

Andrzej Biłyk, Apolinary L. Kowal

Ocena stopnia zagrożenia terenów wodonośnych we Wrocławiu związkami chromu

Podstawowym źródłem pierwotnym wody dla aglomeracji wrocławskiej jest Oława, uzupełniana zasobami Nysy Kłodzkiej. Badania hydrologiczne prowadzone w okresie ostatnich 25 lat wykazały, że lokalne zasoby wód podziemnych są niewystarczające i mogą mieć dla Wrocławia jedynie znaczenie drugorzędne.

Wrocławskie tereny wodonośne zlokalizowane są w południowo-wschodniej części miasta, pomiędzy Odrą i szosą Wrocław-Oława, w rejonie Bierdzan, Świątnik, Mokrego Dworu, Radwanic i Siechnic. Jakkolwiek tereny te objęte są w całości strefą ochrony sanitarnej bezpośredniej i pośredniej, to jednak znajdują się w strefie bezpośredniego oddziaływania Huty "Siechnice".

Zakład Produkcji Wody "Na Grobli" ujmuje wodę z ujęć infiltracyjnych w ilości 90 tys. m³/d oraz wodę bezpośrednio z Oławy w ilości 30+40 tys. m³/d, co daje łącznie 120+130 tys. m³/d, natomiast do Zakładu Produkcji Wody "Mokry Dwór" doprowadzana jest tylko woda z Oławy w ilości 120+130 tys. m³/d.

Warunki hydrogeologiczne terenów wodonośnych

Czwartorzędowy poziom wodonośny tworzą żwiru i piaski grubo-, średnio- i drobnoziarniste, zalegające na nieprzepuszczalnej glinie morenowej. Średni współczynnik filtracji warstwy wodonośnej wynosi 40 m/d. Prawie cały obszar terenów wodonośnych izolowany jest od powierzchni terenu nierównomiernie zalegającymi warstwami słaboprzepuszczalnych i nieprzepuszczalnych glin, mułków i ilów. Wyjątek stanowi dość rozległy obszar w rejonie Huty "Siechnice", który przechodzi w wąski pas w kierunku III grupy studni. Na obszarze tym, o powierzchni

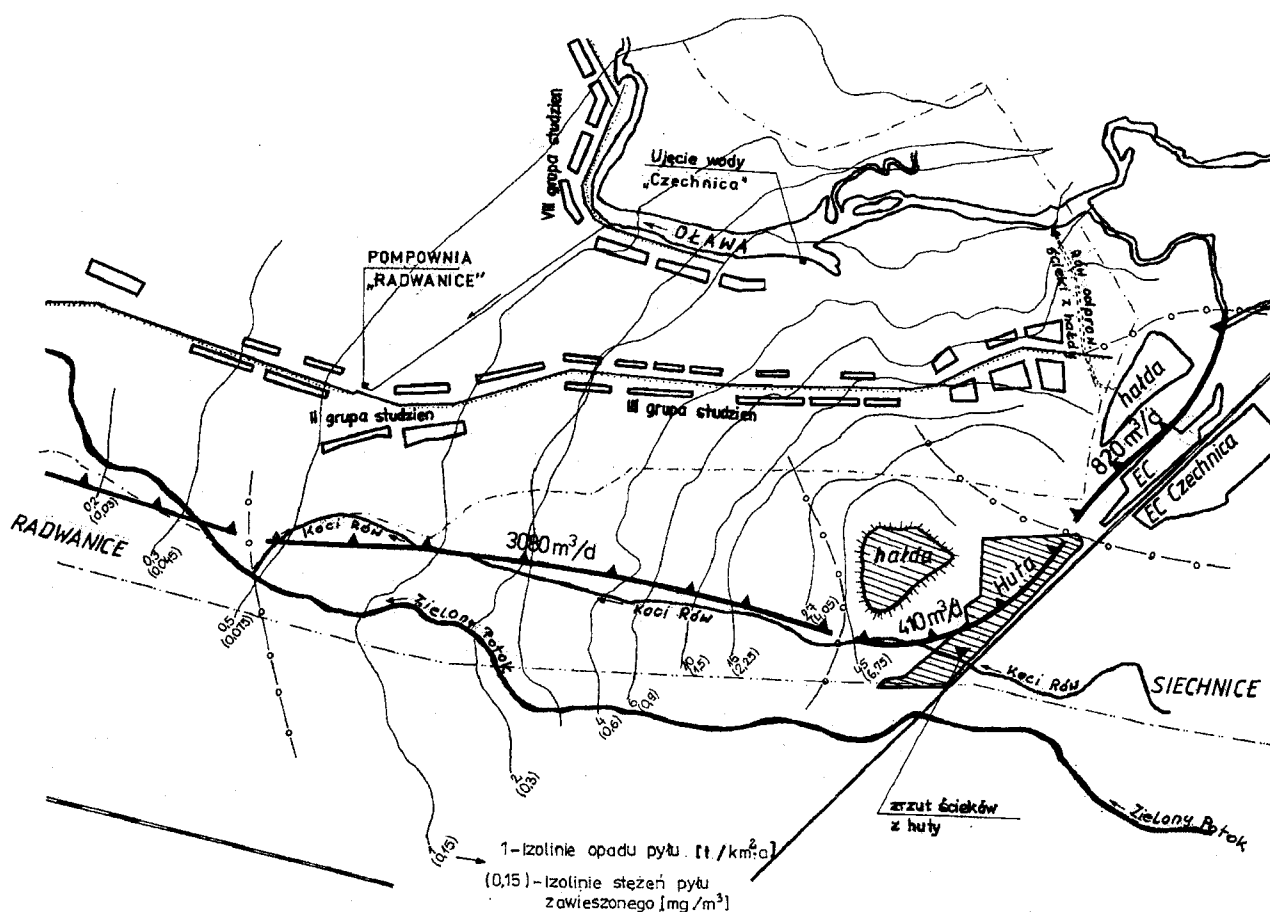
350 ha, brak jest powierzchniowej warstwy nieprzepuszczalnej, a bezpośrednio pod glebą występują utwory dobrze przepuszczalne. Jedynie składowisko odpadów pohutniczych posadowione jest na terenie nieprzepuszczalnym. Wody podziemne napływające na tereny wodonośne z kierunku południowo-zachodniego zasilane są wodami opadowymi i wodami powierzchniowymi infiltrującymi z Oławy, Zielonego Potoku i Kociego Rowu (rys. 1).

