało stabilny i zmienia się na $\text{HCO}_3\text{--Ca}$. W przypadku studni kopanej, już na poziomie jonów głównych i składników podrzędnych, uwidacznia się wpływ antropopresji na wody podziemne – woda jest średnio twardą akropogą, gdzie znaczący udział ma zawartość jonów Na^+ i NO_3^- (typ $\text{HCO}_3\text{--NO}_3\text{--Ca--Na}$). Skład chemiczny wody pobranej z piezometru jest wyraźnie zmieniony. Wyraża się to w podwyższonej mineralizacji (woda mineralna, słabo zmineralizowana) oraz twardości

ogólnej – woda bardzo twarda. Podobnie, jak w przypadku próbki ze stawu 1, typ hydrochemiczny ulega zmianie z $\text{HCO}_3\text{--Ca--Mg}$ w 2009 r. na $\text{HCO}_3\text{--SO}_4\text{--Ca}$ w 2010 r. (tab. 1).

Zmiany stężeń głównych jonów, wskazują na tożsame pochodzenie składników w badanych wodach, a tym samym zależność chemizmu wód powierzchniowych i podziemnych od składu chemicznego generowanego w wyniku przedostawania się substancji zanieczyszczających ze składowiska (fig. 3). Ścisła analogia dostrzegalna jest w przypadku próbek wód pobranych ze stawów. W przypadku wody ze studni kopanej, pojawiają się różnice w zawartościach azotanów oraz potasu (rok 2010), co wskazuje na dodatkowe ognisko zanieczyszczenia. Skład chemiczny tej wody kształtowany jest również w wyniku lokalnego przedostawania się substancji pochodzącej z rozkładu gnojowicy z pobliskiej obory lub też w wyniku nawożenia sąsiadujących pól.

Tabela 1

Typ hydrogeochemiczny, twardość ogólna oraz ilość substancji rozpuszczonych (TDS) w badanych wodach

Hydrogeochemical type, total hardness and total dissolved solids in the analyzed waters

Rok	Punkt poboru próbki	Typ hydrochemiczny	Twardość ogólna [$\text{mgCaCO}_3/\text{dm}^3$]	TDS [mg/dm^3]
2009	Staw 1	$\text{HCO}_3\text{--Ca--Mg}$	140,968 – średnio twarda	251,54 – słodka
	Staw 2	$\text{HCO}_3\text{--Ca--Mg}$	235,658 – średnio twarda	484,48 – słodka
	Studnia kopana	$\text{HCO}_3\text{--NO}_3\text{--Ca--Na}$	94,497 – średnio twarda	752,98 – akropoga
	Piezometr	$\text{HCO}_3\text{--Ca--Mg}$	641,768 – bardzo twarda	1600,69 – mineralna (słabo zmineralizowana)
2010	Staw 1	$\text{HCO}_3\text{--Ca}$	171,600 – średnio twarda	307,20 – słodka
	Staw 2	$\text{HCO}_3\text{--Ca--Mg}$	264,400 – średnio twarda	480,15 – słodka
	Studnia kopana	$\text{HCO}_3\text{--Ca--Na}$	191,800 – średnio twarda	560,34 – akropoga
	Piezometr	$\text{HCO}_3\text{--SO}_4\text{--Ca}$	748,400 – bardzo twarda	1336,80 – mineralna (słabo zmineralizowana)

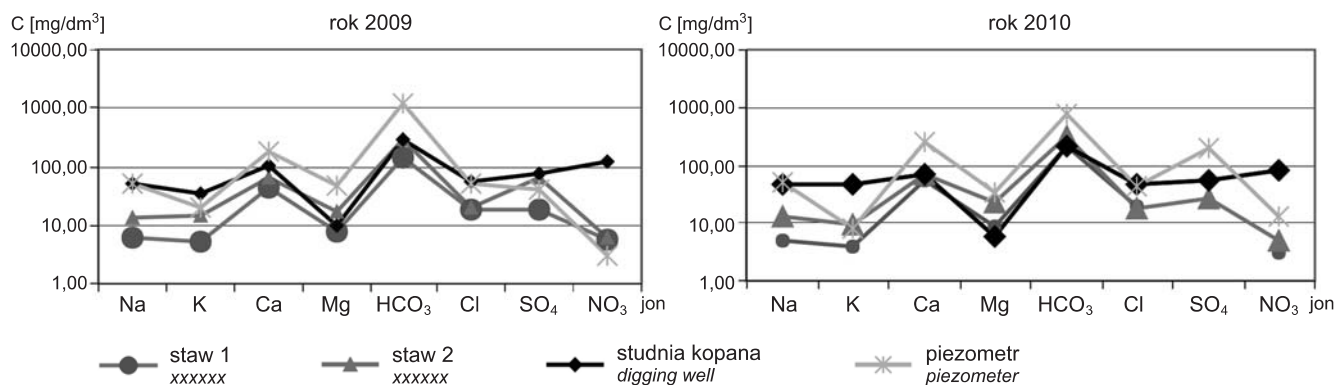


Fig. 3. Stężenia głównych jonów oraz azotanów w badanych wodach w 2009 i 2010 r.

