

## MOBILNOŚĆ CHROMU W STRUKTURZE ARTEZYJSKIEJ DOLINY KRYNKI W ŚWIETLE WYNIKÓW MODELOWANIA POLA FILTRACJI

### MOBILITY OF CHROMIUM IN THE KRYNKA VALLEY ARTESIAN STRUCTURE IN THE LIGHT OF HYDRODYNAMICAL FIELD MODELLING

JERZY J. MAŁECKI<sup>1</sup>, TOMASZ GRUSZCZYŃSKI<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Skażenie środowiska chromem, podobnie jak innymi metalami ciężkimi, ze względu na adsorpcję metali na koloidach próchnicznych i minerałach ilastych, najdłużej utrzymuje się w glebach. W wodach w warunkach utleniających chrom może występować w formach sześciowartościowych, głównie anionowych  $\text{CrO}_4^{2-}$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , a w warunkach redukcyjnych i w środowisku kwaśnym dominują formy trójwartościowe, przede wszystkim kationy  $\text{CrOH}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$ .

Interesującym poligonem badawczym do prześledzenia migracji chromu w środowisku gruntowo-wodnym jest zlewnia rzeki Krynki, zlokalizowana we wschodniej części województwa podlaskiego. Przez wiele lat ścieki z licznych zakładów garbarskich zanieczyszczały środowisko, czego efektem jest nagromadzenie ponadnormatywnych ilości metali ciężkich, w tym przede wszystkim chromu, w glebach i osadach dennych. Ponadto górna część zlewni Krynki stanowi unikatowy w obrębie utworów czwartorzędowych przykład występowania wód pod ciśnieniem artezyjskim.

Aktualny układ ciśnień w niecce sprawia, że wody te nie są bezpośrednio narażone na zanieczyszczenie metalami z poziomu przypowierzchniowego. Jednak w efekcie ich zbyt intensywnej eksploatacji, w wyniku odwrócenia ciśnień, powstałoby realne zagrożenie migracji zanieczyszczeń z osadów dennych i gleb do wód poziomu artezyjskiego. Jednym z podstawowych celów badawczych było określenie możliwości migracji chromu w strukturze artezyjskiej w wyniku zmian ciśnień.

**Słowa kluczowe:** zanieczyszczenie odpadami garbarskimi, chrom(III), chrom(VI), ciśnienie artezyjskie, badanie modelowe pola filtracji, migracja zanieczyszczeń, zlewnia rzeki Krynki.

**Abstract.** Environmental contamination with chromium, as well as by other heavy metals, remains the longest in soils due to the adsorption of metals on humic colloids and clay minerals. In the water, in oxidizing conditions, chromium may be present in a hexavalent, mainly anionic forms of  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , and under reducing conditions and in an acidic environment, trivalent chromium dominates, mainly  $\text{CrOH}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  cations.

An interesting testing area for investigations of chromium migration in the soil-water environment is the Krynka River drainage basin located in the eastern part of Podlasie Voivodeship. For many years, sewage from a number of tanning plants polluted the environment, resulting in accumulation of abnormal amounts of heavy metals, including in particular chromium, in soils and bottom sediments. Furthermore, the upper part of the Krynka drainage basin is a unique example of, the presence of artesian water within the Quaternary deposits.

Due to the current pressure system in the basin, the water is presently not directly exposed to metal pollution from the near-surface. However, as a result of their excessive exploitation, due to a reversal of pressures, there would be a real threat of migration of pollutants from bottom sediments and soils through the groundwater to the artesian water level. One of the primary purposes of the research was to determine the possibility of chromium migration in the artesian system due to changes in the pressure.

**Keywords:** tanning industry sewage pollution, chromium(III), chromium(VI), artesian pressure, percolation field modeling, pollution migration, Krynka River drainage basin.

<sup>1</sup> Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: jerzy.malecki@uw.edu.pl, tgruszcz@uw.edu.pl

## WSTĘP

Podwyższone zawartości chromu w glebach i wodach zwykle są efektem zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego, m.in. w wyniku działalności garbarni lub galwanizerni czy nawożenia gleb osadami ściekowymi. W garbarniach w cyklu produkcyjnym stosuje się kwasy, alkalia, sole, garbniki, barwniki oraz rozpuszczalniki w postaci roztworów lub zawiesin wodnych. Głównym procesem garbowania skór jest ich kąpiel w beczkach chromowych z roztworami soli chromu(III). Z tego względu to głównie chrom jest charakterystycznym zanieczyszczeniem pochodzącym z przemysłu garbarskiego. W czasie kontaktu ścieków garbarskich z wodami zawierającymi rozpuszczony tlen praktycznie wszystkie jony  $\text{Cr}^{3+}$  przekształcają się w termodynamicznie trwałą postać  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , co może mieć poważne skutki dla środowiska, gdyż chrom(VI) jest w wysokim stopniu toksyczny i rakotwórczy (Loon, Duffy, 2008).

Skażenie środowiska chromem, podobnie jak innymi metalami ciężkimi, ze względu na adsorpcję metali na koloidach próchnicznych i minerałach ilastych, najdłużej utrzymuje się w glebach. W przypowierzchniowej warstwie środowiska wodno-gruntowego chrom tworzy rozpuszczalne kompleksy Cr(III), adsorbując na cząstkach zdyspergowanej fazy stałej oraz utlenia się do Cr(VI). Związki Cr(VI) drogą dyfuzji są sorbowane przez fazę stałą gruntu, a w rzekach przez osad denny. Podlegają one również mikrobiologicznej redukcji do trudno rozpuszczalnych związków Cr(III). Czynniki wpływającymi na formy i sorpcję chromu w glebach są odczyn oraz potencjał redoks. Gdy pH jest równe 5,5, kation  $\text{Cr}^{3+}$  wytrąca się z roztworu i w przeciwieństwie do kationu  $\text{Cr}^{6+}$  jest słabo rozpuszczalny (fig. 1).

Wraz ze wzrostem kwasowości gleby zwiększa się sorpcja  $\text{Cr}^{3+}$ , a maleje  $\text{Cr}^{6+}$ . Prawidłowość tę zmieniać może obec-

ność substancji organicznej, która redukuje  $\text{Cr}^{6+}$  do  $\text{Cr}^{3+}$ . W obecności substancji organicznej zawierającej związki humusowe jony  $\text{Cr}^{3+}$  są wiązane chemicznie lub sorbowane na powierzchni związków organicznych i mineralnych o dobrze rozwiniętej powierzchni aktywnej.

Chrom tworzy trudno rozpuszczalne wodorotlenki w formie żelu, a ich migracja w środowisku wodno-gruntowym jest zdecydowanie ograniczona (Szymański, 2009). Średnia zawartość chromu ogólnego w lekkich mineralnych glebach piaszczystych Polski wynosi 7 ppm, w glebach średnich 15 ppm, a w glebach ciężkich 24 ppm (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Według „Atlasu zanieczyszczeń gleb miejskich w Polsce” (Pasieczna, 2003) zróżnicowanie tła geochemicznego chromu w glebach jest związane z ich rozwojem na skałach o odmiennym składzie litologicznym. Wysokimi koncentracjami chromu, rzędu 10–40 ppm, wyróżniają się gleby Karpat, Sudetów i ich przedpola, natomiast na Niżu Polskim w glebach obszarów niezabudowanych koncentracja rzadko przekracza 7 ppm (Pasieczna, 2003).

W naturalnym środowisku wodnym chrom łatwo podlega bioakumulacji i wytrącaniu w postaci zawiesiny. Stężenie tego pierwiastka w niezanieczyszczonych wodach rzecznych wynosi ok.  $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . W przypadku zanieczyszczenia wód powierzchniowych znaczne ilości chromu, podobnie jak innych metali ciężkich, są akumulowane w osadach dennych. Na terenie Polski osady zawierają przeciętnie 6 ppm chromu, a jego tłową zawartość w glebach Polski oszacowano na 16,8 ppm (Bojakowska i in., 2006). Ponadto badania prowadzone przez Bojakowską z zespołem wykazały, że zawartość chromu w osadach rzecznych Polski badanych w latach 2003–2005 wahała się od 2 do 450 ppm, a jego średnia geometryczna na terenie poszczególnych Regionalnych Zarządów Gospodarki Wodnej (RZGW) wynosiła 4–39 ppm (Bojakowska i in., *op. cit.*). W wielu zanieczyszczonych rzekach, szczególnie poniżej miejsc zrzutu ścieków, koncentracja chromu w osadzie dennym jest znacznie wyższa – w osadach Łaby dochodzi do 1200 ppm, w dolnym biegu Renu do 1000 ppm, a w górnym biegu Wisły do 700 ppm (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

W wodach w warunkach utleniających chrom może występować w formach sześciowartościowych, głównie anionowych  $\text{CrO}_4^{2-}$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , natomiast w warunkach redukcyjnych i w środowisku kwaśnym dominują formy trójwartościowe, przede wszystkim kationy  $\text{CrOH}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  (Witeczak, Adamczyk, 1995). Związki chromu są silnymi utleniaczami, które utleniają związki organiczne. Na przykład w reakcji z etanolem tworzą aldehyd octowy, redukując wartościowość do  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CrO}_3 \leftrightarrow 3\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ).

