

ZANIECZYSZCZENIE ŚRODOWISKA GRUNTOWO-WODNEGO METALAMI CIĘŻKIMI W REJONIE DAWNEJ HUTY ALEKSANDRA W KIELCACH

POLLUTION OF SOIL-AQUATIC ENVIRONMENT BY HEAVY METALS IN THE FORMER ALEXANDER SMELTER AREA IN KIELCE

ANNA ŚWIERCZ¹, JAN PRAŻAK²

Abstrakt. W dzielnicy Białogon, znajdującej się w południowej części Kielc, w strefie ochronnej największego komunalnego ujęcia wody od około 200 lat funkcjonuje przemysł metalowy. Przeprowadzone badania gleb wykazały występowanie w nich podwyższonych wartości pierwiastków śladowych (głównie: Zn, Pb, Cu, Cr). Warunki środowiskowe nie sprzyjają jednak ich wymywaniu i dalszej migracji z wodą do wód podziemnych. Środowisko glebowe jest słabo kwaśne i obojętne, a w głębszych węglanowych osrodkach skalnych odczyn wody jest jeszcze wyższy (pH 7–8). Sprawia to, że zanieczyszczenia nie przemieszczają się i nie powodują pogorszenia jakości wody w studniach położonych w sąsiedztwie komunalnego ujęcia wód podziemnych.

Zanieczyszczenie gleb cynkiem i ołowiem nie przekracza wartości dopuszczalnych dla gleb użytkowanych rolniczo. Zawartość cynku i ołowiu w badanych próbkach gleb wynosi: Zn 24,4–1646,0 mg/kg; Pb 12,5–1904,0 mg/kg. Zawartość w próbkach gleby chromu, miedzi, kadmu, manganu i niklu była niższa od wartości dopuszczalnych. Zawartość badanych metali w wodach podziemnych dotychczas nie przekroczyła dopuszczalnych stężeń dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, wody podziemne, grunty organiczne, migracja metali.

Abstract. In the protective zone of municipal groundwater intake, in the former industrial district named Białogon, which is the southern part of the city of Kielce, the metal industry has operated for about 200 years. The studies of soils demonstrated elevated levels of trace elements (mostly Zn, Pb, Cu, Cr). However, environmental conditions do not facilitate their leaching and further migration to groundwater. The soil environment is weakly acidic and neutral, while the pH value is even higher (pH 7–8) in deeper carbonate deposits. This is the reason why the pollutants do not migrate and do not worsen the water quality in the wells situated near the municipal groundwater intake.

The concentrations of zinc and lead in the polluted soils do not exceed the limit values for agricultural soils, and are as follows: Zn 24.4–1646.0 mg/kg, Pb 12.5–1904.0 mg/kg. The contents of chromium, copper, cadmium, manganese and nickel in the soil samples were lower than the limit values. The contents of the metals in the groundwater do not exceed the amount allowable for drinking water.

Key words: heavy metals, underground water, organic ground, migration of metals.

¹ Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Zakład Ochrony Gleb i Krajobrazu Kulturowego, ul. Świętokrzyska 15, 25-335 Kielce;
e-mail: swierczag@poczta.onet.pl

² Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Świętokrzyski w Kielcach, ul. Zgoda 21, 25-953 Kielce;
e-mail: jan.prazak@pgi.gov.pl

WSTĘP

Tereny dawnych hut i ich okolice zawsze były miejscem składowania wszelkich odpadów hutniczych (żużli, piasków poformierskich, popiołów), charakteryzujących się podwyższoną zawartością pierwiastków śladowych, głównie metali. Zasypywano nimi zagłębienia terenowe i utwardzano drogi dojazdowe. Stanowią one istotne zagrożenie dla środowiska, a w wielu miejscach spowodowały nawet znaczne zanieczyszczenia gruntu, gleby i wód podziemnych.

W swoich badaniach autorzy artykułu skoncentrowali się na zagrożeniach stwarzanych przez pozostałości huty w Białogonie funkcjonującej od XVI w. i zanieczyszczone namuły w należącym niegdyś do huty, a obecnie osuszonym Stawie Białogońskim. W osadach wodnych, na skutek sorpcji, zostały zakumulowane zanieczyszczenia, które odzwierciedlają zarówno współczesne, jak i historyczne źródła emisji. Ich oddziaływanie, pomimo słabej izolacji warstw wodonośnych, nie spowodowało dotychczas degradacji zasobów eksploatacyjnych położonych w pobliżu ujęć wód podziemnych w Białogonie.

W niniejszej pracy szczególną uwagę poświęcono metalom ciężkim, kumulującym się przez lata na tym terenie, które zanieczyszczają glebę oraz zagrożeniu, jakie stwarzają dla jakości wód w studniach ujęcia komunalnego.

Od początku funkcjonowania huty, a także w czasie istnienia w jej miejscu zakładów metalowych, żużle i piaski poformierskie, zanieczyszczone metalami w procesach technologicznych, były wykorzystywane do umacniania skarp, wyrównywania czy utwardzania terenu w obrębie ówczesnej wsi Białogon. Znaczne przekroczenie dopuszczalnej zawartości ołowiu, cynku czy miedzi stwierdzano też w występujących tu glebach organiczno-mineralnych, gruntowo-glejowych i madach (Rybka, Kościelniak, 1992; Maszońska, 1998).

Na zagrożenie jakości wody ujęcia Kielce-Białogon nanoszonymi przez rzekę Silnicę namułami w Stawie Białogońskim zwracano uwagę już w latach 80. XX w. Obawiano się, że osadzające się w nim przez ponad 200 lat zanieczyszczenia mogą spowodować pogorszenie jakości wody w studniach komunalnych. Podejmowano szereg prób oceny niebezpieczeństwa skażenia wód podziemnych oraz zastanawiano się nad zagospodarowaniem terenu stawu, również po jego osuszeniu w 1993 r. (Rybka, Kościelniak, 1992; Kupczyk i in., 1994; Bezak-Mazur, 1996; Bezak-Mazur, Szlagowski, 1996; Stanek, 1997; Rusek i in., 1998; Biernat, Ciupa, 1998; Maszońska, 1998).

CEL BADAŃ

Badania obejmujące stan jakości gleb i wód głębinowych podjęto w celu oceny wielkości ewentualnego zagrożenia dla jakości wody ujęcia komunalnego Kielce-Białogon. Potencjalnym zagrożeniem były gleby utworzone na odpadach przemysłowych zanieczyszczonych metalami ciężkimi w rejonie dawnej Huty Aleksandra (obecnie Kielecka Fabryka Pomp „Białogon” SA) oraz na namułach zdeponowa-

nych w czaszy Stawu Białogońskiego. Kolejnym celem badań była ocena konieczności bagrowania stawu i usunięcia zdeponowanych w nim zanieczyszczeń w celu ochrony jakości wód podziemnych ujęcia komunalnego Kielce-Białogon oraz uporządkowanie stanu dotychczasowej wiedzy na temat zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi w rejonie Białogonu.

METODY BADAŃ

Teren badań jest położony w południowej części miasta Kielce, w strefie ochrony komunalnego ujęcia wód podziemnych Kielce-Białogon. Pod względem geomorfologicznym jest to taras rzeczny Bobrzy, a częściowo także jej dopływu – Silnicy. Środowisko gruntowo-wodne na terenie badań jest zagrożone głównie zanieczyszczeniami przemysłowymi, z magazynów i stacji paliw płynnych oraz naniesionymi przez Silnicę i zdeponowanymi w Stawie Białogońskim zanieczyszczeniami z terenu miasta. Potencjalne zagrożenie stanowią również biegnące przez teren ujęcia: droga Kielce–Kraków i linia kolejowa Warszawa–Kielce–Kraków, którymi odbywa się transport ładunków niebezpiecznych. Są to typowe ogniska zanieczyszczeń w aglomeracjach miej-

skich (Czarnowska, Gworek, 1991; Kelly i in., 1996; Dąbkowska-Naskręt, Róžański, 2001; Biasioli i in., 2006).