Concentrations of major ions and nitrate in the analyzed waters in 2009 and 2010

JAKOŚĆ WÓD PODZIEMNYCH I POWIERZCHNIOWYCH

W celu określenia jakości wód podziemnych i powierzchniowych odniesiono się do obowiązujących w Polsce przepisów prawnych. Klasy jakości wód podziemnych zostały wyznaczone poprzez porównanie wartości stężeń głównych jonów, składników podrzędnych oraz mikroskładników występujących w wodzie z piezometru oraz studni kopanej z wartościami progowymi dla danej klasy jakości zawartymi w załączniku do Rozporządzenia Ministra Środowiska (2008a). Wszystkie wykonane analizy wskazują na słaby stan chemiczny badanych wód (tab. 2). Wody pobrane z piezometru należą do klasy V, bez widocznej tendencji do poprawiania się. Za przynależność do danej klasy odpowiada

szereg wskaźników, głównie metali ciężkich, ale także jony NH_4^+ , K^+ oraz HCO_3^- . Stężenie wodorowęglanów i potasu badane było tylko w 2 ostatnich latach (próbki własne), ale prawdopodobnie ich udział był także znaczący w latach poprzednich. Najczęściej pojawiającymi się pierwiastkami, odpowiedzialnymi za złą jakość wód są ołów i kadm. Stan chemiczny wody pobranej ze studni kopanej jest również zły. W roku 2009 za zły stan chemiczny odpowiedzialne były głównie związki biogenne, nadając wodzie IV klasę jakości. W wodzie z 2010 r. pojawiają się znaczące stężenia kadmu, które wraz z potasem degradują wodę do klasy V. Brak oznaczeń z lat wcześniejszych nie pozwala wnioskować

Tabela 2

Klasy jakości wód podziemnych wg Rozporządzenia... (2008a)

Classes of groundwater quality according to Regulation... (2008a)

Data poboru próbki	Punkt poboru próbki	Klasa jakości	Wskaźniki decydujące	Przydatność do spożycia
05.11.03	Piezometr	V	Pb, Mn, Zn, NH_4	NON (SO_4 , Mn, Pb, NH_4)
04.11.04			Cr, Pb, Fe, Zn, Cu, NH_4	NON (Cr, Fe, Mn, Pb, Cu, NH_4 , NO_2)
01.12.05			Pb, Zn, Cu, NH_4	NON (Fe, Pb, Cu, NH_4)
30.11.06			Pb, NH_4 , pH	NON (Pb, Mn, NH_4 , Fe)
12.12.07			Pb, NH_4	NON (Pb, Mn, NH_4)
26.11.08			Pb, Fe, NH_4	NON (Pb, Fe, NH_4)
02.08.09			Cd, K, HCO_3 , PO_4	NON (Cd, Mn)
07.11.10			Ca, Cd, HCO_3	NON (Cd)
02.08.09	Studnia kopana	IV	NO_3 , K, PO_4	NON (NO_3)
07.11.10		V	Cd, K	NON (Cd, NO_3)

Tabela 3

Stan chemiczny wód powierzchniowych wg Rozporządzenia... (2008b)

Chemical state of surface water according to Regulation... (2008b)

Data poboru próbki	Punkt poboru próbki	Stan wody	Wskaźniki decydujące
05.11.03	Staw 1	zły	Pb
04.11.04			Pb, Zn
01.12.05			Pb, Cu
30.11.06			Pb
12.12.07			Pb
26.11.08			Pb
02.08.09			P, Cd
07.11.10			Cd
05.11.03	Staw 2	dobry	
04.11.04		zły	Pb
01.12.05			Pb, Cu
30.11.06			Pb
12.12.07			Pb
26.11.08			Pb, Cu
02.08.09			P
07.11.10			PEW

o ewentualnej migracji wodnej metali ciężkich i ich znaczącego udziału w formowaniu się składu chemicznego wód badanej studni.

W celu zwrócenia uwagi na inne substancje, których znaczne stężenia mają negatywny wpływ na jakość wody,

dodatkowo skład chemiczny przeanalizowano pod kątem przydatności do spożycia (Rozporządzenie..., 2007, 2010). Wszystkie badane wody nie spełniają kryteriów dla wód pitnych, a w wodach pobranych ze studni kopanej, znaczący wpływ na jakość mają azotany.