W czystych wodach podziemnych stężenie chromu całkowitego mieści się najczęściej w przedziale  $0,1\text{--}20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , ale w pobliżu zakładów przemysłowych produkujących odpady lub ścieki zawierające chrom jego zawartość w wodach podziemnych może być znacznie wyższa. Witeczak i Adamczyk (1995) w wodach podziemnych w sąsiedztwie galwanizerni stwierdzili stężenie chromu(VI) dochodzące do  $100\,000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

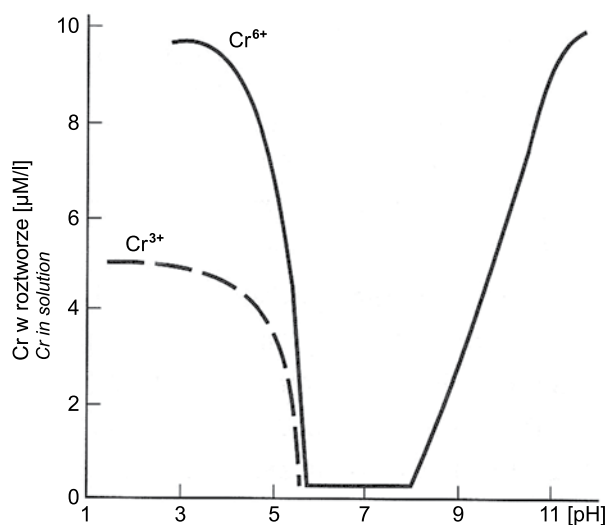


Fig. 1. Rozpuszczalność związków  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{6+}$  w zależności od pH (wg Bartletta i Kimble'a, za Kabatą-Pendias, Pendiasem 1999)

Solubility of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$  compounds versus pH (according to Bartlett and Kimble, after Kabata-Pendias, Pendias, 1999)

## WYBÓR OBSZARU BADAŃ

Jako poligon badawczy do oceny występowania oraz migracji chromu pochodzenia antropogenicznego wybrano zlewnię rzeki Krynki. Jest ona zlokalizowana we wschodniej części województwa podlaskiego, w powiecie sokólskim. Strefa źródłowa rzeki znajduje się po stronie polskiej, ujście zaś na terenie Białorusi. Zlewnia jest położona na pograniczu dwóch mezoregionów – Wzgórz Sokólskich i Wysoczyzny Białostockiej. Teren ten charakteryzuje się występowaniem wysokich wzgórz morenowych i kemowych, ozów oraz rozległych płaszczyn sandrowych, w znacznym stopniu pokrytych lasami (Kondracki, 2002).

Zachodnia granica zlewni pokrywa się z działem wodnym I rzędu między dorzeczem Wisły i Niemna. Krynka jest rzeką III rzędu, mającą źródła w okolicy zbiornika retencyjnego położonego na południowy zachód od miejscowości Krynki. Omawiany teren sąsiaduje ze zlewniami Nietupy i Usnarki, które, podobnie jak Krynka, uchodzą na terenie Białorusi do lewego dopływu Niemna – Świsłoczy.

Główną miejscowością są Krynki, znane od dawna z dobrze rozwiniętego przemysłu garbarskiego. Przez wiele lat ścieki z licznych zakładów garbarskich, w różnym stopniu oczyszczone, odprowadzono do rzeki, czego efektem jest nagromadzenie ponadnormatywnych ilości metali ciężkich, w tym przede wszystkim chromu, w osadach dennych i glebach.

Górna część zlewni Krynki stanowi unikatowy w obrębie utworów czwartorzędowych przykład występowania wód pod ciśnieniem artezyjskim. Aktualny układ ciśnień w niecce sprawia, że wody te nie są bezpośrednio narażone na zanieczyszczenie metalami z poziomu przypowierzchniowego. Jednak w efekcie ich zbyt intensywnej eksploatacji, w wyniku odwrócenia ciśnień, powstałoby realne zagrożenie migracji zanieczyszczeń z osadów dennych i gleb przez wody gruntowe do wód poziomu artezyjskiego. Jednym z podstawowych celów przeprowadzonych badań było określenie możliwości migracji chromu w strukturze artezyjskiej w wyniku zmian ciśnień oraz warunków fizykochemicznych.

## CHARAKTERYSTYKA GEOLOGICZNA I HYDROGEOLOGICZNA TERENU BADAŃ

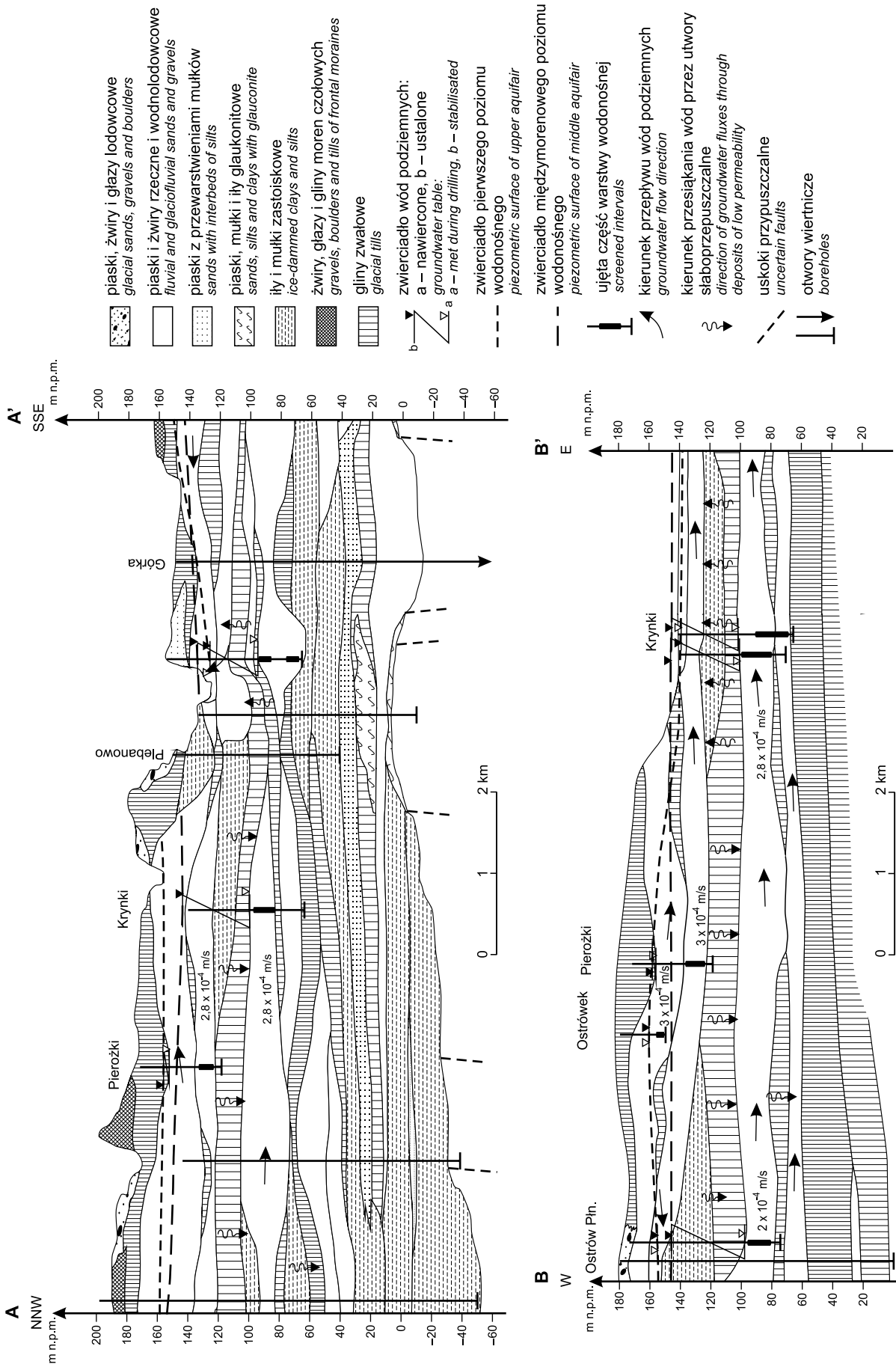
Obszar badań znajduje się w obrębie prekambryjskiej platformy wschodnioeuropejskiej, w granicach wyniesienia mazurskiego. Zalegające na utworach prekambryjskich osady mezozoiczne (jurajskie i kredowe) są wykształcone w postaci piasków i piaskowców, przechodzących w serie wapienne. Osady paleogenu i neogenu zachowały się fragmentarycznie, przez co, podobnie jak mezozoiczne poziomy wodonośne na tym obszarze, nie mają znaczenia użytkowego.

Użytkowy charakter mają czwartorzędowe poziomy wodonośne, genetycznie związane z procesami akumulacji, erozji i denudacji, zachodzącymi w czasie kolejnych etapów transgresji i regresji lądolodu skandynawskiego (Nowicki, 1965). Rzeźba terenu została ukształtowana na skutek procesów akumulacji, głównie w okresie stadiału górnego zlodowacenia warty, oraz procesów erozji w późnym plejstocenie i holocenie. Dynamiczne środowisko sedimentacji w plejstocenie przyczyniło się do powstania systemu wodonośnego charakteryzującego się znaczną niejednorodnością. W obrębie utworów czwartorzędowych Polski północno-wschodniej występują na ogół trzy poziomy wodonośne: przypowierzchniowy, międzymorenowy i spągowy (Małecki, 1998). Wydzielenia te potwierdzają wyniki badań składu izotopowego wód przeprowadzonych metodą trytową, radiowęglą i izotopów trwałych ( $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ), na podstawie których wiek wód poziomu przypowierzchniowego określono na 10–40 lat, międzymorenowego na 100–3000 lat, a poziomu spągowego na 8000–10 000 lat (Małecka, 1997).