Natężenie dopływu wód podziemnych wynosi około 16 tys. m³/d. Najbardziej zagrożonym pasem z kierunku huty "Siechnice" napływa około 400 m³/d, zaś pasem z kierunku od huty do ujścia Kociego Rowu do Zielonego Potoku około 3 tys. m³/d. Wody te napływają do II i III grupy studni wraz z wodami infiltrującymi z Oławy [1]. Wydajność tych studni szacuje się na 25 tys. m³/d, z czego wody pochodzące z infiltracji sztucznej, ujmowane przez tę grupę studni, stanowią około 70+80 %.

Oddziaływanie Huty "Siechnice" na tereny wodonośne

Długotrwała działalność Huty "Siechnice", produkującej żelazochrom, spowodowała skażenie okolicznych terenów metalami ciężkimi. Głównym czynnikiem toksycznym emitowanym przez hutę był chrom w postaci jonowej, emitowany wraz z pyłami oraz składowany w hałdzie odpadów pohutniczych. W ostatnich latach pracy huta emitowała chrom do atmosfery w ilości 95 tCr/a ze źródeł zorganizowanych i około 126 tCr/a ze źródeł niezorganizowanych. Ilość pyłów opadłych na tereny wodonośne na kierunku północ-południe, w przeliczeniu na czyste pierwiastki, przedstawiono w tabeli 1.

W sumie opad metali ciężkich na tereny wodonośne wynosił od 0,03 do 6,92 t/km². a. Obszar największego opadu znajdował się w odległości 1 km na północny zachód od huty [1]. Wskutek opadu pyłów w powierzchniowej próchnicznej warstwie gleby stwierdzono znaczną akumulację chromu



Rys. 1. Napiływ wód podziemnych i transport eoliczny pyłów z Huty "Siechnice" na tereny wodonośne we Wrocławiu

oraz ołowiu, kadmu i boru. Gleby w promieniu 1 km od huty zawierają chrom w ilościach wyższych od 300 mgCr/kg, przekraczając 10-krotnie wartości tła geochemicznego. Zasięg skażenia roślin sięga 10 km [3].