Próbki glebowe do badań pobrano w 2010 r. z 7 profili w rejonach osuszonego Stawu Białogońskiego, Kieleckiej Fabryki Pomp i wzdłuż koryta rzeki Bobrzy (fig. 1). Na potrzeby niniejszego artykułu zamieszczono tylko wyniki badań próbek gleby z poziomu organiczno-mineralnego (akumulacyjnego) do głębokości 30 cm. W pobranym materiale glebowym oznaczono:

- skład granulometryczny metodą Cassagrande’a w modyfikacji Prószyńskiego;
- pH w H₂O i 1 mol KCl·dm⁻³ metodą potencjometryczną;

- kwasowość hydrolityczną metodą Kappena;
- kationy wymienne po ekstrakcji z gleby 1 mol·dm⁻³ CH₃COONH₄ o pH 7 metodą ASA (aparat Hitachi Z-8200); na podstawie uzyskanych wyników obliczono sumę kationów o charakterze zasadowym S1;
- zawartość CaCO₃ metodą Scheiblera;
- C_{org.} metodą Tiurina;
- N_{og.} metodą Kjeldahla;
- zawartość całkowitą wybranych metali – Cd, Cr, Cu, Zn, Pb, Ni, Mn – oznaczono po uprzedniej mineralizacji próbki na sucho w piecu muflowym w temp. 450°C i rozтворzeniu pozostałości w wodzie królewskiej (HCl-HNO₃ – 3:1) metodą ICP-AES (optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej) za pomocą aparatu JY 238 Ultrace firmy Jobin Yvon (Ostrowska i in., 1991).

Uzyskane wyniki badań dotyczące zawartości badanych metali (śladowych) odnoszono do Rozporządzenia Ministra Środowiska 1359 w sprawie jakości gleby oraz standardów jakości ziemi z dnia 9.09.2002 r., do badań archiwalnych, niepublikowanych (Maszońska, 1998; Podgórski, 2004) oraz średnich zawartości w gruntach miejskich (Lis, Pasieczna, 1995; Pasieczna i in., 2003). Wyniki opracowano graficznie w programie ArcGIS IDW interpolation.

Analizy chemiczne wody ze studni głębinowych ujęcia komunalnego Kielce-Białogon z lat 1994–2010, w zakresie oznaczenia metali ciężkich (Mn, Ni, Cr, Cd, Pb, Cu, Zn), wykonano w laboratorium Wodociągów Kieleckich Sp. z o.o.

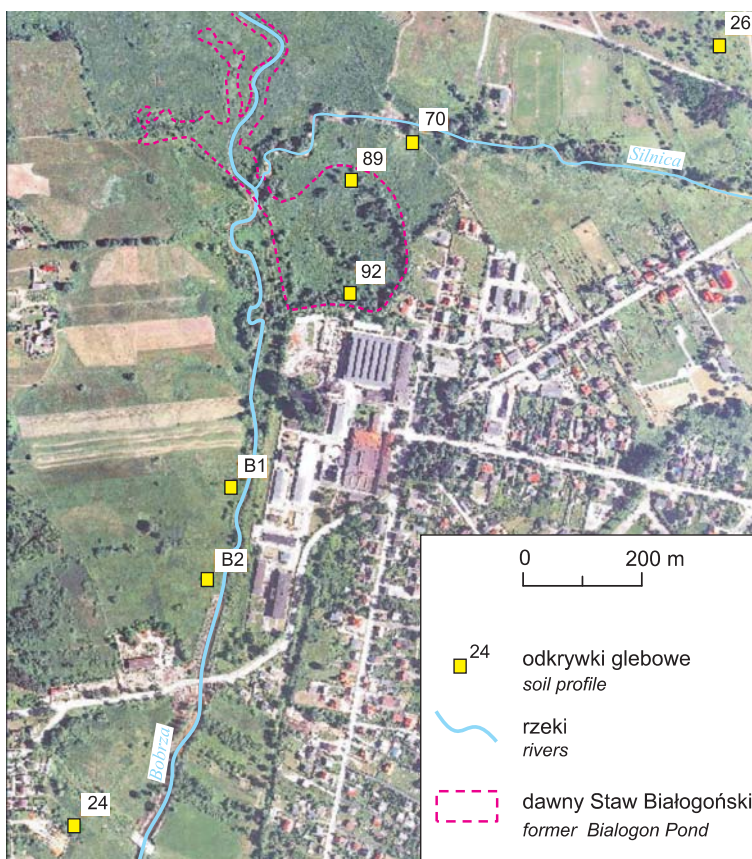


Fig. 1. Rozmieszczenie odkrywek glebowych w rejonie Stawu Białogońskiego na podkładzie zdjęcia lotniczego

Soil sampling sites in the vicinity of the Białogon Pond (aerial photograph)

HISTORIA HUTY ALEKSANDRA I STAWU BIAŁOGOŃSKIEGO

Dzielnica Białogon leży w południowo-zachodniej części Kielc. W przeszłości była samodzielną osadą. Powstała i rozwijała się dzięki przemysłowi, którego początki na tym terenie sięgają przełomu XVI i XVII wieku (Pazdur, 1957; Guldon, Stępkowski, 1979; Świercz, 2010). W latach 1611–1622 m.in. gwarkowie chełmińscy wzniesli tam nowoczesny, jak na ówczesne czasy, zakład przemysłowy – hutę miedzi i ołowiu, w której pozyskiwano również srebro. W latach 1814–1817 do intensywnego rozwoju Białogonu przyczynił się Stanisław Staszic, który zainicjował budowę Huty Aleksandra. Nadal wytapiano i przerabiano w niej miedź i srebro, a także wytwarzano wyroby gospodarcze. Podczas powstań narodowych w XIX w. w zakładzie rozpoczęto produkcję zbrojeniową. Hutę przekształcono w Zakłady Mechaniczne i Odlewnię Żeliwa „Białogon”, a w 1966 r.

– w funkcjonującą do dzisiaj Kielecką Fabrykę Pomp „Białogon” SA.

Szczególne miejsce wśród urządzeń hydrotechnicznych, znajdujących się w rejonie dawnej Huty Aleksandra, zajmowały stawy zasilane przez wody rzeczne Silnicy, Bobrzy i Sufragańca, a wśród nich – Staw Białogoński (Maszońska, 1998). Spiętrzone w nich wody były wykorzystywane jako siła napędowa koła wodnego w walcowni blachy.

Obszar dawnej huty i Stawu Białogońskiego przez dziesiątki lat był miejscem kumulowania się różnorodnych zanieczyszczeń, m.in. metali ciężkich, fenoli, WWA. Związki te stwarzają istotne zagrożenie dla ujęcia wody Kielce-Białogon, którego najbliższe studnie znajdują się w odległości około 250 m w kierunku wschodnim i północno-wschodnim od Stawu Białogońskiego (fig. 2).