Tabela 4

Główne charakterystyki statystyczne stężeń jonów w badanych wodach wraz z przekroczeniem wartości granicznych wg właściwych rozporządzeń (Rozporządzenie..., 2008a, b)

Main statistical characteristics of ions concentration in the analyzed waters with exceeding values according to Regulations... (2008a, b)

Punkt poboru próbki	Wartość	pH	Substancje rozpuszczone	Na	K	Ca	Mg	HCO ₃	Cl	SO ₄	Fe	Mn
Jednostka		[mg/dm ³]										
Piezometr	średnia	7,06	1024,0	52,81	14,43	212,40	40,17	969,58	90,17	126,33	12,5413	0,3731
	max	7,60	1508,0	53,21	20,56	243,77	46,25	1192,28	158,46	393,19	80,0000	1,0900
	min	6,44	352,0	52,40	8,30	181,04	34,10	746,89	18,00	14,00	0,0140	0,0200
Liczebność populacji		8	8	2	2	2	2	2	8	8	8	7
Studnia kopana	średnia	6,87	683,0	48,85	40,97	84,55	7,83	251,32	52,00	66,50	0,0350	0,0055
	max	6,98	776,0	50,54	47,90	102,01	9,73	294,65	57,00	78,00	0,0529	0,0074
	min	6,75	590,0	47,15	34,04	67,09	5,93	207,99	47,01	55,00	0,0170	0,0037
Liczebność populacji		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Staw 1	średnia	7,50	248,8	5,43	4,52	48,94	8,32	178,51	23,83	34,15	0,1054	0,0452
	max	8,04	410,0	5,97	5,19	54,59	8,61	211,53	35,00	56,40	0,1771	0,1100
	min	6,70	159,0	4,90	3,85	43,28	8,02	145,50	19,00	14,00	0,0500	0,0033
Liczebność populacji		8	8	2	2	2	2	2	8	7	8	7
Staw 2	średnia	7,15	415,5	13,16	11,84	67,52	19,84	299,72	31,32	68,52	0,0437	0,0826
	max	7,86	627,0	13,28	14,44	68,78	22,57	316,14	50,00	123,86	0,0800	0,3800
	min	6,34	290,0	13,05	9,25	66,27	17,11	283,30	17,94	10,50	0,0100	0,0009
Liczebność populacji		8	8	2	2	2	2	2	8	8	8	7
Punkt poboru próbki	Próbka	NH ₄	NO ₂	NO ₃	P	Al	Ag	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
Jednostka		[mg/dm ³]										
Piezometr	średnia	40,881	0,015	8,696	2,976	0,093	0,0020	0,0174	0,2906	0,9793	1,8158	50,1755
	max	106,766	0,089	21,434	2,976	0,144	0,0020	0,0192	0,8580	3,0800	12,8400	393,1900
	min	2,366	0,000	3,100	2,976	0,042	0,0020	0,0156	0,0013	0,0014	0,0003	0,0057
Liczebność populacji		6	6	8	1	2	1	5	3	7	8	8
Studnia kopana	średnia	5,000	0,000	103,407	5,050	0,040	0,0022	0,0073	0,0075	0,0054	0,0016	0,0222
	max	5,000	0,000	124,886	5,050	0,052	0,0022	0,0119	0,0135	0,0062	0,0029	0,0281
	min	5,000	0,000	81,929	5,050	0,027	0,0022	0,0027	0,0014	0,0046	0,0003	0,0163
Liczebność populacji		1	1	2	1	2	1	2	2	2	2	7
Staw 1	średnia	0,670	0,000	1,389	0,133	0,012	0,0016	0,0586	0,0116	0,0268	0,0564	3,1348
	max	3,459	0,000	5,757	0,133	0,014	0,0016	0,1161	0,0200	0,0920	0,1150	20,1790
	min	0,000	0,000	0,000	0,133	0,010	0,0016	0,0011	0,0019	0,0007	0,0004	0,0110
Liczebność populacji		6	6	8	1	2	1	5	3	7	8	7
Staw 2	średnia	0,348	0,003	1,753	0,130	0,012	0,0024	0,1313	0,0074	0,2393	0,0516	0,1794
	max	0,861	0,016	6,200	0,130	0,014	0,0024	0,2622	0,0133	0,6600	0,2060	0,6620
	min	0,000	0,000	0,000	0,130	0,011	0,0024	0,0004	0,0015	0,0010	0,0002	0,0041
Liczebność populacji		6	6	8	1	2	1	2	2	7	8	2

* czcionką pogrubioną zaznaczono wartości przekroczone wg Rozporządzeń... (2008a, b)

W przypadku wód powierzchniowych, wyniki zawartości miedzi, cynku i chromu porównano z wartościami granicznymi wskaźników jakości wód, z grupy substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, odnoszących się do dobrego i wyższego niż dobry stanu ekologicznego jednolitych części wód powierzchniowych, zaś wyniki zawartości kadmu i ołowiu z wartościami granicznymi chemicznych wskaźników jakości wód (Rozporządzenie..., 2008b). Dobry stan miała tylko 1 próbka wody, pobrana ze stawu 2 w roku 2003. Pozostałe oznaczenia wskazują na zły stan wód powierzchniowych (tab. 3). Wpływ na jakość ma tu głównie ponadnormatywne występowanie ołowiu, który pojawia się prawie we wszystkich oznaczeniach. W niektórych latach występują przekroczenia cynku i miedzi, zaś wyniki ostatnich oznaczeń prób ze stawu 1, wskazują na udział kadmu. W roku

2009 stwierdzono w obu analizach duże stężenia fosforu, który nie był oznaczany w latach wcześniejszych (wartość graniczną dla fosforu przyjęto dla współczynnika Schindlera >2). W roku 2010 o złym stanie wody w stawie 2 zadecydowała przewodność elektrolityczna właściwa.