W osadach dennych stawów infiltracyjnych oraz Oławy z rejonu oddziaływania huty stwierdzono występowanie chromu w ilościach od 20 do 108 mgCr/kg, a w niektórych próbach z najbliższego sąsiedztwa huty stężenie to dochodziło do 1.380 mgCr/kg, charakterystycznego dla terenów silnie skażonych. Zawartość chromu w piaskach warstwy wodonośnej była znacznie niższa, w porównaniu do jego zawartości w glebach, przekraczając jednak wartość tła geochemicznego. Maksymalne stężenia chromu występowały w bezpośrednim sąsiedztwie źródła zanieczyszczeń.

TABELA 1. EMISJA METALI W PYŁACH Z TERENÓW HUTY "SIECHNICE" ORAZ WIELKOŚĆ OPADU PYŁÓW NA TERENY WODONOŚNE

Pierwiastek	Emisja, t/a		Opad t/km ² · a
	zorganizowana	niezorganizowana	
Cr	95	126	0,02+4,5
Fe	9,5	12,6	0,01+2,3
As, Mn, Pb, Ni, V, Cu, Cd	43	3	0,005+0,12

Zawartość metali ciężkich w glebach, osadach dennych i piaskach warstwy wodonośnej przedstawiono w tabeli 2.

Bardzo znaczne ilości metali znajdują się w składowisku odpadów pohnitcznych. W hałdzie zgromadzone jest około 2 mln t odpadów, w większości żużli i pyłów pohnitcznych. Odpadem dominującym ilościowo jest żużel żelazochromowy, od roku 1981 stabilizowany związkami boru. Głównymi składnikami odpadów są: CaO (35+56 %), SiO₂ (16,6+41,3 %), Al₂O₃ (0,5+9,5 %), Cr₂O₃ (0,5+10,5 %), Fe₂O₃ (0,25+3,8 %), MgO (5,4+14,5 %) oraz żelazochrom metaliczny.

TABELA 2. ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W GLEBACH, PIASKACH WARSTWY WODONOŚNEJ ORAZ OSADACH DENNYCH BASENÓW INFILTRACYJNYCH [mg/kg]

Pierwiastek	Gleba	Piaski	Osady
Cr	45+390	7+76	20+108
Fe	12+42 · 10 ³	2+10 ³	5+59 · 10 ³
Mn	200+500	30+60	60+2900
Cu	1,2+4,4	0,5+11	12+80
Hg	0,01+0,18	0,02+0,11	0,02+0,23
Cd	1,7+2,5	0,4+1,1	0,4+3,6
Ni	30+57	3+32	8+61
Pb	32+108	7,7+27	17+83
Zn	44+210	5,9+21	18+177

Obecnie na całej powierzchni hałdy odpady żużla niestabilizowanego przykryte są żużlem stabilizowanym. Badania materiału pobranego z odwiertów wykazały niską wilgotność, o około 50 % niższą od pełnej pojemności wodnej. Utworzona na powierzchni hałdy skorupa węglanu wapniowego ogranicza w znacznym stopniu infiltrację wody w głąb hałdy. Obecność skorupy, a także warstwa rekultywacyjna na większej części hałdy wpływają na zwiększenie spływu powierzchniowego. Jedynie woda zatrzymywana w zagłębieniach wierzchowiny powoli infiltruje poprzez skorupę do wnętrza hałdy. Sprzyja to powstawaniu uprzywilejowanych stref transportu pionowego wody przez hałdę ku podłożu. Infiltracja ograniczona jest tylko do nielicznych stref hałdy, podczas gdy większość materiału w jej wnętrzu pozostaje w stanie suchym. Jony Cr(VI) w wodach porowych występują w małych stężeniach ($0,15 \pm 2,2 \text{ gCrO}_4^{2-}/\text{m}^3$), a stosunek masy Cr(VI) zawartego w wodzie porowej do masy żużla jest niewielki ($0,03 \pm 0,43 \text{ mg/kg}$).

Badania ługowalności żużla wykazały bardzo małą zdolność wymywania chromu z żużla stabilizowanego ($0,5 \pm 7,0 \text{ gCr/t}$), tj. około 20-50 razy mniejszą niż żużla niestabilizowanego (do 90 gCr/t). Ługowalność chromu z pyłów była natomiast bardzo duża i wynosiła do 190 gCr/t , przeważnie w postaci Cr(VI) . Ekstrakty wodne z żużli charakteryzują się silnie zasadowym odczynem, co jest główną przyczyną słabej ługowalności większości metali ciężkich.