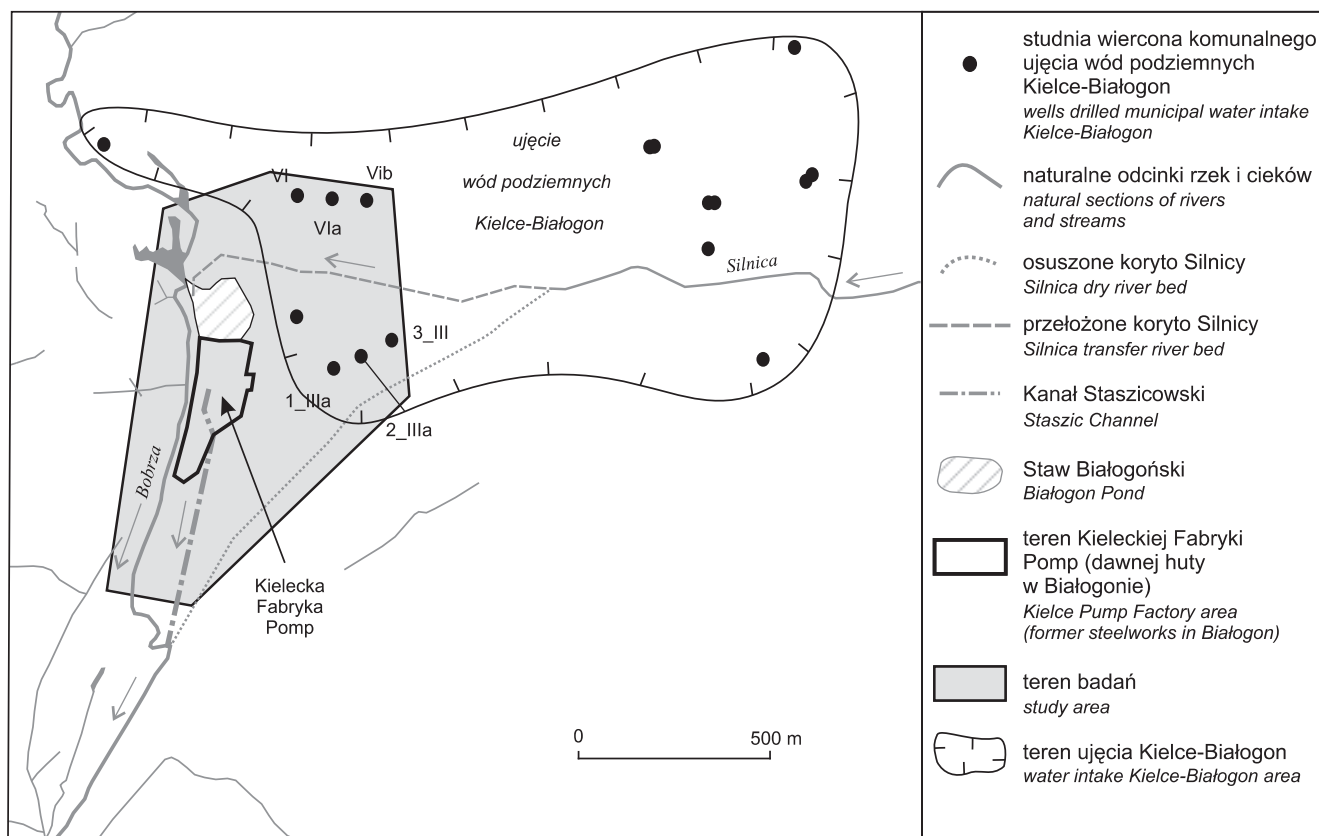


Fig. 2. Sieć rzeczna w rejonie dawnej huty w Białogonie

Local river network in the historical smelter site "Białogon"

POZYCJA TERENU BADAŃ W SYSTEMIE WODNYM

WODY POWIERZCHNIOWE

W rejonie badań przepływa rzeka Bobrza i ujściowy odcinek wpadającej do niej Silnicy. W celu napędzania koła wodnego powstał system stawów, z których południowy był zasilany wodą z przełożonego koryta Silnicy (fig. 2). Woda w stawach była spiętrzona około 2 m powyżej płynącej obok nich rzeki Bobrzy, a po przepłynięciu przez koło wodne wpadała do niej poniżej Białogonu zachowanym do dzisiaj Kanałem Staszicowskim. Od 1962 r., po kolejnych przebudowach grobli i koryta rzeki, wody Silnicy w całości wpływały do stawu i dopiero z niego uchodziły do Bobrzy. Staw stał się osadnikiem zanieczyszczeń niesionych przez rzekę z terenu Kielc. W 1993 r. doszło do przerwania grobli stawu przez wody powodziowe. Wody ze stawu spłynęły do Bobrzy, a jego czasza uległa osuszeniu. Średnie przepływy Bobrzy na tym terenie w wieloletniu 1961–1965 wynosiły $1,83 \text{ m}^3/\text{s}$, a wpadającej do niej Silnicy – $0,28 \text{ m}^3/\text{s}$ (Biernat, Ciupa, 1998).

WODY PODZIEMNE

W rejonie badań wody podziemne pozostają w kontakcie hydraulicznym z wodami powierzchniowymi. Lokalnie jest on nieco ograniczony przez wkładki półprzepuszczalnych osadów czwartorzędowych. Pod namułami stawu zalegają mułki i mułki ilaste przewarstwione piaskami holoceniowymi o miąższości około 3 m, a w części wschodniej – dodatkowo warstwa torfów o miąższości do 0,5 m. Leżą one na dobrze przepuszczalnych piaszczysto-żwirowych osadach rzecznych i piaskach zastoiskowych zlodowacenia wisły o łącznej miąższości około 20 m. W ich spągu występują miejscami półprzepuszczalne mułki, które występują także w dolinie Silnicy (Prażak, 1994a). Łączna miąższość utworów czwartorzędowych wynosi maksymalnie około 30 m. Pokrywają one bardzo dobrze przepuszczalne wapienie dewonu górnego i środkowego, z których jest zbudowany Główny Zbiornik Wód Podziemnych (GZWP) nr 417 Kielce, będący podstawowym źródłem wody dla Kielc.

W warunkach naturalnych rzeki Bobrza i Silnica były strefami drenażu wód podziemnych zarówno dla poziomu czwartorzędowego (piaski, piaski ze żwirem), jak i niżej leżącego poziomu środkowo- i górnodewońskiego (wapienie, dolomity). Pierwotny poziom piezometryczny zwierciadła wód podziemnych w poziomie czwartorzędowym kształtował się poniżej powierzchni terenu, lecz zawsze powyżej rzędnych wody w Silnicy i Bobrzy. XIX-wieczne budowle hydrotechniczne spowodowały tylko niewielkie zmiany w stosunkach wodnych. Część wód spiętrzonych w stawach infiltrowała w przepuszczalne lub półprzepuszczalne podłoże, co skutkowało niewielkim lokalnym podniesieniem się pod nimi swobodnego zwierciadła wód gruntowych. W niżej leżącym poziomie środkowo- i górnodewońskim zwierciadło wody było napięte przez stropowe, słabo spękane bloki skalne ze szczelinami wypełnionymi ilastą zwietrzeliną krasową. Ciśnienie piezometryczne w tym poziomie stabilizowało się około 1,0–1,5 m powyżej terenu tarasów zalewowych Bobrzy i Silnicy (Maszoński, 1980; Żak, 1981; Prażak, 1994a, b).

Istotne zmiany warunków wodnych spowodowała zapoczątkowana w 1956 r. eksploatacja wody z ujęcia komunalnego Kielce-Białogon. Jego oddziaływanie jest zmienne w czasie i zależy od ilości pobieranej wody. Największe zmiany warunków wodnych miały miejsce w latach 1988–1991 przy

poborze wody w ilości 1500–1596 m³/h. W następnych latach pobór wody ulegał już stopniowemu zmniejszeniu i obecnie kształtuje się na poziomie około 1000 m³/h. W leju depresji ujęcia, obejmującym cały teren badań, nastąpiło obniżenie swobodnego zwierciadła wód podziemnych w poziomie czwartorzędowym oraz spadek ciśnień piezometrycznych w poziomie środkowo- i górnodewońskim. Silnica na stałe a Bobrza okresowo zmieniły swój charakter z drenującego na infiltrujący. Do czasu osuszenia Stawu Białogońskiego infiltrowała także spiętrzona w nim woda. Ogólną ilość wód powierzchniowych infiltrujących do zbiorników wód podziemnych w 1994 r. oceniano na około 100–150 m³/h (Prażak, 1994a, b; Prażak i in., 1994). W rejonie stawu stosunki wodne panujące w poziomie czwartorzędowym zbadano szczegółowo w 1991 r. – w okresie największego poboru wody z ujęcia Kielce-Białogon (Rybka, Kościelniak, 1992; Prażak, 1994b). Przedstawiono je na przekroju hydrogeologicznym (fig. 3). Po zmniejszeniu poboru wody z ujęcia komunalnego lej depresji uległ spłyceniu, a ciśnienie piezometryczne wody w wapieniach dewońskich utrzymuje się na poziomie wód powierzchniowych lub nieco poniżej poziomu Bobrzy. Poziom zwierciadła wód podziemnych w czaszy osuszonego stawu wynosi obecnie od 0,9 do 2,5 m p.p.t.