Dokonana ocena stanu badanych wód potwierdza znaczne ich przeobrażenie. Wyniki wieloletnich obserwacji nie dają żadnych podstaw do zaobserwowania tendencji poprawiania się stanu wód badanych środowisk.

W celu określenia poziomu na jakim wartości poszczególnych stężeń zostały przekroczone w stosunku do wartości progowych określonych w Rozporządzeniach (2008 a i b), w tabeli 4 zestawiono ich wartości minimalne, średnie i maksymalne.

WYNIKI GEOCHEMICZNEGO MODELOWANIA SPECJACYJNEGO

Pierwiastki chemiczne występują w roztworze w różnych formach, które w zależności od warunków fizykochemicznych są mniej lub bardziej mobilne w środowisku wodnym. Formy występowania pierwiastka mają istotne znaczenie dla przemian biologicznych oraz toksycznego oddziaływania na organizmy (Macioszczyk, red., 2006). W celu poznania i określenia dystrybucji poszczególnych form pierwiastków znajdujących się w analizowanych roztworach wodnych, wykonano modelowanie geochemiczne. Do modelowania wykorzystano program PHREEQC w wersji 2.17.01. Obliczenia termodynamiczne wykonano przy użyciu bazy danych wateq4f.dat, uzupełnionej bazą minteq.dat. Do modelowania wybrano próbki zawierające pełne i najbardziej wiarygodne analizy dla każdego z opisywanych środowisk (analizy wykonane w 2009 r.). W pierwszym etapie modelowania obliczono stężenia molowe wprowadzonych jonów, które porównano ze stężeniami pomierzonymi. Zweryfikowane stężenia wprowadzono ponownie do modelu, uzyskując molową zawartość poszczególnych form. Dla każdej specjacji obliczono jej procentowy udział w roztworze względem macierzystego pierwiastka. W tabeli nr 5 zestawiono uzyskane rozkłady specjacji dla poszczególnych jonów. Zostały uwzględnione tylko te specjacje, których zawartość przekraczała 1% stężenia danego pierwiastka. W wyniku modelowania, dla każdego roztworu uzyskano ok. 200 faz mineralnych. W tabeli 6 przedstawiono przykładowe wskaźniki nasycenia dla próbki pobranej ze stawu 2.

We wszystkich analizach główne kationy występują w postaci prostych jonów Ca^{2+} , Mg^{+2} , K^{+} , Na^{+} w ilościach powyżej 90,0%. W wodzie z piezometru notuje się większy udział uwodnionych węglanów wapnia i magnezu, podczas gdy w pozostałych analizach przeważają siarczany tych metali. Dodatkowo pojawiają się tu uwodnione fosforany, które nie występują w pozostałych oznaczeniach. Jony Cl^{-} zachowują się najbardziej stabilnie spośród wszystkich anionów – praktycznie 100% chloru występuje jako forma Cl^{-} ,

co jest efektem wysokiej mobilności chemicznej tego pierwiastka. Rozkład specjacji węgla wyraźnie różnicuje wody podziemne od powierzchniowych poprzez proporcje zawartości jonów wodorowęglanowych względem CO_2 pomimo dominacji w obu przypadkach jonów HCO_3^{-} . W wodach powierzchniowych zawartość CO_2 , jest większa od tej w wodach podziemnych, co możliwe jest poprzez łatwy kontakt z powietrzem atmosferycznym. W wodzie z piezometru powyżej 1% występuje również uwodniony węglan wapnia. Licznie występują połączenia fosforu z jonami Ca^{2+} i Mg^{2+} , ale także Fe^{2+} . Jony te mogą powodować wypadanie fosforu z toni wodnej i szybką sedimentację w osadach dennych (Dojlido, 1995). Wskaźniki nasycenia dla związków fosforu wskazują na przesycenie roztworu względem tych faz (tab. 6). Glin występuje w formie wodorotlenków. Ziola i in. (2008) podają, iż do najbardziej toksycznych form glinu należą hydroksy formy $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$. Wodorotlenki $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ są szczególnie szkodliwe dla ryb, gdyż wnikają poprzez skrzela i kumulują się w bardzo dużych ilościach. Formy te charakteryzuje zdolność łatwego przenikania przez błony komórkowe, w których obniżają aktywność wielu enzymów, a poprzez polimeryzację osadzają się na skrzelach, blokując w ten sposób procesy wymiany jonowej i oddychanie u ryb (Ziola i in., 2008). Największą zawartość $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ notuje się w stawie 2, gdzie stanowi ponad 30% wszystkich specjacji. W pozostałych oznaczeniach wynosi ok. 19% (piezometr i studnia) oraz ok. 16% w stawie 1. Forma $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$ we wszystkich wodach stanowi ok. 2%. Największą zawartość ma $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$, który występuje powyżej 70% w wodzie z piezometru, studni i stawie 1, zaś w wodzie ze stawu 2 jego udział wynosi ok. 57%. Glin pojawia się również w trudno rozpuszczalnej formie $\text{Al}(\text{OH})_3$. Wszystkie formy glinu cechuje niedosycenie względem roztworu. Zawartość srebra w badanych wodach jest niewielka, jednak z uwagi na dużą toksyczność tego pierwiastka rozkład specjacji jest zasadny. Pierwiastek ten występuje w trzech