Poziom przypowierzchniowy, wykształcony w postaci piasków, żwirów i głazów polodowcowych, obejmuje wody

o zwierciadle swobodnym, układającym się współkształtnie do morfologii terenu. Poziom ten jest eksploatowany studniami kopanymi, których głębokość mieści się w granicach 2–20 m, a głębokość występowania zwierciadła zmienia się od kilkudziesięciu centymetrów w obrębie tarasu zalewowego do ponad 16 m na zboczach wysoczyzn ograniczających dolinę. Studnie kopane ujmujące poziom przypowierzchniowy stanowią jedynie awaryjne źródło zaopatrzenia w wodę, natomiast znaczenie użytkowe ma poziom międzymorenowy. Składa się on z kilku warstw wodonośnych pozostających w regionalnym kontakcie hydraulicznym, o czym świadczyć mogą ich zbliżone parametry hydrogeologiczne i hydrochemiczne (Małecka i in., 1998). Głębokość zalegania tego poziomu waha się między 15 a 50 m, średnia miąższość wynosi 25 m, a współczynnik filtracji  $2,7 \times 10^{-4}$  m/s (Małecka i in., 2005). Międzymorenowy poziom wodonośny lokalnie, w obrębie późnoplejstoceńskich struktur erozyjnych, przejawia cechy poziomu artezyjskiego. Na obszarze doliny Krynki ciśnienia stabilizują zwierciadło wód na 0,5–2,5 m n.p.t. (fig. 2). Warto podkreślić, że taki stan utrzymuje się od ponad pół wieku, pomimo intensywnej eksploatacji na potrzeby komunalne i przemysłu, jak również mimo licznych samowypływów.

Wystąpienie tego swoistego fenomenu hydrogeologicznego, jak można nazwać nieckę artezyjską w utworach czwartorzędowych, stwierdzono w studniach odwierconych na terenie Krynek w okresie międzywojennym, w 12 spośród 15 zachowanych studni nadal rejestruje się samowypływy o wydajności 0,1–2,60 m<sup>3</sup>/h.



**Fig. 2. Przekroje hydrogeologiczne obszaru badań (Gruszczyński, Małecki, 2010)**  
Hydrogeological cross-sections of study area (Gruszczyński, Małecki, 2010)

## CHARAKTERYSTYKA GOSPODARCZA TERENU BADAŃ

Okres świetności gospodarczej Krynki zakończył się wraz z początkiem II wojny światowej. Przemysł w Krynkach od lat skupiał się głównie na garbarstwie. Już w XIX w. powstało tu kilka manufaktur tekstylnych, zatrudniających ponad 100 pracowników. Umiejętność wyprawiania skór mieszkańcy nabyli od osiadłych w okolicy Tatarów i przez wiele lat trudnili się tym rzemiosłem. Obecnie w Krynkach przemysł garbarski znacznie się skurczył. Niegdyś liczba garbarni dochodziła do 100, teraz pracuje zaledwie kilka zakładów rzemieślniczych (<http://www.krynka.pl>).

Największym zakładem garbarskim uruchomionym w latach 60. ubiegłego wieku był Krisbut. Przez dziesiątki lat, podobnie jak wiele małych zakładów rzemieślniczych, odprowadzał do rzeki Krynki surowe lub jedynie wstępnie oczyszczone ścieki (tab.1).

Podczas garbowania skór zużywa się znaczną ilość wody, przez co wzrasta objętość produkowanych ścieków. W trakcie roślinnego garbowania 1 kg skóry produkuje się ok. 90 l ścieków, a przy garbowaniu chromowym aż 140 l (Anasiewicz-Sampor, 1995). Jony chromu tworzą kompleksy wewnętrzne z aminokwasami, co stanowi podstawową reakcję procesu garbowania (Domański, Surgiewicz, 2001). Z uwagi

na pogarszającą się jakość wód Krynki już w ubiegłym wieku podjęto szereg działań mających ograniczyć ładunek zanieczyszczeń odprowadzanych do rzeki. Pomimo modernizacji zakładowej oczyszczalni ścieków i zmiany technologii garbowania skór w kolejnych latach nadal odnotowywano przekroczenia dopuszczalnych ładunków zanieczyszczeń w ściekach. Przekroczenia te dotyczyły głównie BZT<sub>5</sub>, CHZT<sub>Cr</sub> i azotu amonowego. Obecnie do gminnej oczyszczalni trafiają ścieki bytowo-gospodarcze z rozbudowanej sieci kanalizacyjnej oraz ścieki z zakładów przemysłowych, doprowadzane kanałem bądź dowożone beczkowozami.

W ostatnich latach emisja zanieczyszczeń odpadami garbarskimi została znacznie zredukowana. Zakłady przemysłu garbarskiego, w tym największy z nich, Krisbut, w większości zawiesiły lub znacznie ograniczyły produkcję. Obecnie funkcjonują tylko dwie garbarnie, niepodłączone do sieci kanalizacyjnej, prowadzące odrębną gospodarkę wodno-ściekową. Nie oznacza to, że nagromadzone w osadach dennych rzeki oraz w przypowierzchniowej strefie profilu gruntowego wyraźnie przekraczające tło stężenia chromu, arsenu, baru, manganu i ołowiu nie stanowią realnego zagrożenia dla wód powierzchniowych i podziemnych.

**Tabela 1**

### Wyniki kontroli ścieków z Zakładu Garbarskiego Krisbut (Raport WIOŚ, 2002)

Results of sewage analysis from the Krisbut tannery (Raport WIOŚ, 2002)

Wskaźniki zanieczyszczenia	Jednostka	Dopuszczalne stężenie*	Stwierdzona zawartość	Przekroczenie [%]
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	25	668	2572
Zawiesina og.	mg/dm <sup>3</sup>	35	152	334
ChZT	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	125	1017	714
Chlorki	mg Cl/dm <sup>3</sup>	1000	2107	111
Siarczany	mg SO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	500	959	92
Azot amonowy	mg N-NH <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	10	121	1110
Azot azotanowy	mg N-NO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	30	0,24	
Azot ogólny	mg N/dm <sup>3</sup>	30	161	437
Fosfor	mg P/dm <sup>3</sup>	2	0,09	
pH	–	6,5–9	8,01–8,03	
Temperatura	°C	35	13,7–14,8	

\* według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniającego rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego

\* according to Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego

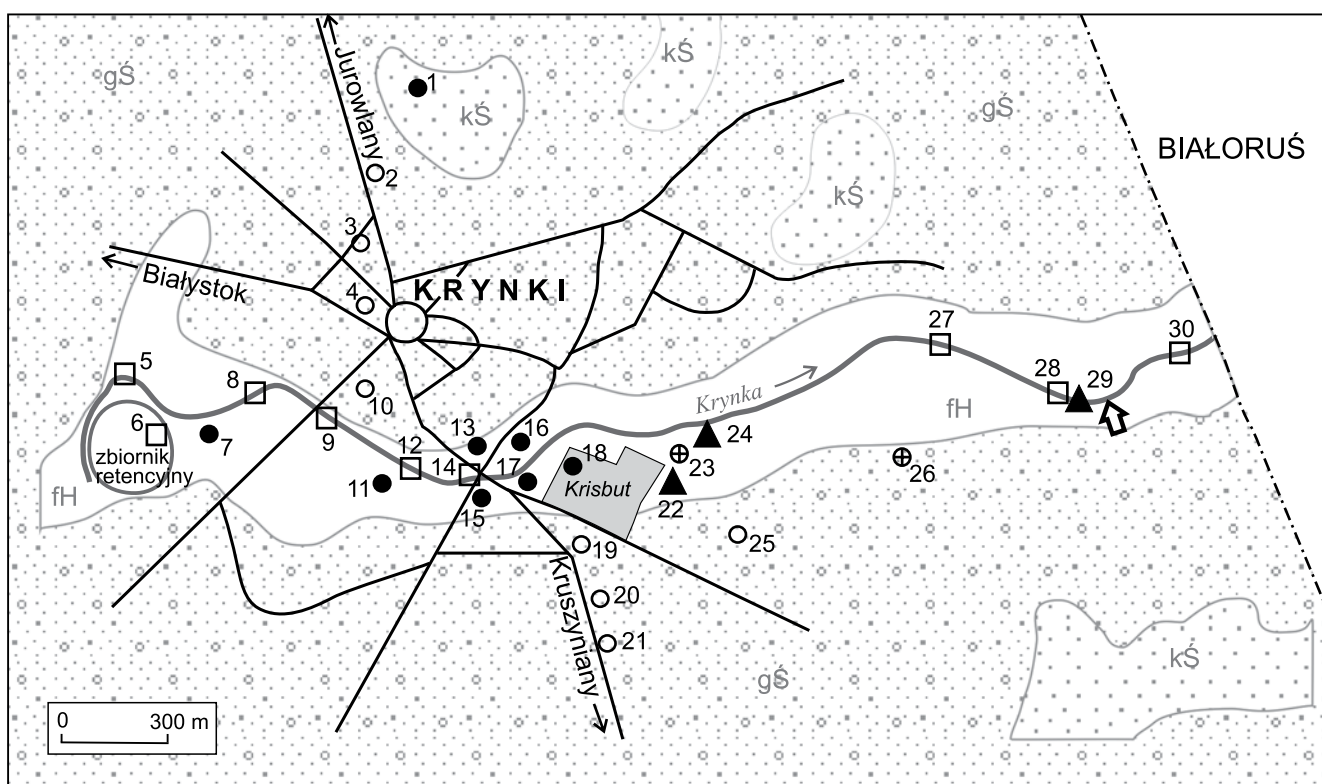


## METODY I ZAKRES BADAŃ

Ze względu na charakter procesów, mobilność chromu w środowisku gruntowo-wodnym oraz potencjalny stopień skażenia chromem obszaru badań zdecydowano oprócz wód podziemnych opróbować również gleby i osady denny rzeki.