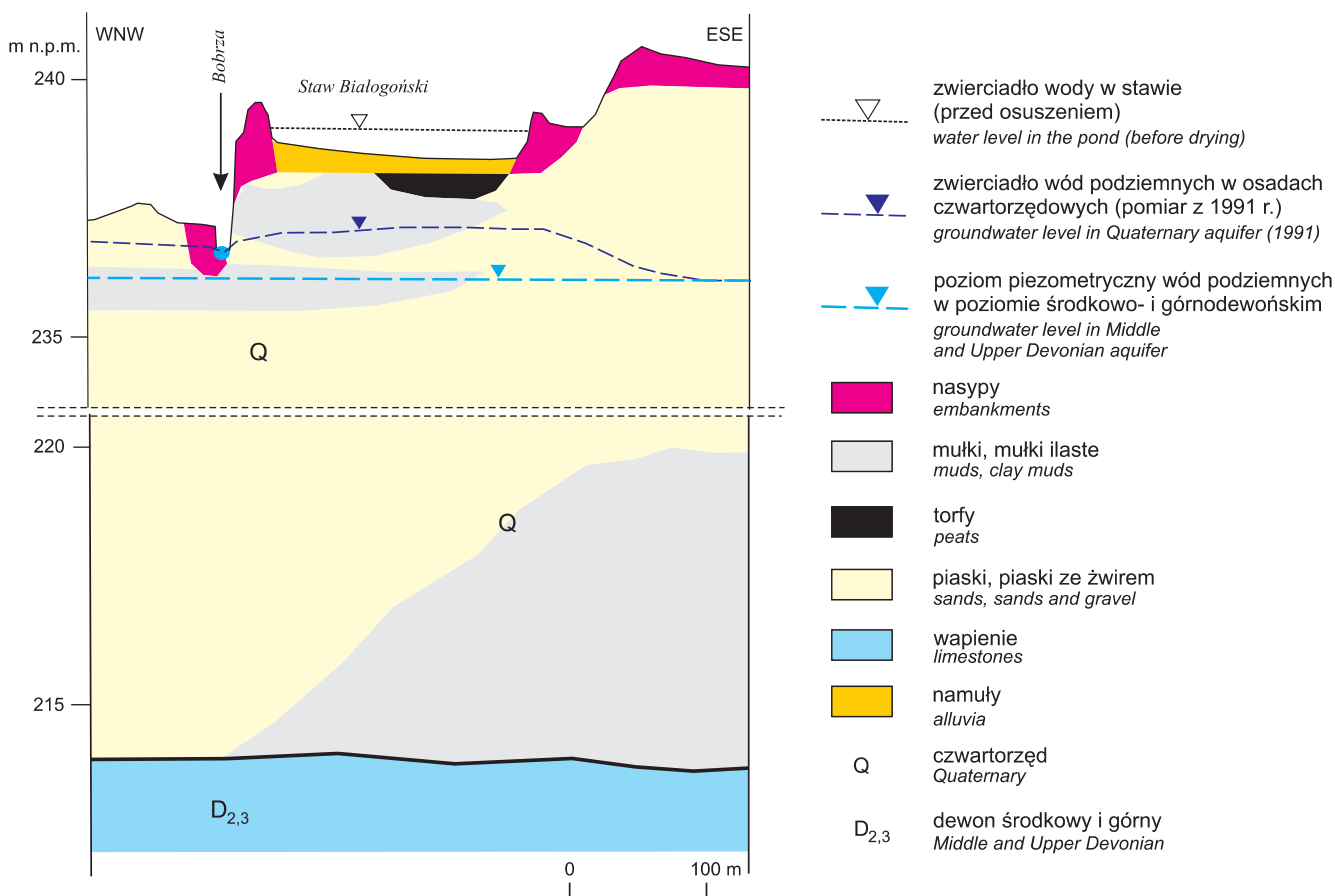


Fig. 3. Przekrój hydrogeologiczny przez Staw Białogoński

Hydrogeologic cross-section through the Białogon Pond

ZANIECZYSZCZENIE WÓD RZECZNYCH I STAWU NA ETAPIE JEGO FUNKCJONOWANIA

Silnica jest głównym odbiornikiem wód opadowych z terenu Kielc, w tym także zdarzających się awaryjnych wpływów substancji szkodliwych (Rybka, Kościelniak, 1992). Przez wiele lat jakość jej wód była pozaklasowa, podobnie jak jakość wód Stawu Białogońskiego, przez który Silnica uchodziła do Bobrzy. Spadek prędkości wody płynącej na

obszarze stawu powodował osadzanie się w nim zawiesiny niesionej przez rzekę. Pozaklasowe wody w rejonie Białogonu ma także okresowo Bobrza. Duża prędkość przepływu wód rzecznych sprawia, że z terenu miasta do Białogonu dopływają one w ciągu zaledwie kilku godzin (Burchard, 1978).

WARUNKI DO WYMYWANIA METALI CIĘŻKICH Z GRUNTU I ICH MIGRACJA W WODACH PODZIEMNYCH

W rejonie badań infiltrujące wody opadowe i część wód powierzchniowych spływają do studni komunalnych ujęcia Kielce-Białogon. Na możliwość wymywania metali z osadu i ich dalszej migracji w wodach podziemnych wpływają przede wszystkim rodzaj pierwiastka i pH roztworów glebowych oraz zawartość materii organicznej i frakcji spławianych. Najłatwiej uwalnianym metalem jest Zn, który tworzy łatwo migrujące formy mobilne, szczególnie w warunkach obniżonego pH, natomiast Cu, Cr, Pb należą do słabych migrantów. Formy łatwo wymywane zwykle stanowią 1–20% ich ogólnej ilości. Biodostępność większości metali ciężkich zmniejsza się wraz ze wzrostem pH oraz wzrostem zawartości w glebie materii organicznej i minerałów ilastych. Dzięki temu pobieranie metali ciężkich przez rośliny na glebach alkalicznych i bogatych w próchnicę jest niewielkie, a wymywanie do wód gruntowych znacznie ograniczone (Świercz, 2005). Nie jest to jednak proces trwały, gdyż z chwilą obniżenia się wartości pH lub spadku zawartości C_{org} rozpuszczalność związków metali ciężkich wyraźnie wzrasta (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Karczewska, 2002).

Wody podziemne o pH <5 mogą występować okresowo podczas topnienia pokrywy śniegowej tylko w płytkiej, kil-

kucentymetrowej warstwie gleb organicznych, kiedy w krótkim czasie związki pochodzące z emisji kominowych siarki skumulowane w śniegu przechodzą do wód roztopowych. W niższej części strefy aeracji na drodze do strefy saturacji infiltrujące wody opadowe ulegają zobojętnieniu. Prowadzone przez kilkadziesiąt lat badania jakości wód podziemnych w otworach hydrogeologicznych stacji hydrogeologicznej PIG-PIB Nałęczów w Kielcach i studniach ujęcia Kielce-Białogon wykazują, że w poziomie czwartorzędowym ich pH wynosi 6–7, a w poziomie środkowo- i górnodewońskim wynosi 7–8.

Bezpośrednio po spłynięciu wody ze stawu, w jego mokrych namulach i torfach panowały jeszcze warunki ograniczające dopływ tlenu, co inicjowało procesy bagienne i torfowe. Wraz ze stopniowym wysychaniem osadów i postępującą aeracją rozpoczął się proces murszenia. Wykształciły się gleby: namuły organiczne i organiczno-mineralne oraz namuły przewarstwione torfami i murszejącymi torfami lub murszem o miąższości od 0,7 do 1,8 m. Powstały one na podłożu piasków, glin i pyłów o zróżnicowanej zawartości części spławianych (<0,02 mm) od 2 do 57%. Zawartość materii organicznej jest w nich zmienna i waha się od 9 do 28%,

Tabela 1

Wybrane cechy gleb w poziomie akumulacyjnym do głębokości 30 cm
Selected properties of soil in the profile accumulation layer (sampling depth up to 30 cm)

Nr odkrywki	pH		Zawartość C_{org}	Zawartość N_{og}	Zawartość $CaCO_3$	Suma zasad wymiennych S1	Kwasowość hydrolityczna Hh
	H ₂ O	KCl					
89*	7,34	7,02	9,22	8,24	1,91	19,6	0,64
92*	7,40	6,94	26,77	17,22	1,51	167,5	0,55
70*	6,55	6,15	25,23	7,11	1,50	24,8	0,79
B1	6,65	6,21	2,34	1,07	0,82	19,4	0,80
B2	6,63	6,30	1,76	0,96	0,52	13,7	0,72
26	8,04	7,60	1,11	0,79	2,05	19,8	0,35
24	6,11	5,99	1,56	0,71	0,40	17,1	1,75

* odkrywki zlokalizowane w dawnej czaszy Stawu Białogońskiego
soils profile localized on the territory of the former Białogon Pond