Tabela 5

Zestawienie głównych form występowania pierwiastków w badanych wodach

List of main ions speciation in the analyzed waters

Pierwiastek	Specjacja	Piezometr	Studnia	Staw 1	Staw 2	Pierwiastek	Specjacja	Piezometr	Studnia	Staw 1	Staw 2
		udział %						udział %			
Ca	Ca ²⁺	90,01	93,25	96,85	93,17	Al	Al(OH) ₄ ⁻	72,83	72,84	74,69	57,42
	CaHCO ₃ ⁺	6,94	1,88	1,40	2,09		Al(OH) ₂ ⁺	19,49	19,49	16,65	30,72
	CaSO ₄	1,71	4,00	1,70	4,67		Al(OH) ₃	5,29	5,36	7,81	9,11
	CaHPO ₄	1,00	–	–	–		Al(OH) ²⁺	2,20	2,11	–	2,50
Mg	Mg ²⁺	88,50	92,91	96,70	92,84	Ag	Ag ⁺	24,62	22,34	50,17	49,69
	MgHCO ₃ ⁺	8,34	2,28	1,37	2,05		AgCl	64,05	65,43	46,75	46,77
	MgSO ₄	1,54	3,65	1,84	5,06		AgCl ₂ ⁻	10,54	11,78	2,60	2,74
	MgHPO ₄	1,35	–	–	–	Cd	Cd ²⁺	73,38	80,54	90,61	85,39
Na	Na ⁺	99,31	99,68	99,88	99,69		CdHCO ₃ ⁺	18,81	5,41	3,51	5,13
K	K ⁺	99,89	99,82	99,92	99,76		CdCl ⁺	5,55	7,03	3,42	3,13
Cl	Cl ⁻	100,00	100,00	99,98	100,00		CdSO ₄	2,07	5,16	2,32	6,22
C(4)	HCO ₃ ⁻	72,20	72,92	68,47	58,88		Cr	CdNO ₃ ⁺	–	1,73	–
	CO ₂	25,21	25,78	30,65	40,02	Cr(OH) ₂ ⁺		100,00	100,00	100,00	100,00
	CaHCO ₃ ⁺	1,60	–	–	–	Cu(1)		Cu ⁺	65,26	60,36	92,62
S(6)	SO ₄ ²⁻	75,02	82,87	86,77	82,47		CuCl ₂ ⁻	34,64	39,51	7,37	7,80
	CaSO ₄	17,64	12,54	9,81	11,78	Cu(2)	CuCO ₃	60,41	45,54	38,46	36,72
	MgSO ₄	6,70	1,80	3,25	5,43		CuHCO ₃ ⁺	27,68	20,57	18,29	27,62
	NH ₄ SO ₄ ⁻	–	1,82	–	–		Cu ²⁺	6,81	19,32	29,75	29,02
N(-3)	NHO ₄ ⁺	99,64	99,37	–	99,37		Cu(OH) ₂	4,23	12,65	11,69	4,39
N(5)	NO ₃ ⁻	100,00	100,00	100,00	100,00		CuOH ⁺	–	–	1,20	–
P	H ₂ PO ₄ ⁻	44,49	52,53	64,05	69,06		Pb	CuSO ₄	–	–	–
	HPO ₄ ²⁻	27,91	31,71	24,03	17,77	PbCO ₃		78,28	71,43	66,29	60,02
	CaHPO ₄	15,37	11,25	7,09	6,60	PbHCO ₃ ⁺		17,56	15,81	15,44	22,11
	MgHPO ₄	8,71	2,41	2,93	3,81	Pb ²⁺		2,73	9,37	15,85	14,66
	CaH ₂ PO ₄ ⁺	2,00	1,44	1,17	1,73	Pb(CO ₃) ₂ ²⁻		1,01	–	–	–
	MgH ₂ PO ₄ ⁺	1,07	–	–	–	PbSO ₄		–	1,29	–	2,15
Fe(2)	Fe ²⁺	49,72	73,66	87,11	80,59	Zn	PbOH ⁺	–	–	1,25	–
	FeHCO ₃ ⁺	40,32	15,66	10,68	15,30		Zn ²⁺	41,45	70,79	81,46	74,19
	FeHPO ₄	5,28	5,45	–	–		ZnHCO ₃ ⁺	42,32	18,95	12,58	17,73
	FeCO ₃	1,97	–	–	0,46		ZnSO ₄	–	3,59	1,68	3,49
	FeH ₂ PO ₄ ⁺	1,87	1,90	–	–		ZnCO ₃	13,66	6,20	3,91	4,36
FeSO ₄	–	2,40	1,29	3,40	Zn(CO ₃) ₂ ²⁻	1,50	–	–	–		
Fe(3)	Fe(OH) ₂ ⁺	71,05	70,75	67,39	76,50	B	H ₃ BO ₃	99,67	99,63	99,68	99,80
	Fe(OH) ₃	28,79	29,07	32,41	23,27	Si	H ₄ SiO ₄	99,93	99,93	99,91	99,95
Mn(2)	Mn ²⁺	53,44	79,32	87,34	81,20	Mn(3)	Mn ³⁺	100,00	100,00	100,00	100,00
	MnHCO ₃ ⁺	38,62	15,04	9,55	13,74						
	MnCO ₃	7,01	2,77	1,67	1,52						
	MnSO ₄	–	2,55	1,29	3,42						