Próbki do badań analitycznych wód pobierano do dwóch butelek polietylenowych firmy Nagle, przesączono przez sączek membranowy 0,45 µm firmy Millipore. W terenie próbkę utrwalano kwasem solnym w ilości 5 ml HCl na każde 100 ml badanej wody. Do oznaczeń mikroskładników zastosowano metodę ICP-AES – atomową spektrometrię emisyjną ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej. Ponadto

przeprowadzono terenowe badania stężenia chromu metodą półilościową z testem kolorymetrycznym. Pozwala ona na oznaczenie chromu(VI) (Cr(III) jest uprzednio utleniany do Cr(VI)); jest oparta na reakcji zachodzącej w środowisku kwaśnym między jonami Cr(VI) i difenylokarbazydem, który daje roztwór o zabarwieniu fioletowym. Intensywność zabarwienia porównuje się z wzorcami siedmiostopniowej skali stężenia chromu. Opróbowano wody powierzchniowe Krynki na odcinku od strefy źródłowej do granicy państwa oraz wody podziemne poziomu przypowierzchniowego i międzymorenowego (fig. 3). Pobrano trzy próbki osadów:



▲ miejsce poboru próbek gleb i osadów dennych  
soil and bottom sediments sampling sites

□ miejsce poboru próbek wód powierzchniowych  
surface water sampling sites

mięjsce poboru próbek wód podziemnych  
groundwater sampling sites

poziom przypowierzchniowy  
near-surface aquifer

○ studnia kopana  
hand-dug well

⊕ piezometr  
piezometer

poziom międzymorenowy  
intermoraine aquifer

● studnie wiercone i samowypływy  
drilled wells and artesian flows

11 numer punktu dokumentacyjnego  
survey point number

↗ miejsce zrzutu oczyszczonych ścieków  
treated sewage discharge sites

holocen  
Holocene



mułki, piaski i żwiry rzeczne  
fluvial muds, sands and gravels

plejstocen  
Pleistocene



piaski i żwiry kemów  
kame sands and gravels



piaski, żwiry i głązy lodowcowe  
glacial sands, gravels and boulders

Fig. 3. Miejsca opróbowań wód, gleb i osadów dennych – szkic lokalizacyjny

Sampling sites for groundwaters, soils, and bottom sediments – a location sketch

z głębokości 0,4 m profilu gleby – punkt 22 w odległości ok. 10 m od ogrodzenia zakładu Krisbut (taras nadzalewowy) i punkt 24 w odległości ok. 100 m od ogrodzenia zakładu (taras zalewowy) – oraz próbkę osadu dennego z rzeki Krynki (punkt 29), przed zrzutem ścieków z gminnej oczyszczalni (fig. 3). Próbki stałe osuszono w temperaturze pokojowej i przesiano je, by uzyskać frakcję <1 mm, następnie poddano ługowaniu HCl 1:4 w temperaturze 90°C w ciągu 1 godziny.

Metodą ICP-AES oznaczono ogólną zawartość mikroskładników w przeliczeniu na kilogram suchej masy osadu.

Oznaczenia laboratoryjne dotyczące oceny stężeń mikroskładników wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego, stosując metody analityczne odpowiadające międzynarodowym standardom (EPA, DIN oraz ISO).

## CHEMIZM WÓD POWIERZCHNIOWYCH (MAKROSKŁADNIKI)

W celu wykrycia ewentualnego skażenia środowiska abiotycznego zanieczyszczeniami emitowanymi przez przemysł garbarski opróbowano wody rzeki Krynki w dziewięciu punktach wzdłuż jej biegu, od źródeł aż do profilu granicznego (fig. 3).

Dwie pierwsze próbki (punkty dokumentacyjne 5 i 6) pobrano w odcinku źródłowym, w okolicy zbiornika retencyjnego. Ich skład chemiczny odzwierciedla zarówno charakter wód powierzchniowych, jak i podziemnych. W punk-

cie dokumentacyjnym 8, który z racji położenia powyżej stwierdzonych ognisk zanieczyszczeń przyjęto jako poziom odniesienia, wody należą do trzyjonowych  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ , ich średnia mineralizacja wynosi  $330 \text{ mg/dm}^3$ , a odczyn pH – 7,7. W miarę zbliżania się do granicy państwa w składzie wód powierzchniowych Krynki zaznacza się konsekwentny wzrost zawartości jonów sodowych, potasowych i wodorowęglanowych (fig. 4).

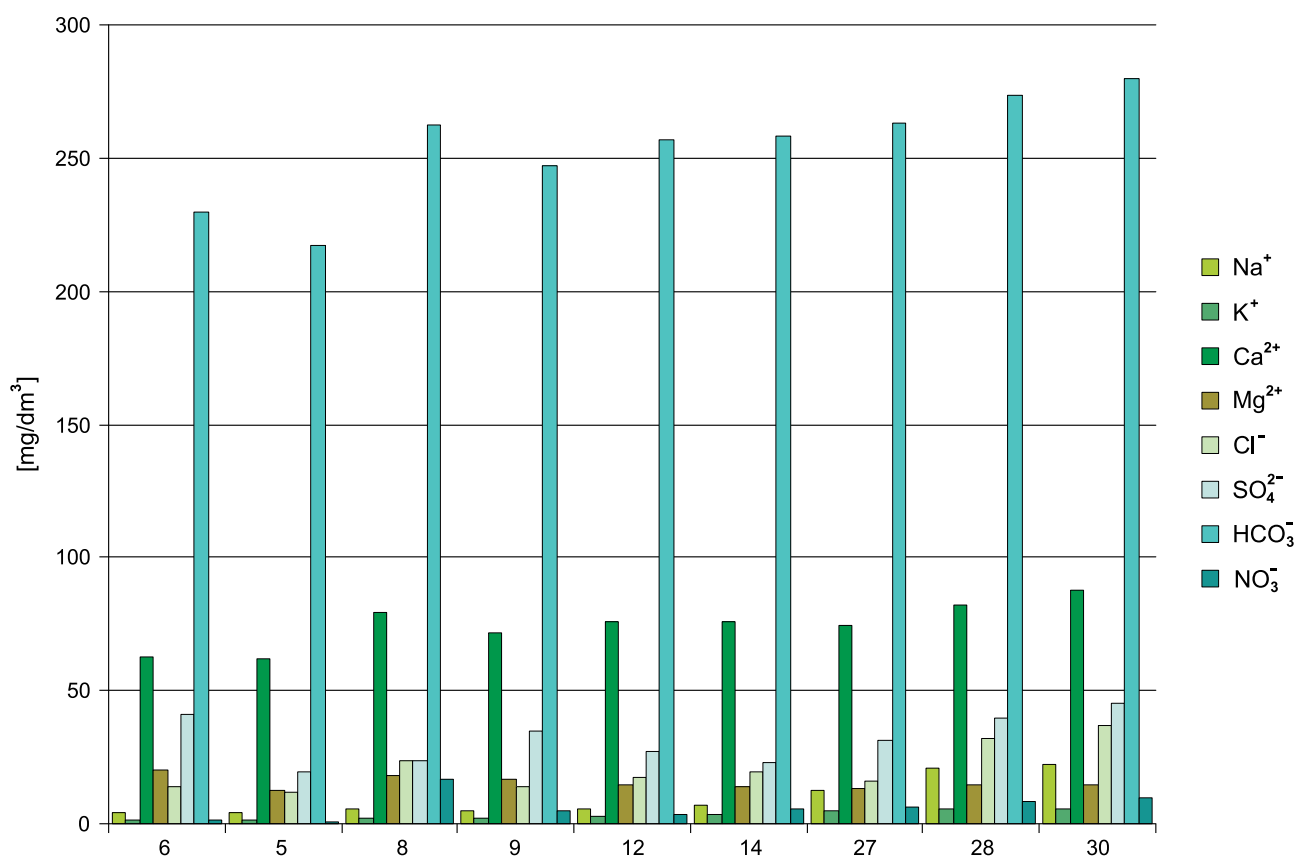


Fig. 4. Zmiany składu chemicznego wód powierzchniowych rzeki Krynki w profilu podłużnym. Numery punktów dokumentacyjnych zgodnie z figurą 3

Changes in the chemical composition of surface water in the longitudinal section of the Krynka River. Numbers of survey points in accordance with Figure 3

## CHEMIZM WÓD PODZIEMNYCH (MAKROSKŁADNIKI)

Chemizm wód poziomu przypowierzchniowego określono na podstawie opróbowania ośmiu reprezentatywnych studni kopanych i dwóch piezometrów (fig. 3). Uśrednione wyniki badań pozwalają zaklasyfikować te wody jako  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ , o odczynie pH równym 7,5 i mineralizacji ok. 1000  $\text{mg/dm}^3$ . Zauważono konsekwentny spadek zawartości jonów potasu, wapnia i wodorowęglanów wraz z odległością punktów opróbowania od rzeki w kierunku wysoczyzny (Małecka i in., 2005). Płytko występujące wody poziomu przypowierzchniowego badane w rejonie zurbanizowanym i uprzemysłowionym są najbardziej narażone na zanieczyszczenie, o czym może świadczyć zróżnicowanie ich składu i podwyższone wartości stężeń jonów głównych (fig. 5). W wodzie pobranej z piezometru położonego w sąsiedztwie zakładu garbarskiego Krisbut stwierdzono pod-