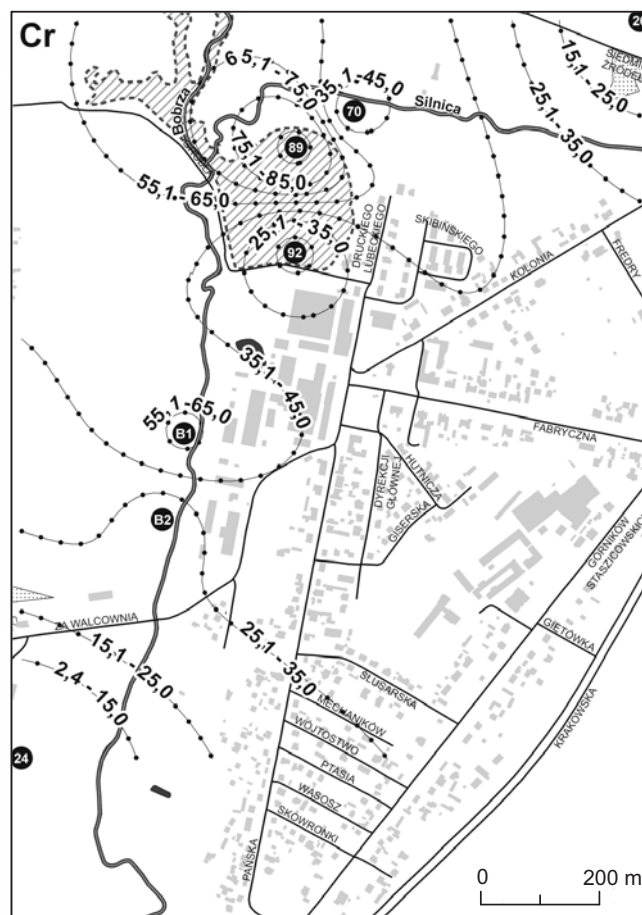


Fig. 5. Przestrzenne zróżnicowanie rozkładu pH ekstraktu wodnego z gleby w rejonie badań

Objaśnienia jak na figurze 4

Spatial variability of soil pH (measured in water extracts) in the study area

For explanations see Figure 4

co klasyfikuje je jako utwory mineralno-organiczne i organiczne (tab. 1, fig. 4).

Zawartość azotu w badanym poziomie akumulacyjnym wynosi od 0,71 do 17,22%. We wszystkich próbkach gleby stwierdzono obecność węglanów w ilości od 0,40 do 2,05%, co wpłynęło na wysokie wartości pH_{KCl} (od 5,99 do 7,02) – odczyn słabo kwaśny lub obojętny (fig. 5). Odczyn badanych gleb sprawia, że rozpuszczalność, a tym samym uwarunkowana procesami sorpcji wymiennej – przyswajalność związków metali ciężkich, jest niewielka. Kwasowość hydrolytyczna jest niska i zawiera się w przedziale od 0,35 do 1,75 $cmol(+)/kg$ (tab. 1).

ZANIECZYSZCZENIE OSADÓW STAWU W ŚWIELE BADAŃ WŁASNYCH I ARCHIWALNYCH

Zwiększona zawartość metali ciężkich w namulach stawu jest związana z tendencją tworzenia przez nie trwałych połączeń z substancją organiczną. Sprzyjało to ich wieloletniej akumulacji w tworzących się osadach. Obecnie, w warunkach osuszonego zbiornika wodnego, został osiągnięty stan pewnej równowagi i stabilizacji zanieczyszczeń zakuumulowanych w namulach, przy jednoczesnym ustaniu dopływu nowych substancji szkodliwych dla środowiska. Zbadana w 2010 r. zawartość form ogólnych metali ciężkich i toksycznych w pobranych próbkach glebowych wskazuje na stabilizację zdeponowanych w nich zanieczyszczeń (tab. 2, fig. 6). Odnosząc się do wyników stężeń metali uzyskanych we wcześniejszych badaniach, należy stwierdzić, że poziom zanieczyszczeń utrzymuje się na zbliżonym poziomie z niewielką tendencją do wzrostu zawartości ołowiu i cynku (fig. 7).

Zawartość cynku w badanych próbkach gleby mieści się w przedziale od 24,4 do 1646,0 mg/kg (tab. 2), a w próbkach pobranych w 2010 r. bezpośrednio z czaszy dawnego Stawu Białogońskiego – od 456,6 do 1646,0 mg/kg (tab. 2, fig. 6), przy jego średniej zawartości w glebach miejskich Polski wynoszącej ok. 80 mg/kg (Lis, Pasieczna, 1995). Dopuszczalna jego zawartość według standardów dla gruntów B (Rozporządzenie, 2002) została przekroczona w 5 próbkach. Cynk, który rozpuszcza się także przy odczynie zasadowym, tworzy aniony kompleksowe lub połączenia jonów metali ze

związkami amonowymi. Jony Zn^{2+} tworzą również połączenia z niskocząsteczkową materią organiczną (Qiao, Ho, 1996; Karczewska, 2002).

Zawartość ołowiu w pobranych próbkach jest bardzo zróżnicowana (tab. 2, fig. 6). Wartość dopuszczalna dla gruntów B (Rozporządzenie, 2002) jest przekroczona kilkunastokrotnie w 4 próbkach pobranych z czaszy dawnego stawu (89, 70) i wzdłuż koryta Bobrzy (B1, B2). Wartość 20 mg/kg Pb, uznawana za tło geochemiczne (Kabata-Pendias, Pendias, 1999), była natomiast przekroczona aż w 6 próbkach. Tak wysokie stężenia ołowiu są spowodowane depozycją zanieczyszczeń związanych z działalnością Huty Aleksandra (przeróbka siarczku ołowiu – galeny) oraz substancjami wzbogaconymi w ołów naniesionymi przez Silnicę z terenu Kielc. Ołów jest wszechobecnym metalem toksycznym i jest wykrywany w każdym elemencie środowiska i we wszystkich systemach biologicznych (Chlopecka i in., 1996). W rzekach, do których są odprowadzane ścieki przemysłowe, ponad 90% ołowiu występującego w osadach pochodzi z zanieczyszczeń, a jego stężenie jest na ogół prostą funkcją odległości od miejsca zrzutu ścieków (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Bojakowka, Gliwicz, 2003). Powszechnie zanieczyszczenie gleb ołowiem w miastach, spotykane nie tylko w Polsce, jest spowodowane m.in. jego depozycją w następstwie wieloletniego stosowania przez transport etylin zawierających czteroetyłek ołowiu (Grzebisz i in., 2002).

Tabela 2

Zawartości metali ciężkich i toksycznych w badanym poziomie akumulacyjnym do głębokości 30 cm w 2010 r.

The content of heavy metals in the accumulation layer of soil profile in 2010 (sampling depth up to 30 cm)

Nr odkrywki	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn	Cr	Ni
	[mg/kg s.m.]						
89*	1,57	134,0	90,4	1428,0	639,0	100,3	31,2
92*	3,85	14,8	758,0	47,0	1646,0	22,4	28,2
70*	2,07	20,2	184,3	1617,0	456,6	39,6	21,3
B1	1,60	103,0	920,5	1904,0	911,0	56,2	27,3
B2	1,66	92,2	669,3	1867,0	947,0	31,3	21,3
26	0,14	30,3	457,0	40,8	95,1	16,8	25,1
24	0,15	2,4	86,0	12,5	24,4	2,4	20,9
Zawartości dopuszczalne wg Standardów jakości gleby DzU z 2002 r. Nr 165, poz. 1359	4,00	150,0	1500,0**	100,0	300,0	150,0	100,0
Średnia statystyczna zawartości we wszystkich glebach Polski (Lis, Pasieczna, 1995; Pasieczna, 2012)	<0,50	5,0	217,0	13,0	35,0	4,0	4,0

* odkrywki zlokalizowane w dawnej czaszy Stawu Białogońskiego
soils profile localized on the territory of the former Białogon Pond