Znaczne skażenie chromem i innymi metalami ciężkimi stwierdzono w osadach dennych stawów infiltracyjnych oraz Kociego Rowu, który stanowi odbiornik ścieków bytowo-gospodarczych i wód opadowych z terenu huty (tab. 2).

Badania analityczne składu wód powierzchniowych i podziemnych przeprowadzone w ostatnich latach działalności huty wykazały znaczne zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych. Wykonane badania jakości wód Oławy, potoków przepływających w rejonie huty, basenów infiltracyjnych II i III grupy studni oraz wód podziemnych pobranych z otworów piezometrycznych na przedpolu huty wykazały podwyższoną zawartość chromu, cynku i miedzi w stosunku do tła geochemicznego, lecz nie przekraczając dopuszczalnych norm. W wodach Oławy, oprócz podwyższonego stężenia metali ciężkich, stwierdzono obecność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, w tym benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, chryzenu i benzo(b)fluorantenu [1].

Zagrożenie terenów wodonośnych

Obecność chromu na całym obszarze terenów wodonośnych, w glebach, osadach dennych Oławy, Zielonego Potoku i Kociego Rowu oraz basenów infiltracyjnych, stanowi potencjalne niebezpieczeństwo dla ujęć wodociagowych. Osobnym zagadnieniem jest hałda odpadów poprodukcyjnych. Wieloletni opad pyłów zawierających chrom i inne metale ciężkie spowodował zmniejszenie zdolności sor-

pcyjnych gleby, o czym świadczy podwyższona zawartość metali alkalicznych w wodach podziemnych, a także podwyższona w stosunku do tła geochemicznego zawartość metali ciężkich.

Dotychczasowy zasadowy odczyn gleby od chwili zakończenia pracy huty ulega powolnemu obniżaniu na skutek reakcji tlenków wapnia i magnezu zawartych w pyłach z dwutlenkiem węgla zawartym w powietrzu i glebie, a także na skutek opadów kwaśnych deszczów. W środowisku lekko zasadowym większość metali unieruchomiona jest w formach wodorotlenkowych i ich zdolność migracji jest niewielka. Minimum rozpuszczalności Cr(OH)_3 występuje przy $\text{pH}=8,3$, Zn(OH)_2 przy $\text{pH}=9,2$, Pb(OH)_2 przy $\text{pH}=9,5$, Fe(OH)_2 przy $\text{pH}=10,5$, a Cd(OH)_2 przy $\text{pH}=11,2$. Odczyn minimalnej rozpuszczalności wodorotlenku chromowego, zbliżony do odczynu wód naturalnych, powoduje niską zawartość chromu w wodach. Chrom występujący w środowisku zasadowym w postaci anionu chromianowego lub chrominowego może wykazywać zwiększoną ruchliwość. Jony chromianowe w kontakcie z glebą zawierającą jony żelazawe oraz związki organiczne o charakterze redukcyjnym dość łatwo ulegają redukcji, a następnie wytrąceniu w postaci Cr(OH)_3 o bardzo niskiej rozpuszczalności. Silnie zasadowy odczyn odcieków z hałdy po wymieszaniu z wodami podziemnymi obniża się, powodując wytrącanie wodorotlenków metali.

W środowisku kwasowym ($\text{pH}<6,5$) metale występują w formie kationów, których mobilność jest znacznie większa. W dalszej swej drodze kationy ulegają procesom sorpcji i wymiany jonowej na cząstkach glin i ilów zmniejszając w ten sposób intensywność migracji. Podobnym reakcjom podlegają metale znajdujące się w osadach dennych. W warunkach beztlenowych metale mogą ulec wytrąceniu w postaci trudno rozpuszczalnych siarczków. Czynnikiem zwiększającym migrację metali w tym środowisku może być tworzenie się związków kompleksowych oraz koloidalnych.

Szacuje się, że czas migracji metali z basenów infiltracyjnych do studni wyniesie w przypadku chromu 11 ± 27 mln lat, rtęci — $129 \text{ dni} \pm 257$ lat, a kadmu — 57 ± 199 lat. W wodach o $\text{pH}<6,5$ czas migracji ulega drastycznemu skróceniu, który dla chromu wyniesie 129 ± 429 dni. Czas migracji metali z terenów huty do poszczególnych studni szacuje się na 500 ± 1.000 lat dla kadmu, $99 \pm 13,6$ mln lat dla chromu, 3 ± 1.300 lat dla rtęci i 24 ± 84 lata dla cynku [2].