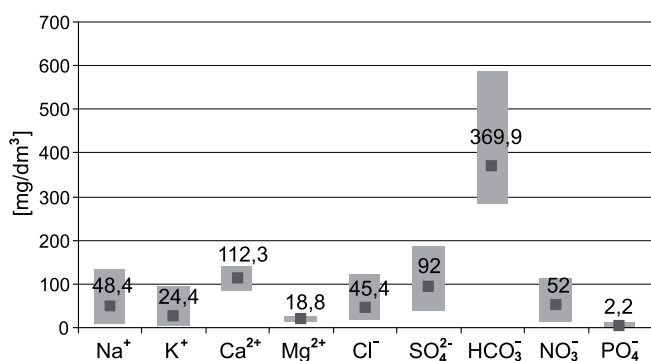


Fig. 5. Średnie i ekstremalne zawartości poszczególnych jonów w wodach poziomu przypowierzchniowego

Mean and extreme values of individual ions in the near-surface aquifer

wyższą względem innych próbek zawartość chlorków i wapnia, czyli składników, które są wykorzystywane w procesie przetwórstwa skór.

Chemizm wód poziomu międzymorenowego wyznaczono na podstawie ośmiu próbek, z czego cztery pobrano z samowypływów, a cztery ze studni wierconych (fig. 3). Skład chemiczny tych wód jest bardziej stabilny niż w przypadku wód poziomu przypowierzchniowego (fig. 6).

Wody z poziomu międzymorenowego są wodami  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ , o średnim odczynie pH wynoszącym 7,6 i mineralizacji 266  $\text{mg/dm}^3$ . Ponieważ mają one wysoką jakość, stanowią naturalne bogactwo rejonu. Woda z tego poziomu, ze względu na czystość biologiczną i doskonałą jakość pod względem chemicznym, jest butelkowana jako naturalna woda źródłana.

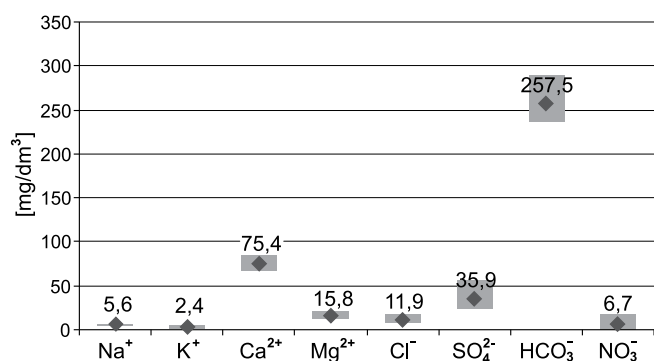


Fig. 6. Średnie i ekstremalne zawartości poszczególnych jonów w wodach poziomu międzymorenowego

Mean and extreme values of individual ions in the intermoraine aquifer

## STĘŻENIA MIKROSKŁADNIKÓW W WODACH PODZIEMNYCH, PÓWIERZCHNIOWYCH, GLEBACH I OSADACH RZECZNYCH

Wyniki oznaczenia podstawowych makroskładników wód podziemnych bezpośrednio nie wykazały negatywnego wpływu garbarstwa na jakość wód. W ocenie stężeń mikroskładników wód z 17 badanych elementów (As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Al, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn) w pięciu punktach na terenie zlewni stwierdzono składnik w ilości przekraczającej zakres wykrywalności zastosowanej metody analitycznej (tab. 2). Niemniej w żadnej z badanych próbek stężenie chromu nie przekroczyło granicy wykrywalności.

Również wyniki badań terenowych dotyczących oznaczeń chromu metodą półilościową z testem kolorymetrycznym przeprowadzonych w wytypowanych punktach (fig. 3) nie wykazały obecności tego pierwiastka w wykrywalnych stężeniach. W wodach podziemnych obu poziomów nie stwierdzono wyraźnych zanieczyszczeń (tab. 2). Nawet w studni zlokalizowanej w sąsiedztwie garbarni stężenie

chromu nie przekraczało 0,004 ppm. Anomalne stężenia cynku stwierdzono jedynie w studni kopanej (punkt 25), zlokalizowanej na południowym skłonie wysoczyzny morenowej. Jest to zdecydowanie punktowe zanieczyszczenie samego ujęcia, wynikające z jego złego stanu utrzymania; potwierdzają to również oznaczone tu anomalne wartości makroskładników azotu azotanowego i potasu.

Wychwycenie zmian chemizmu wód będących skutkiem zrzutu ścieków przemysłowych z zakładów garbarskich jest trudne ze względu na specyfikę gospodarki ściekowej tego typu zakładów, dla których typowe są impulsowe ładunki zanieczyszczeń, oddzielone okresami bez zrzutu ścieków. Potwierdzają to wyniki badań prowadzonych przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska (WIOŚ) w Białymstoku, wykazujące znaczne wahania koncentracji chromu w wodach rzecznych w profilu granicznym. Średnia roczna jego zawartość mieściła się w szerokim zakresie 0,004–0,303 ppm,



a maksymalna zawartość wyniosła 5,5 ppm (Raport WIOŚ, 2002).

Ocena zawartości mikrośladników w fazie stałej wykazała, że w strefie bezpośredniego oddziaływania zakładów garbarskich faza ta jest zanieczyszczona chromem (fig. 3, tab. 3). Zgodnie z „Atlasem geochemicznym Polski” (Lis, Pasieczna, 1995) poziom tła geochemicznego chromu dla gleb rejonu Krynki wynosi 5–10 ppm, a dla osadów wodnych – 20–40 ppm. Tak więc oznaczone stężenia chromu w glebie (904 ppm – punkt 22) oraz w osadzie dennym (8050 ppm – punkt 29) wielokrotnie przekraczają poziom tła geochemicznego, co świadczy o wysokim zanieczyszczeniu środowiska tym metalem. Także wyniki badań prowadzonych przez Dobka i in. (2011), dotyczących wyznaczenia zakresu stężeń pierwiastków śladowych w osadach rzeki Brdy na terenie Bydgoszczy (maksymalna zawartość chromu – 255 ppm), potwierdzają, że stężenia oznaczone w przekroju ujściowym Krynki są ekstremalnie wysokie.

Również koncentracje arsenu, baru, kadmu, miedzi i cynku są zdecydowanie wyższe w punkcie 22, zlokalizowanym

blżej zakładu garbarskiego. Niepokojąco wysokie są stężenia arsenu, którego tło w badanych glebach jest określone na poniżej 5 ppm (Lis, Pasieczna, 1995). W punkcie 24 było ono przekroczone 6-krotnie, a w punkcie 22 aż 14-krotnie. Wysokie koncentracje tych metali, tak jak i w przypadku chromu, są powiązane z działalnością garbarską, mimo że nie wszystkie zanieczyszczenia są związane z współcześnie stosowanymi technologiami. Związki tych pierwiastków częściej były wykorzystywane w przeszłości (Witczak, Adamczyk, 1995). Potwierdza to tezę o kumulowaniu się zanieczyszczeń w fazie stałej profilu gruntowego.

Autorzy zdają sobie sprawę, że liczba pobranych próbek osadów (3) nie upoważnia do formułowania daleko idących wniosków, jednak ze względu na niewielki obszar badań oraz punktowe ognisko zanieczyszczeń, jakim jest teren garbarni Krisbut, stwierdzają, że to przemysł garbarski jest głównym źródłem zanieczyszczeń omawianego regionu. Przyczynił się on do nagromadzenia metali w osadach, w tym chromu w osadach dennych Krynki, którego stężenia są ekstremalnie wysokie i znacznie przewyższa-

**Tabela 2**

**Stężenia mikrośladników w wodach podziemnych i powierzchniowych zlewni rzeki Krynki (Małecka i in., 1998)**

The concentrations of microcomponents in the groundwaters and surface waters of the Krynka River (Małecka *et al.*, 1998)

Składnik	Piezometr 23*	Piezometr 26*	Studnia 25*	Studnia 17*	Rzeka Krynka 30*
	[ppm]				
Mangan	0,848	<0,001	<0,001	<0,001	93
Cynk	0,009	<0,005	133	<0,005	7
Chrom	<0,004	<0,004	0,004	<0,004	0,008
Stront	0,182	99	174	55	85
Bar	0,41	17	57	24	44