Tabela 6

Wskaźniki nasycenia dla wybranych faz mineralnych na przykładzie wody pobranej ze stawu 2

Saturation indices for selected mineral phases for water collected from the 2nd pond

Wzór chemiczny fazy mineralnej	log K (wg wateq4f)	Delta h	Dla 20°C stan równowagi			SI w warstwie wodonośnej	Stan
			log K dla 20°C	– 5% log K	+ 5% log K		
Ag	–5,30	–	–5,300	–5,035	–5,565	1,83	przesycenie
Cd	0,47	–	0,470	0,447	0,494	–30,49	niedosyt
Pb	4,65	–	4,650	4,418	4,883	–22,27	niedosyt
Zn	0,99	–	0,990	0,941	1,040	–41,44	niedosyt
Cu	2,89	–	2,890	2,746	3,035	–4,83	niedosyt
AlOOH	8,584	–28,181	8,936	8,489	9,383	1,47	niedosyt
AlOOH	6,879	–24,681	7,188	6,828	7,547	3,22	niedosyt
Al(OH) ₃	8,11	–22,80	8,395	7,975	8,815	2,01	niedosyt
Cd(OH) ₂	–20,35	–	–20,350	–19,333	–21,368	–9,31	przesycenie
Cd(OH) ₂	13,73	–20,77	13,990	13,290	14,689	–9,65	niedosyt
Cu(OH) ₂	8,64	–15,25	8,831	8,389	9,272	–4,32	niedosyt
Fe(OH) ₃	4,891	–	4,891	4,646	5,136	–1,51	niedosyt
FeOOH	–1	–14,48	–0,819	–0,778	–0,860	4,20	przesycenie
Zn(OH) ₂	12,45	–	12,450	11,828	13,073	–6,65	niedosyt
Pb(OH) ₂	8,15	–13,99	8,325	7,909	8,741	–5,31	niedosyt
AgBr	–12,27	20,17	–12,522	–11,896	–13,148	–1,71	przesycenie
AgCl	–9,75	15,652	–9,946	–9,448	–10,443	–1,34	przesycenie
PbCl ₂	–4,77	5,60	–4,840	–4,598	–5,082	–11,75	niedosyt
ZnCl ₂	0,45	8,50	0,344	0,327	0,361	–21,04	niedosyt
Ag ₂ CO ₃	–11,07	9,53	–11,189	–10,630	–11,749	–11,27	równowaga
PbCO ₃	–13,13	4,86	–13,191	–12,531	–13,850	–3,29	przesycenie
CuCO ₃	–9,63	–	–9,630	–9,149	–10,112	–5,34	przesycenie
CdCO ₃	–12,10	–0,019	–12,100	–11,495	–12,705	–3,04	przesycenie
FeCO ₃	–10,89	–2,48	–10,859	–10,316	–11,402	–2,61	przesycenie
ZnCO ₃	–10	–4,36	–9,945	–9,448	–10,443	–3,74	przesycenie
Pb ₂ O ₃	61,04	–	61,040	57,988	64,092	–34,00	niedosyt
Pb ₃ (PO ₄) ₂	–19,67	–1,67	–19,649	–18,667	–20,632	–9,93	przesycenie
FePO ₄ ·2H ₂ O	–26,40	–2,03	–26,375	–25,056	–27,693	–1,94	przesycenie
PbHPO ₄	–11,46	7,04	–11,548	–10,971	–12,125	–4,75	przesycenie
PbSO ₄	–7,79	2,15	–7,817	–7,426	–8,208	–5,62	przesycenie
CuSO ₄	3,01	–18,14	3,237	3,075	3,399	–15,17	niedosyt
Cu ₂ SO ₄	–1,95	–4,56	–1,893	–1,798	–1,988	–21,14	niedosyt
ZnSO ₄	3,01	–19,20	3,250	3,088	3,413	–13,89	niedosyt