** wg Kabata-Pendias, Pendias, 1999
according to Kabata-Pendias, Pendias, 1999

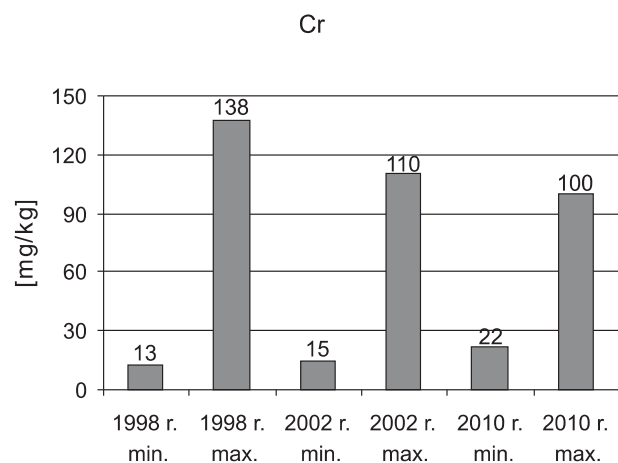
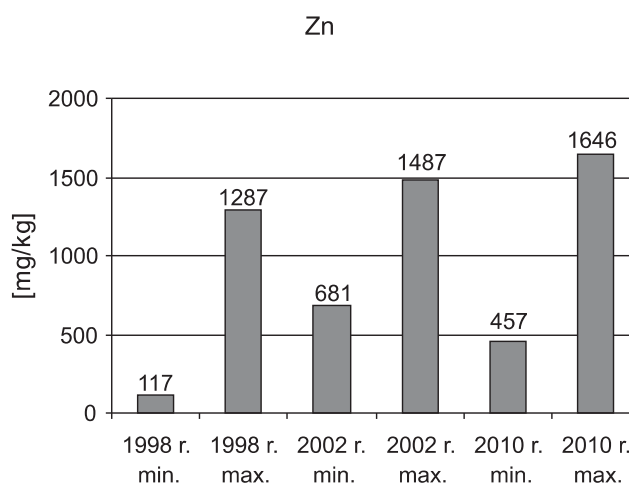
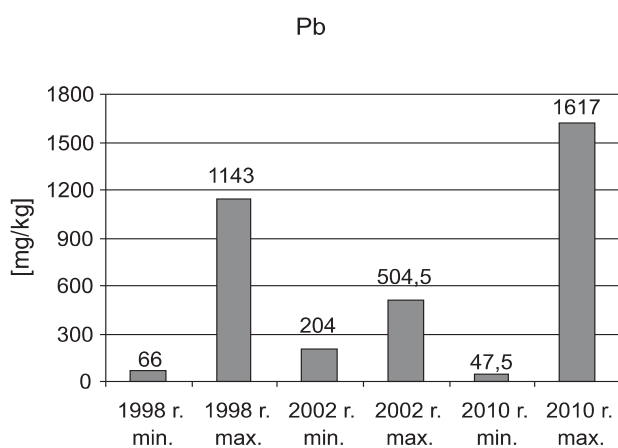
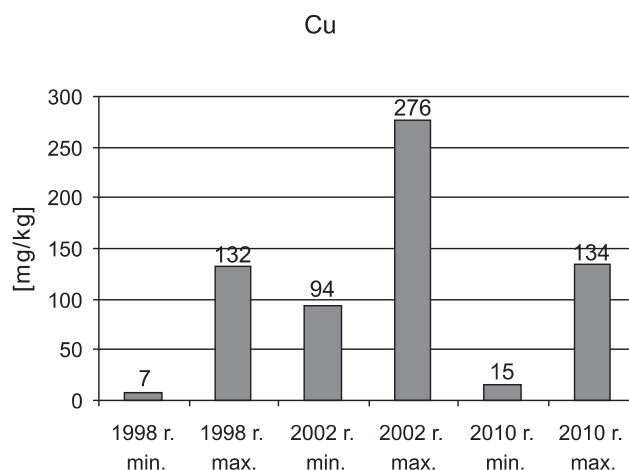
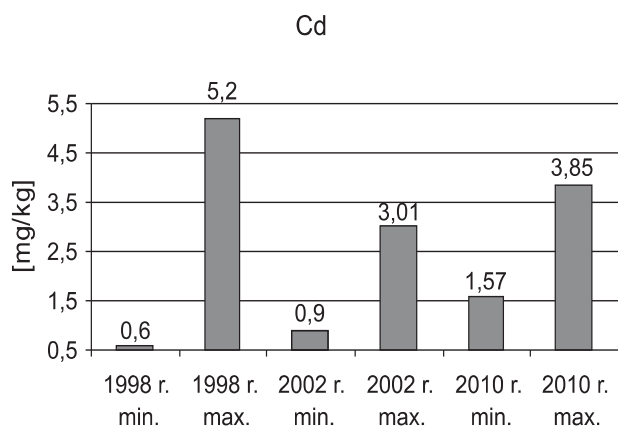


Fig. 6. Zróżnicowanie zawartości wybranych metali ciężkich w latach 1998–2010 w poziomie akumulacyjnym gleb w rejonie Stawu Białogońskiego (Maszońska, 1998; Podgórski, 2004; Świercz, 2010)

Variability in the concentration of some heavy metals in the accumulation layer of soil in 1998–2010 in the Białogon Pond region (Maszońska, 1998; Podgórski, 2004; Świercz, 2010)