\* numery punktów dokumentacyjnych zgodne z fig. 3

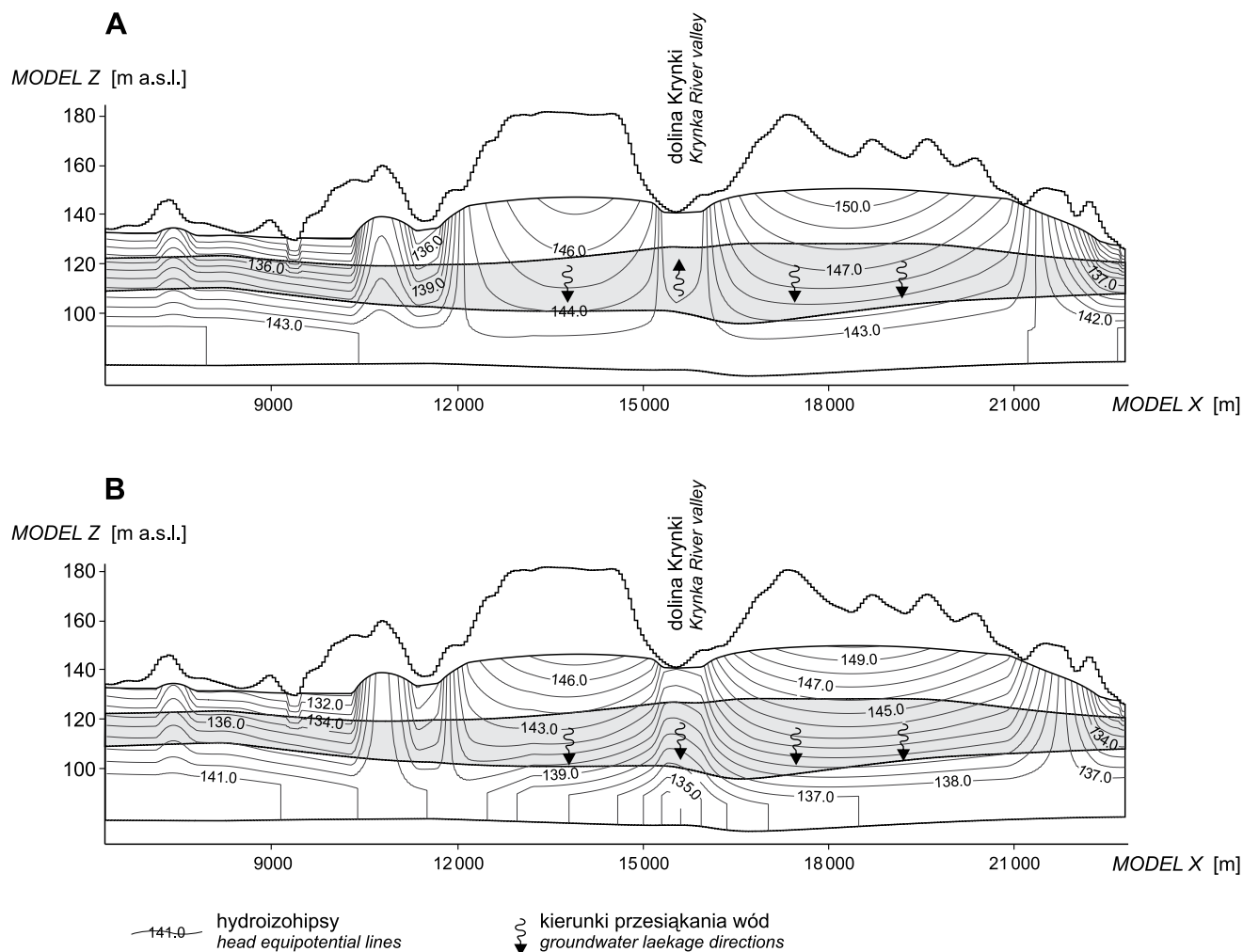
\* number of documentation points in accordance with Fig. 3

**Tabela 3**

**Zawartość metali w glebach i osadach dennych w zlewni Krynki**

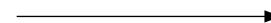
The concentration of metals in the soils and bottom sediments of the Krynka drainage basin

Składnik	Gleba – punkt 22	Gleba – punkt 24	Osady denne – punkt 29
	[ppm]		
Chrom	904	60	8050
Arsen	69	30	12
Bar	110	73	114
Kadm	0,6	0,5	0,5
Miedź	12	7	19
Żelazo	1,35	1,46	1,1
Mangan	522	979	180
Ołów	19	21	22
Cynk	77	49	144



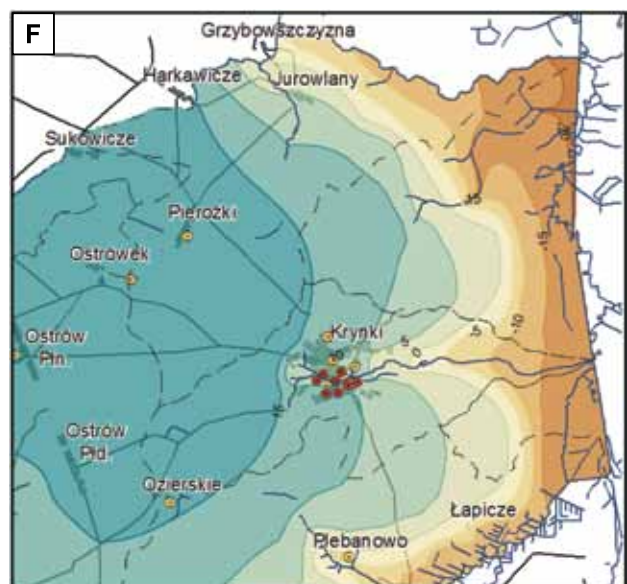
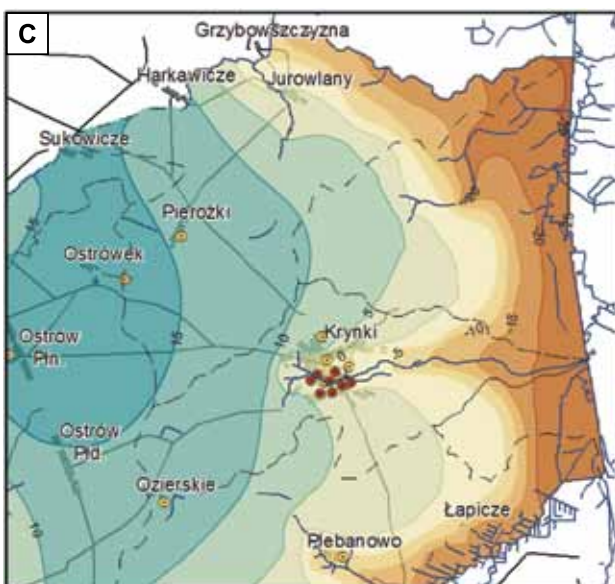
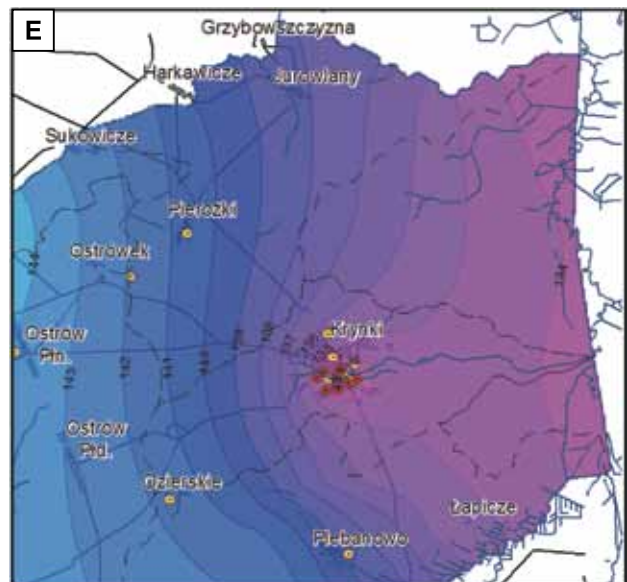
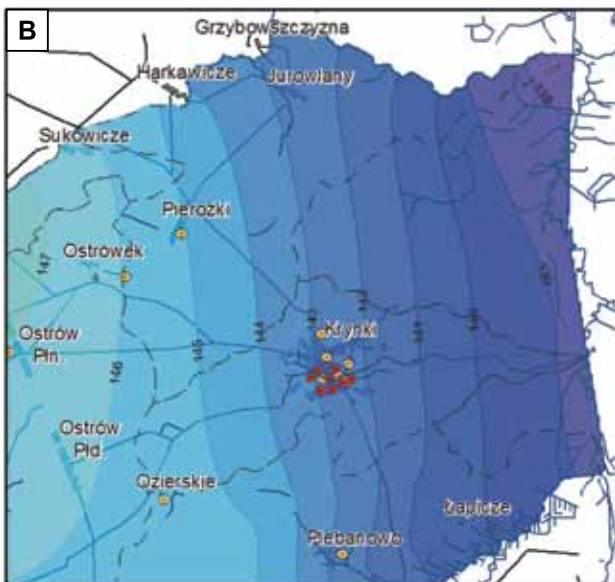
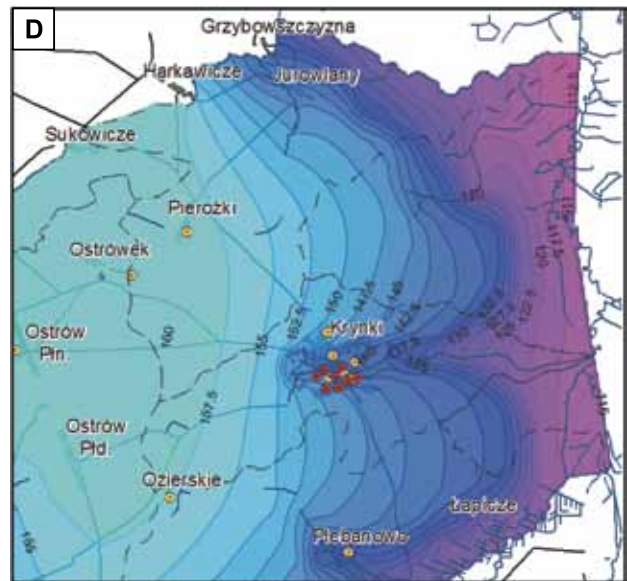
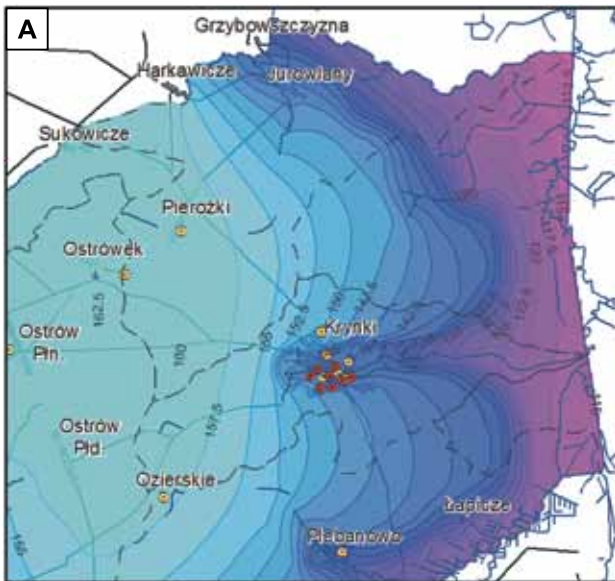
**Fig. 7. Obliczony stan hydrodynamiczny systemu (kolumna 337 modelu) w rejonie Krynki;  
A – stan aktualny, B – stan w warunkach intensyfikacji poboru**