znaczących specjacji. W wodach podziemnych dominuje AgCl – ponad 60%, jony proste Ag⁺ stanowią niewiele ponad 22%, zaś AgCl₂[–] ok. 10%. W wodach podziemnych rozkład dwóch pierwszych form jest bardziej równomierny, z niewielką przewagą jonów prostych Ag, które stanowią ok. 50%. Zawartość trudno rozpuszczalnego chlorku srebra wynosi ok. 46 %, zaś AgCl₂[–] nieco ponad 2 %. Formy proste srebra są bardzo mobilne i zdolne do tworzenia mutagennych połączeń z białkami DNA organizmów, powodując ich

obumieranie (Bugla-Płoskońska, Leszkiewicz, 2007). Obecność jonów chlorkowych prowadzi do natychmiastowego wytrącania jonów AgCl (tab. 6) (Macioszczyk, Dobrzyński, 2007). W połączeniu z innymi metalami ciężkimi, takimi jak Cu, Cd, Cr, Zn, Pb, srebro ma działanie synergiczne. Główna postać miedzi aktywnej toksycznie to jon miedziowy Cu²⁺, choć wykazano też toksyczne działanie dwu zjonizowanych wodorotlenków miedziowych CuOH⁺ i Cu(OH)₂ (LaGrega i in., 2010). Spośród tych form największą ilość stanowi jon

Cu^{2+} , przy czym jego udział jest wyraźnie większy w wodach powierzchniowych – ok. 30 %. Najmniejsze wartości związane są z próbką z piezometru, gdzie dominuje forma węglanowa oraz uwodnione węglany miedzi. CuOH^+ pojawia się w niewielkich ilościach tylko w stawie 1. Główne formy kadmu i cynku to jony proste, przy czym największe ilości tych form związane są z wodami powierzchniowymi oraz studnią kopaną. W wodzie z piezometru, znaczącą ilość stanowią uwodnione węglany tych pierwiastków. Chrom występuje tylko na trzecim stopniu utlenienia jako $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. Ołów tworzy trzy główne specjacje (PbCO_3 , PbHCO_3^+ , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$), przy czym największą ilość stanowi PbCO_3 . Jon Pb^{2+} pojawia się w większych ilościach w wodach powierzchniowych, zaś w wodach podziemnych stanowi mniej

niż 10% udziału. Formy pozostałych pierwiastków przedstawiono w tabeli 5.

Na podstawie rozkładu specjacji, trudno jest wnioskować o ilościowym wpływie składowiska na poszczególne środowiska. W migracji wodnej pierwiastków, duże znaczenie mają formy węglanowe oraz niektóre chlorki i siarczany. Przesycenie roztworów tymi fazami, powoduje ich wytrącanie i w przypadku wód powierzchniowych, unieruchomienie w osadach dennych (tab. 6). Kumulacja metali ciężkich w osadach dennych wraz z procesami eutrofizacji i zasolenia może doprowadzić do zaniku wrażliwych osobników roślinności wodnej. Szkodliwy wpływ zanieczyszczeń zawartych w osadach na organizmy wodne został szeroko udokumentowany (Madeyski, Tarnawski, 2006).

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania składu chemicznego wód podziemnych i powierzchniowych oraz analiza materiałów archiwalnych jednoznacznie wskazuje na znaczne przeobrażenie wód w rejonie składowiska odpadów w Sokolniku. Brak zabezpieczenia składowiska, ujmowania odcieków oraz niepełne zastosowanie się do wymogów zawartych w projekcie rekultywacyjnym skutkują przedostawaniem się do środowiska wodnego toksycznych związków chemicznych. Istnieje szereg wskaźników decydujących o przynależności do złej klasy jakości wód podziemnych oraz złego stanu wód powierzchniowych. Są to głównie metale ciężkie, takie jak ołów, miedź, kadm, cynk, ale także podwyższone zawartości jonów amonowych (piezometr) i fosforu oraz wysokie wartości przewodności elektrolitycznej właściwej. Wody ze studni gospodarskiej dodatkowo poddane są silnej antropopresji lokalnej. Na jakość wody w tej studni wpływają także składniki pochodzące z gnojowicy i nawożenia sąsiednich pól (azotany, potas). Przekroczenia progowe jonów występują nie tylko na poziomie maksy-