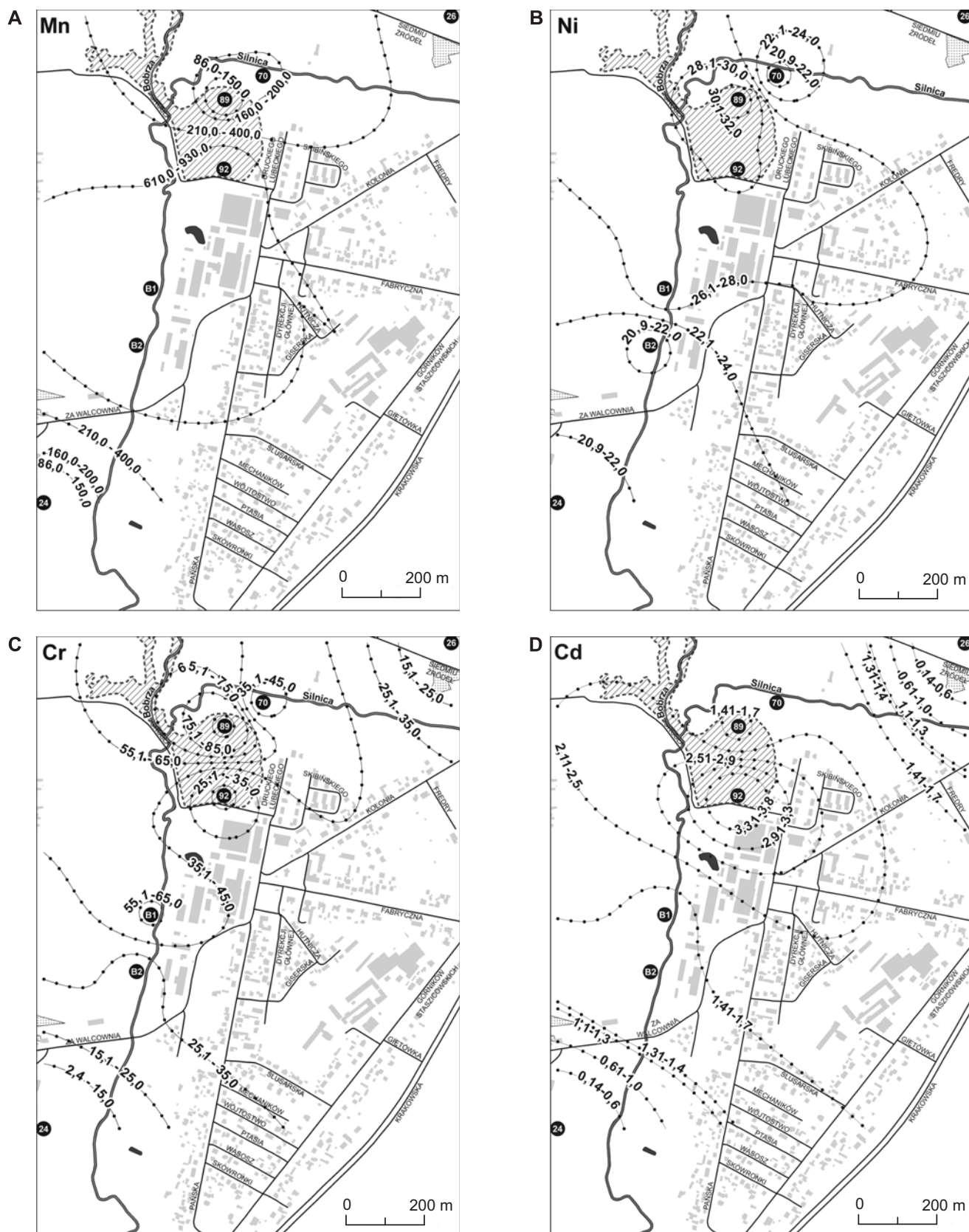
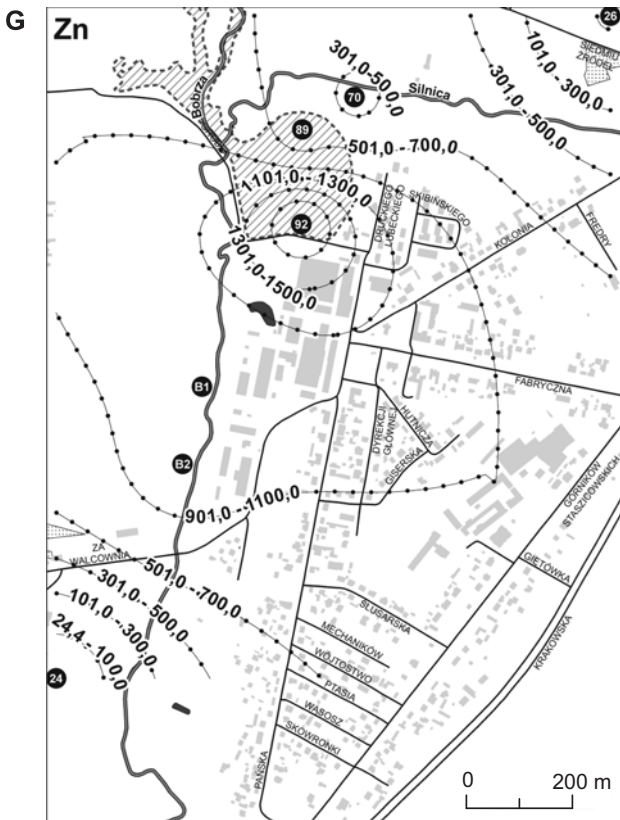
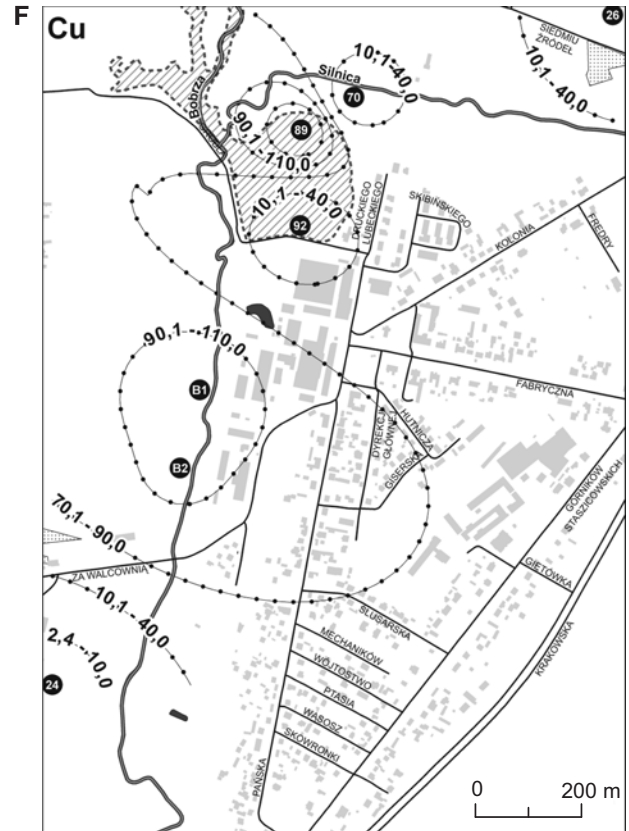
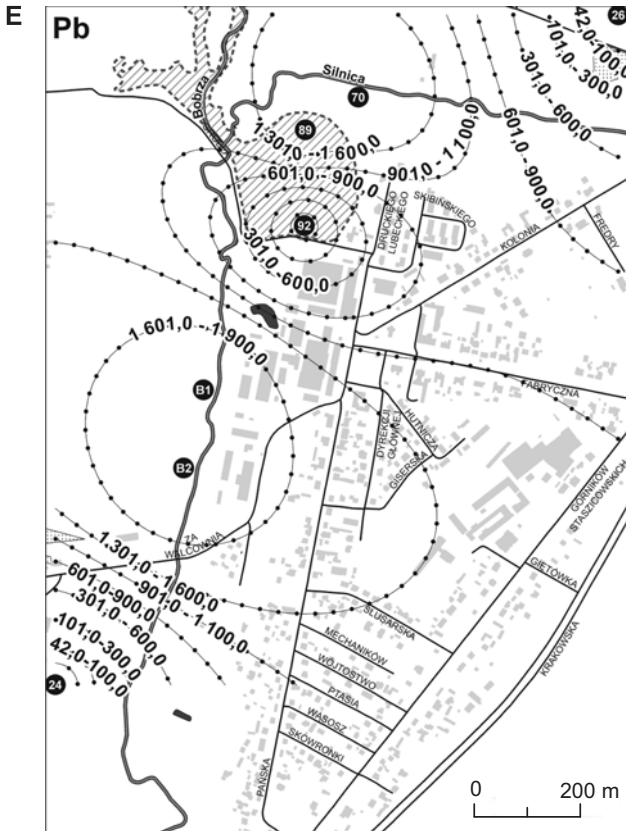


Fig. 7. Izolinie zróżnicowania zawartości badanych pierwiastków w rejonie Stawu Białogońskiego Objasnienia jak na figurze 4

Distribution of the elements examined in the study area (in mg/kg D.M):