The calculated hydrodynamic state of the system (column 337 of the model) in the Krynki region;  
A – current state, B – under intense withdrawal



**Fig. 8. Obliczony stan hydrodynamiczny (m n.p.m.) oraz różnice ciśnień (m) w badanych poziomach wodonośnych. Stan aktualny: A – poziom przypowierzchniowy, B – poziom międzymorenowy, C – mapa różnicowa poziomów przypowierzchniowego i międzymorenowego. Warunki intensyfikacji poboru: D – poziom przypowierzchniowy, E – poziom międzymorenowy, F – mapa różnicowa poziomów przypowierzchniowego i międzymorenowego. Żółte punkty – studnie, czerwone punkty – studnie wirtualne wykorzystane do symulacji wzrostu poboru**

The calculated hydrodynamic state (m a.s.l.) and pressure differences (m) in the aquifers. Current state: A – near-surface aquifer, B – intermoraine aquifer, C – differential map of the near-surface and intermoraine aquifers. Under intense withdrawal: D – near-surface aquifer, E – intermoraine aquifer, F – differential map of the near-surface and intermoraine aquifers. Yellow points – pumping wells, red points – virtual pumping wells used for simulation of intense withdrawal





ją te z osadów rzek powszechnie uznawanych za jedne z najbardziej zanieczyszczonych, a więc Łaby (1200 ppm) i Renu (1000 ppm) (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Wyniki przeprowadzonych badań wskazały ponadto na stabil-

ność nagromadzonych zanieczyszczeń chromu skumulowanych w fazie stałej profilu geologicznego. Praktycznie nie stwierdzono antropogenicznych stężeń tego metalu w roztworze wodnym.

## BADANIA MODELOWE POLA FILTRACJI

W 2010 r. opracowano numeryczny model pola filtracji w celu jakościowej i ilościowej identyfikacji układu krążenia wód podziemnych w badanym systemie (Gruszczyński, Małecki, 2010). Obliczenia wykonano metodą różnic skończonych w układzie przestrzennym, uwzględniającym występowanie poziomu przypowierzchniowego i międzymorenowego. Badania przeprowadzono dla rozległego obszaru międzyrzecza Świsłoczy i Słoi. Mimo regionalnego ujęcia dążono do zachowania wysokiej rozdzielczości numerycznej obliczeń, co przełożyło się na wielkość przyjętego kroku dyskretyzacji ( $\Delta X = \Delta Y = 50$  m). Wyniki badań pozwoliły m.in. na określenie relacji hydrodynamicznej obu poziomów wodonośnych oraz identyfikację stref zasilania i drenażu poziomu międzymorenowego, który na obszarze zlewni Krynki wykazuje lokalnie cechy poziomu artestyjskiego.

Na obecnym etapie badań zdecydowano się na wykorzystanie opracowanego modelu numerycznego do oceny możliwych przekształceń pola hydrodynamicznego w warunkach intensyfikacji poboru wód podziemnych. Obliczenia przeprowadzono w dwóch wariantach. Wariant pierwszy umożliwił odwzorowanie pola filtracji w warunkach aktualnego poboru. Wykorzystano w tym celu wartości wydatków średnich dobowych ujęć wód podziemnych zapisane w aktualnych pozwoleniach wodno-prawnych. Wydatki te symulowano za pomocą warunku II rodzaju. Wytarowany model pozwolił na odwzorowanie pola hydrodynamicznego na obszarze zlewni Krynki. Analiza przestrzennego rozkładu ciśnień wykazała, że w warunkach aktualnych wymuszeń poziom artestyjski jest zasilany na obszarach wysoczyzn na drodze przesączania przez warstwę rozdzielającą wodami z poziomu przypowierzchniowego (fig. 7A). W dolinie Krynki układ hydrodynamiczny ulega odwróceniu. Wyż-

sze ciśnienia w poziomie międzymorenowym (fig. 8A–C) sprawiają, że przesączanie przez warstwę rozdzielającą zachodzi ku górze, a dolina Krynki stanowi strefę drenażu także w odniesieniu do poziomu międzymorenowego. Układ ten minimalizuje ryzyko związane z obecnością potencjalnych ognisk zanieczyszczeń na obszarze doliny Krynki i sprzyja zachowaniu wysokiej jakości wód poziomu artestyjskiego.

W drugim wariantcie obliczeń dokonano symulacji intensyfikacji poboru z poziomu międzymorenowego. Zlewnia Krynki ma udokumentowane zasoby dyspozycyjne wynoszące 14 694 m<sup>3</sup>/d (Małecka i in., 1998). W obliczeniach zdecydowano się na odwzorowanie eksploatacji na poziomie 50% dostępnych zasobów dyspozycyjnych. Zadanie zrealizowano za pomocą ośmiu wirtualnych studni, których łączny wydatek wynosił 7350 m<sup>3</sup>/d. Symulowana eksploatacja miała charakter skupiony i koncentrowała się w rejonie Krynek. Przyjęty przestrzenny rozkład poboru wynikał z faktu, że z terenem miasta i jego bezpośrednim otoczeniem jest związane największe prawdopodobieństwo wzrostu eksploatacji wód w przyszłości. Wyniki obliczeń sugerują, że intensyfikacja poboru przy jego założonym rozkładzie przestrzennym i na symulowanym poziomie doprowadzi do drastycznego przekształcenia układu ciśnień na obszarze doliny Krynki (fig. 7B). Uzyskany obraz pola hydrodynamicznego wskazuje na możliwość odwrócenia kierunku wymiany wody między poziomami wodonośnymi, a tym samym na wzrost ryzyka zanieczyszczenia poziomu międzymorenowego (fig. 8D–F). W związku z tym szczególnego znaczenia nabierają badania możliwości uruchomienia zanieczyszczeń (w tym chromu) zakumulowanych w strefie przypowierzchniowej rozważanego systemu.

## WYNIKI PRAC

Wyniki badań przeprowadzonych na terenie zlewni Krynki wyraźnie wskazują na znaczne nagromadzenie chromu i innych metali w osadach dennych i glebach. Jednocześnie w tym samym miejscu występują wody podziemne bardzo dobrej jakości, co potwierdza tezę o stabilności zaabsorbowanego w glebie i osadach dennych chromu. Sytuacji tej sprzyja specyficzny układ ciśnień, od lat utrzymujący się na poziomie pozwalającym zaliczyć wody poziomu międzymorenowego do wód typu artestyjskiego. Rzędna zwierciadła piezometrycznego na terenie zlewni Krynki znajduje się powyżej zwierciadła wody poziomu przypowierzchniowego, dzięki czemu przesączanie przez warstwę napinającą odbywa się z dołu ku górze. Wyniki badań modelowych wskazują,

że nadmierna eksploatacja poziomu artestyjskiego może doprowadzić do odwrócenia kierunku przesączania. Podczas ustalania zasobów dyspozycyjnych zlewni Krynki brano pod uwagę powyższe zagrożenie, ustanawiając warunek ograniczający eksploatację do zachowania ciśnienia artestyjskiego. Niemniej w dokumentacji ustalającej wielkość zasobów dyspozycyjnych, zgodnie z powszechnie stosowaną metodyką, przyjęto, że rozkład przestrzenny poboru będzie rozproszony na obszarze całej zlewni. W obecnych badaniach rozważano sytuację, w której pobór miałby charakter skupiony i koncentrowałby się w rejonie miasta Krynki. Wyniki obliczeń zrealizowanych z uwzględnieniem powyższego założenia wskazują, że eksploatacja już na poziomie 50% ustalonych

zasobów dyspozycyjnych doprowadziłyby do niekorzystnego przekształcenia układu ciśnień i potencjalnie naraziłyby poziom artezyjski na przenikanie zanieczyszczeń ze strefy przypowierzchniowej. Należy jednak zaznaczyć, że samo przekształcenie układu hydrodynamicznego nie musi jeszcze oznaczać realnego zagrożenia poziomu międzymorenowego. Zanieczyszczenie chromem dotyczy przypowierzchniowej strefy rozważanego systemu, a uruchomienie jego migracji może nastąpić jedynie w przypadku drastycznego przekształcenia aktualnej równowagi hydrogeochemicznej. Dodatkowo Krynka nawet w warunkach silnych wymuszeń w poziomie międzymorenowym zachowałaby drenujący charakter w stosunku do poziomu przypowierzchniowego. Taka sytuacja sprzyja powstaniu strumienia wyprowadzającego zanieczyszczenie poza obszar zlewni i jego rozproszenie w środowisku lub akumulację w osadach dennych rzeki. Minimalizuje to ryzyko zanieczyszczenia poziomu międzymorenowego. Nie bez znaczenia jest także fakt, że poziom międzymorenowy jest izolowany przez pakiety glin zwałowych, przez co potencjalny czas migracji, ze względu na niską przepuszczalność i pojemność sorpcyjną ośrodka, uległby wydłużeniu.