malnych, ale także średnich oraz minimalnych stężeń. Wyniki siedmioletniego monitoringu w rejonie składowiska (2003–2010) nie dają podstaw do stwierdzenia poprawy jakości wód. Wykonane modelowanie geochemiczne, którego celem był opis udziału poszczególnych form pierwiastków pojawiających się w danych środowiskach, wyraźnie różnicuje wody podziemne od powierzchniowych. Metale ciężkie występują zarówno w formach migracyjnych, jak i tworzą toksyczne wodorotlenki, węglany, siarczany i chlorki. Wskaźniki nasycenia, na przykładzie wody ze stawu 2, pokazują, iż część metali ciężkich ulega wytrącaniu i przechodzi do osadów dennych. Kumulacja metali ciężkich w osadach dennych wraz z procesami eutrofizacji i zasolenia może mieć znaczny wpływ na organizmy występujące w wodach powierzchniowych.

Pełny obraz oddziaływania składowiska na środowisko mógłby być uzyskany po analizie osadów dennych okalających je stawów. Celowa byłaby również analiza zmian jakości wody wzdłuż linii prądu.

LITERATURA

- BRUJ M., 2005 — Objąsnienia do Szczegółowej mapy geologicznej Polski w skali 1:50 000. Ark. Latowicz (0563). Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- BUGLA-PŁOSKOŃSKA G., LESZKIEWICZ A., 2007 — Biologiczna aktywność srebra i jego zastosowanie w medycynie. *Kosmos. Problemy nauk biologicznych*, **56**, 1–2: 115–122.
- DOJLIDO J. R., 1995 — Chemia wód powierzchniowych. Wyd. Ekonomia i środowisko, Białystok.
- FURMANIAK R., 2001 — Projekt rekultywacji dzikiego wysypiska odpadów we wsi Sokolnik, gmina Mrozy. Arch. gminy Mrozy.
- LaGREGA M.D., BUCKINGHAM P.L., EVANS J. C., ENVIRONMENTAL RESOURCES MANAGEMENT, 2010 — Hazardous Waste Management.
- MACIOSZCZYK A. (red.), 2006 — Podstawy hydrogeologii stosowanej. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D., 2007 — Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- MADEYSKI M., TARNAWSKI M., 2006 — Ocena stanu ekologicznego osadów dennych wybranych małych zbiorników wodnych. *Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich*, **4**, 3: 107–116.
- PAZDRO Z., KOZERSKI B., 1990 — Hydrogeologia ogólna. Wyd. Geol., Warszawa.
- ROZPORZĄDZENIE (a) Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (Dz.U. 2008 r., Nr 143 poz. 896).

ROZPORZĄDZENIE (b) Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie sposobu klasyfikacji jednolitych części wód powierzchniowych (Dz.U. 2008 r., Nr 162 poz. 1008).

ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2007 r., Nr 61 poz. 417).

ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2010 r., Nr 72 poz. 466).

SOKOŁOWKI H., 1956 — Wyniki robót poszukiwawczych w rejonie miejsc. Sokolnik; Karta rejestracyjna złoża kruszywa naturalnego - pospółki w Sokolniku, powiat Mińsk Mazowiecki, woj. warszawskie. CBDG, PIG-PIB, Warszawa.

ZIOŁA A., FRANKOWSKI M., SIEPAK J., 2008 — Toksyczność glinu – fakt czy mit? *Laboratorium*, 3: 56–61.

SUMMARY

The study of chemical composition of groundwater and surface water as well as analysis of archival materials clearly indicate the significant transformation of water in the Sokolnik landfill area. The lack of landfill protection and drainage of leachate, as well as incomplete implementation of the requirements recommended in the reclamation project result in the ingress of toxic chemicals into the aquatic environment. There are a number of indicators determining the class of poor quality of groundwater and surface water. These are mainly heavy metals such as lead, copper, cadmium, zinc, but also increased contents of ammonium ions (piezometre) and phosphorus and high values of electrical conductivity of water. Additionally, water from farm wells is under influence of strong local anthropopressure. The quality of water in the well is also affected by the ingredients derived from manures and fertilizers from adjacent fields (nitrates, potassium). Exceeding of the threshold ion values are not only at the maximum, but also medium and minimum concentra-

tions. The results of 7-year monitoring in the landfill region (2003–2010) do not warrant a statement to the water quality improvement. Implementation of geochemical modelling that aimed at the determination of the participation of specific forms of elements that appear in the environments, clearly differentiates the groundwater from the surface water. Heavy metals occur in forms of migration as well as create toxic hydroxides, carbonates, sulphates and chlorides. Saturation indexes of water from the second pond show that some heavy metals are precipitating and pass into the sediment. Accumulation of heavy metals in bottom sediments, together with the processes of eutrophication and salinity can have a significant impact on the organisms present in surface waters. Complete view of the effect of the landfill on the environment could be obtained by analysis of bottom sediments from the ponds. Changes in water quality analysis along the flow path would also be purposeful.