W badaniach stwierdzono podwyższoną zawartość metali ciężkich w wodach na kierunku SW-NE, z przewagą po północnej stronie huty. Zawartość chromu, kadmu, ołowiu, kobaltu, niklu, i srebra we wszystkich badanych próbach wody powierzchniowej nie przekraczała wartości dopuszczalnych dla wody do picia i potrzeb gospodarczych. Jednakże przekroczenie normy dla I klasy czystości występowało w przypadku cynku, miedzi i manganu w ponad 50 % wód.

Wnioski

1. Główne niebezpieczeństwo skażenia wody ujmowanej przez MPWiK we Wrocławiu związane jest z pyłami opadłymi na tereny wodonośne. Znaczne ilości chromu i innych metali na skutek obniżania się odczynu mogą zwiększyć prędkość migracji i spowodować przedostanie się zanieczyszczeń do wód w studniach infiltracyjnych. W warunkach odczynu obojętnego czas migracji metali szacuje się na kilka-kilkaset lat.

2. Hałda stanowi potencjalne zagrożenie dla terenów wodonośnych, jednakże jej usytuowanie na podłożu nieprzepuszczalnym, ustabilizowanie oraz duża zawartość substancji zasadowych znacznie ograniczają zagrożenie dla ujęć wody. Zmniejszenie zagrożenia można uzyskać przez uszczelnienie powierzchni hałdy powłoką nieprzepuszczalną, utrudniającą wnikanie wody do wnętrza hałdy oraz zabezpieczającą ją przed pyleniem.

3. Biorąc pod uwagę silnie zasadowy charakter materiału hałdy, przypuszczenia o możliwości przedostania się ogromnych ilości chromu do wód podziemnych na skutek rozpuszczenia hałdy przez kwaśne deszcze są mocno przesadzone. Likwidacja hałdy i wywiezienie jej w inne miejsce nie rozwiązuje problemu skażenia środowiska metalami ciężkimi. Przeróbka hałdy i odzysk chromu dotyczy jedynie odpadów żelazochromu metalicznego, który nie stanowi zagrożenia, a metale toksyczne w formie jonowej pozostaną w niezmienionej ilości. Ponadto przeróbce towarzyszyć będzie ponowne zapylenie terenów wodonoś-

nych. Uzyskiwanie cementu z materiału hałdy będzie wymagało wnikliwego zbadania możliwości jego użytkowania.

4. MPWiK we Wrocławiu powinno stale kontrolować zawartość metali ciężkich w piezometrach i studniach. Ponieważ wody infiltracyjne z terenu największego skażenia stanowią mniej niż 10 % całkowitej ilości ujmowanej wody, stąd też należy wziąć pod uwagę możliwość zaniechania w przyszłości poboru wody z najbardziej zagrożonej III grupy studni.

LITERATURA

1. A. BIŁYK, A. L. KOWAL i in.: Wpływ produkcji żelazostopów w warunkach huty "Siechnice" na tereny i ujęcia wody miasta Wrocławia. Raporty Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr., seria SPR nr 71/87.
2. W. ROSZAK: Kształtowanie się składu chemicznego płytkich wód podziemnych w pradolinie Odry w rejonie Wrocławia. Wyd. UW, Wrocław 1991.
3. I. TWARDOWSKA i in.: Wpływ huty Siechnice na środowisko oraz możliwość zmniejszenia zagrożenia środowiska w zasięgu jej oddziaływania. Inst. Podst. Inż. Środow. PAN, Zabrze 1986 i 1987.

ASSESSMENT OF CHROMIUM CONTAMINATION HAZARD TO THE AQUIFERS OF WROCLAW

The aquifers of the city of Wrocław are exposed to the iron and chromium smelter "Siechnice". The greatest contamination hazard to the aquifers comes from chromium deposition and from the damping area in which the waste materials from smelting are discarded. Analysis of hydrogeological conditions has confirmed the potentiality for

heavy metal penetration into the infiltrating water taken in for municipal supply. At alkaline or neutral pH, the migration of heavy metals is inhibited; but this is no longer so, when pH becomes acidic. Founded on cohesive (non-permeable) soil and protected by a tight surface layer, the damping area creates only potential contamination hazards. The threat to the aquifer is not of a catastrophic nature; nevertheless, the water in the system of wells and piezometers calls for continuous monitoring.