Niemniej jednak wyniki badań przeprowadzonych przez Bedienta i in. (1999) oraz Adamczyka i Witczaka (1985)

wskazują na szczególną trudność w usuwaniu tego typu zanieczyszczeń z warstwy wodonośnej. Rekultywacja zanieczyszczonej warstwy wodonośnej według przeprowadzonych obliczeń może trwać ponad 100 lat.

Z tego względu przy wszelkich pracach hydrotechnicznych oraz szczególnie w przypadku działań z zakresu gospodarki wodnej i ściekowej w zlewni Krynki należy w projektach uwzględnić potencjalną możliwość zaburzenia równowagi hydrogeochemicznej i hydrodynamicznej środowiska, które może prowadzić do uruchomienia znacznych ilości chromu skumulowanych w fazie stałej gruntu i osadach dennych rzeki.

Kolejnym etapem badań będzie stworzenie modelu hydrochemicznego odwzorowującego aktualne równowagowe warunki panujące między nagromadzonym zanieczyszczeniem, kompleksem sorpcyjnym i roztworem, a także przeprowadzenie badań symulacyjnych, dotyczących wyznaczenia parametrów hydrogeochemicznych, przy których mogłoby nastąpić uruchomienie zanieczyszczeń. Dopiero złożenie wyników modelowania hydrodynamicznego i hydrochemicznego pozwoli w sposób najbardziej wiarygodny ocenić zagrożenie wód podziemnych chromem skumulowanym w fazie stałej.

## LITERATURA

- ADAMCZYK A.F., WITCZAK S., 1985 — Warunki migracji chromu w utworach żwirowo-piaszczystych na przykładzie tarasu rzeki Ropy. *W: Materiały III Ogólnopolskiego Sympozjum Aktualne Problemy Hydrogeologii*: 443–452. Wyd. AGH, Kraków.
- ANASIEWICZ-SAMPOR E., 1995 — Projekt technologiczny mechaniczno-chemicznego oczyszczania ścieków chromowych z Zakładu Produkcyjnego nr 3 Krisbut w Krynkach. Soman, Lublin.
- BEDIENT PH.B., RIFAI H.S., NEWELL CH.J., 1999 — Ground water contamination – transport and remediation. Prentice Hall PTR, Englewood Cliffs, New Jersey.
- BOJAKOWSKA I., GLIWICZ T., MAŁECKA K., 2006 — Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2003–2005. *Bibl. Monit. Środ., Insp. Ochr. Środ.*, Warszawa.
- DOBEK P., BOJAKOWSKA I., WOŁKOWICZ S., 2011 — Pierwiastki śladowe w osadach rzeki Brdy w Bydgoszczy. *W: Materiały konferencyjne. XI Konferencja Analityka w Służbie Hydrogeologii, Geologii i Ochrony Środowiska*. Warszawa, 25–26 maja, 2011 r. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- DOMAŃSKI W., SURGIEWICZ J., 2001 — Zagrożenia chemiczne w przemyśle garbarskim. *Bezp. Pracy – Nauka i Praktyka*, 4: 6–9.
- GRUSZCZYŃSKI T., MAŁECKI J.J., 2010 — Identyfikacja systemu krążenia wód w artezyjskim poziomie wodonośnym na obszarze zlewni Krynki (Wysoczyzna Białostocka) na podstawie regionalnego modelu pola filtracji. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 442: 49–60.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1999 — Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- KONDRACKI J., 2002 — Geografia regionalna Polski. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- LIS J., PASIECZNA A., 1995 — Atlas geochemiczny Polski 1:2 500 000. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- LOON G.W. VAN, DUFFY S.J., 2008 — Chemia środowiska. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- MAŁECKA D., 1997 — Wody artezyjskie zlewni rzeki Krynki. *W: Współczesne Problemy Hydrogeologii*. T. 8: 365–369. Wyd. WIND, Wrocław.
- MAŁECKA D., MAŁECKI J.J., MICHALAK J., 1998 — Dokumentacja hydrogeologiczna ustalenia dyspozycyjnych zasobów wód podziemnych czwartorzędowego piętra wodonośnego zlewni rzeki Krynki. *Arch. Wydz. Geol. UW*, Warszawa.
- MAŁECKA D., MAŁECKI J.J., POROWSKA D., 2005 — Wpływ przemysłu garbarskiego na zanieczyszczenia wód podziemnych doliny Krynki. *W: Hydrogeologia obszarów zurbanizowanych i uprzemysłowionych. 30 lat hydrogeologii w Uniwersytecie Śląskim. Pr. Wydz. Nauk o Ziemi UŚl.*, 37: 106–112.
- MAŁECKI J.J., 1998 — Rola strefy aeracji w kształtowaniu składu chemicznego płytkich wód podziemnych wybranych środowisk hydrogeochemicznych. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 381: 1–219.
- NOWICKI A.J., 1965 — Czwartorzęd okolic Sokółki. *W: Z badań czwartorzędu w Polsce*. T. 11. *Biul. Inst. Geol.*, 187: 253–292.
- PASIECZNA A., 2003 — Atlas zanieczyszczeń gleb miejskich w Polsce. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- RAPORT WIOŚ, 2002 — Stan środowiska województwa podlaskiego w latach 2000–2001. WIOŚ, Białystok.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków,

jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. DzU 2009 nr 27, poz. 169.

SZYMAŃSKI K., 2009 — Związki chromu w osadach ściekowych z przemysłu garbarskiego. *Monogr. Kom. Inż. Środ. PAN*, **58**: 321–329.

WITCZAK S., ADAMCZYK A., 1995 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. T. 2. *Bibl. Monit. Środ.*, Warszawa.

<http://www.krynka.pl>.

## SUMMARY

Studies conducted in the Krynka River drainage basin clearly indicate a considerable accumulation of chromium and other metals in bottom sediments and soil. This is also the area of the occurrence of very good quality groundwater, which confirms the assumption of the stability of chromium absorbed in the soil and bottom sediments. This situation is favored by a specific pressure system, which persists for years at a level that allows including the intermoraine groundwater into the artesian type. Elevation of the piezometric table across the Krynka drainage basin is above the near-surface groundwater table level, so that percolation through the confining bed takes place from the bottom upwards. Modeling studies suggest that over-exploitation of the artesian level can lead to reversal of the direction of percolation. In determining the disposable resources of the Krynka drainage basin, this type of hazard was taken into account by providing a constraint to maintain the operation of artesian pressure.

However, the amount of resources, documented in accordance with generally accepted methodology, assumed that the spatial distribution of the withdrawal will be dispersed throughout the whole drainage basin. For the present study, the situation was considered in which the withdrawal would be intensive and concentrated in the area of the town of Krynka. Calculations carried out with the above assumption indicates that the groundwater extraction at the level of 50% of the disposable resources would lead to negative transformation in the pressure system and potentially expose the artesian level to the penetration of pollutants from the near-surface zone. It should be noted, however, that the transformation of the hydrodynamic system alone does not involve a real hazard to the intermoraine aquifer. Chromium contamination is found in the surface zone of the system, and the triggering of its migration can take place only in the case of drastic transformation of the current hydrogeochemical

equilibrium. Additionally, the Krynka River would retain its draining nature in relation to the near-surface aquifer even under strong constraints in the intermoraine level. This situation favours the formation of a stream carrying off the pollution outside the drainage basin to disperse it in the environment or to accumulate in the bottom sediments of the river. It minimizes the risk of contamination of the intermoraine aquifer. Not without significance is the fact that the intermoraine aquifer is confined by till horizons, so the potential migration time will be extended due to low permeability and sorption capacity of the rock medium.

However, studies by Bedient *et al.* (1999), Adamczyk and Witczak (1985) indicate a particular difficulty in removing these types of contaminants from the aquifer. Remediation of the contaminated aquifer according to the calculations may take more than 100 years.

Therefore, in projects concerning any work of hydraulic engineering, and especially in the activities of water and sewage management in the Krynka drainage basin, the potential imbalance of hydrodynamic and hydrogeochemical environment, which may lead to the mobilization of significant amounts of chromium accumulated in the solid phase of soil and river bottom sediments, should be taken into account.

The next stage of research will be to develop a hydrochemical model imaging the current equilibrium conditions between the accumulated contamination as well as between the sorption complex and the solution, and to perform simulation studies concerning the determination of hydrochemical parameters, at which the pollutants would be mobilised. Only the imposition of the results of hydrodynamic and hydrochemic modelling will allow assessing the hazard of groundwater contamination by chromium accumulated in the solid phase most reliably.