For explanations see Figure 4



(w mg/kg suchej masy): A – Mn, B – Ni, C – Cr, D – Cd, E – Pb, F – Cu, G – Zn

A – Mn, B – Ni, C – Cr, D – Cd, E – Pb, F – Cu, G – Zn

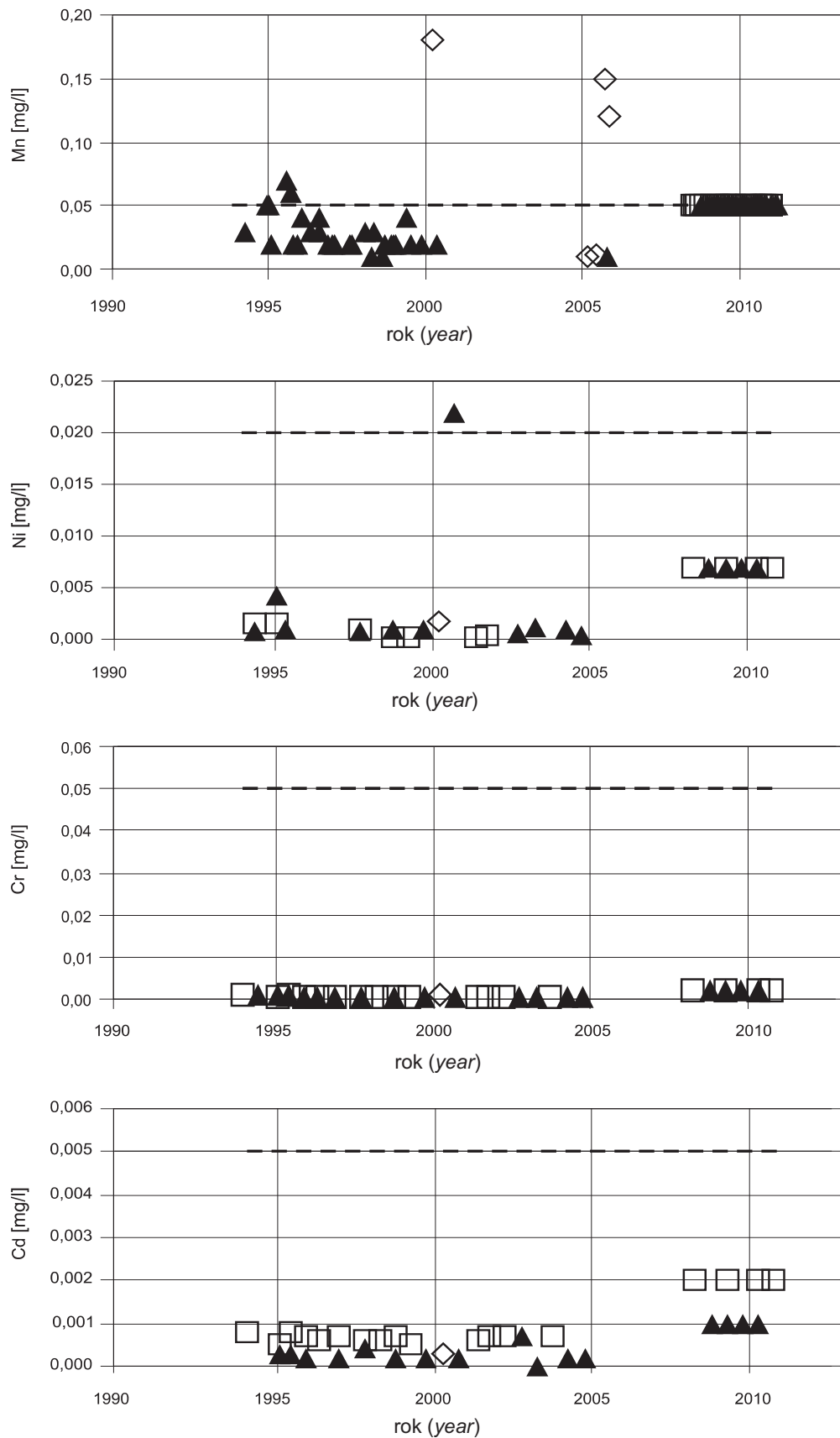
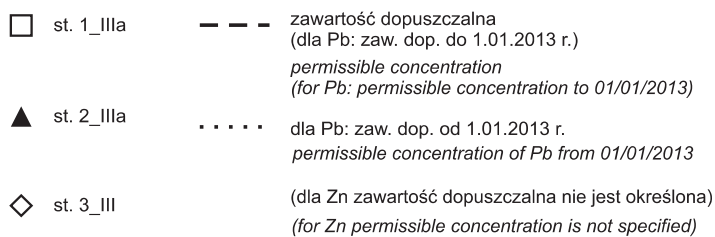
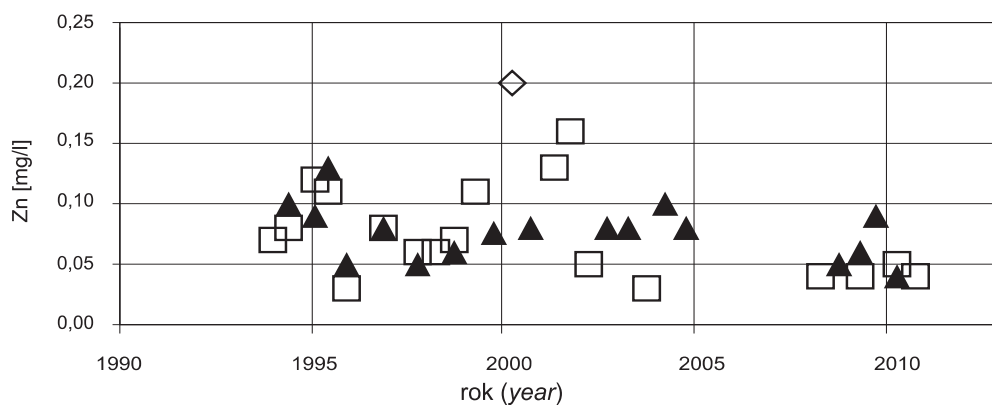
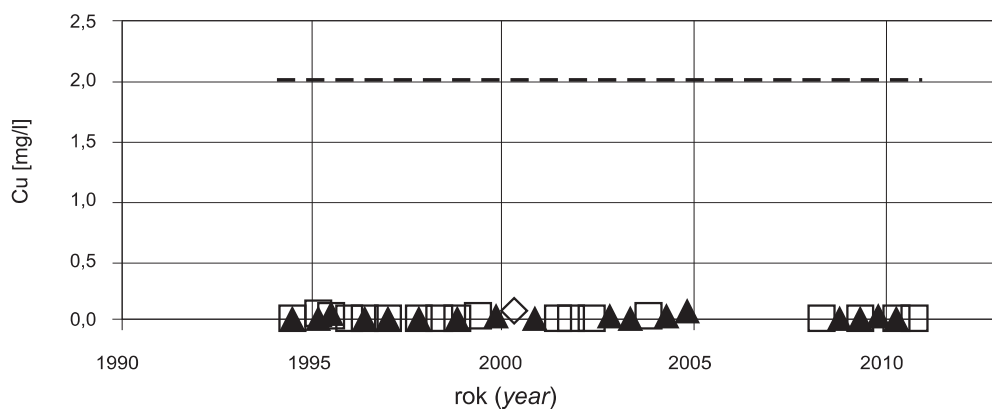
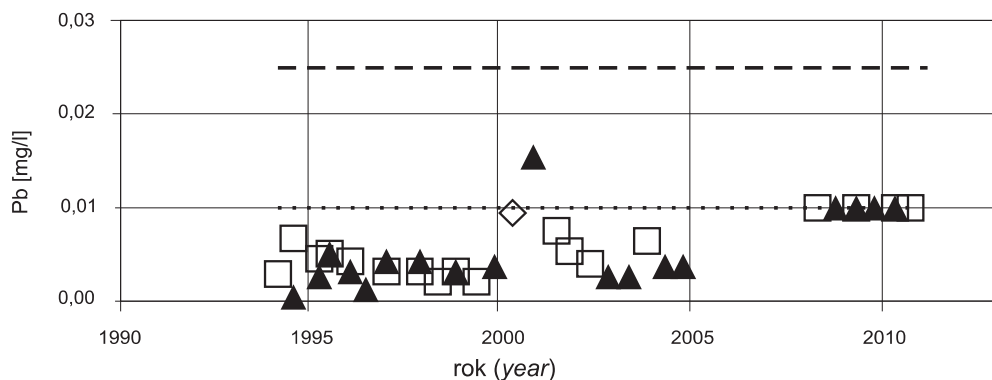


Fig. 8. Zawartość Mn, Ni, Cr, Cd, Pb, Cu i Zn
The concentrations of Mn, Ni, Cr, Cd, Pb, Cu and Zn



w wodzie ze studni ujęcia nr III Kielce-Białogon

in water samples from the "Kielce-Białogon" intake, well No. III

Zawartości Cr, Cu i Cd w glebach nie przekraczają wartości dopuszczalnych (Rozporządzenie, 2002), ale są znacznie wyższe od tła geochemicznego gruntów, kształtującego się dla Cr i Cu na poziomie 8–15 mg/kg, a dla Cd – na poziomie 0,5 mg/kg. Najwyższa zawartość Cr wystąpiła w próbce 89 i wynosiła 100,3 mg/kg, Cu – w próbce 89 i wynosiła 134,0 mg/kg, a Cd – w próbce nr 92 i wynosiła 3,85 mg/kg. W glebach szczególnie niebezpieczne jest podwyższone

stężenie kadmu, gdyż jest on pobierany przez rośliny bez względu na odczyn gleby. Kadm należy do aktywnych migrantów i łatwo przedostaje się do wód gruntowych i podziemnych, a w przypadku większych stężeń może stanowić duże zagrożenie toksykologiczne.

Zawartość pozostałych badanych metali, tj. Mn i Ni, nie przekracza wartości dopuszczalnych (tab. 2).

METALE CIĘŻKIE W WODZIE ZE STUDNI UJĘCIA KOMUNALNEGO KIELCE-BIAŁOGON

Zawartość metali ciężkich w wodzie ze studni ujęcia komunalnego oceniono na podstawie wyników analizy chemicznej próbek wody wykonanych w latach 1994–2010 przez Laboratorium Wodociągów Kieleckich. Na figurze 8 przedstawiono zawartość manganu, niklu, chromu, kadmu, ołowiu, miedzi i cynku w wodzie ze studni ujęcia nr III – najbliższego od terenu dawnej huty i stawu. Na wykresach zaznaczono zawartość w wodzie poszczególnych metali oraz ich zawartość dopuszczalną w wodzie do spożycia przez ludzi (dla ołowiu zaznaczono dwie takie wartości, ze względu na jej zmianę w 2013 r.). Badane metale występują w ilościach znacznie niższych od zawartości dopuszczalnych dla wody do spożycia przez ludzi, określonych w Rozporządzeniu Mini-

stra Zdrowia z dnia 6 kwietnia 2007 r. oraz Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. Wyjątek stanowi tylko naturalny w tym środowisku mangan. Jego zawartość kształtuje się w pobliżu granicy dopuszczalnej, a w latach 2000–2006 w studni 3_III nawet ją przekroczyła. Jedno badanie wody ze studni 2_IIIa wykazało również przekroczoną zawartość dopuszczalną niklu (nieco ponad 0,020 mg/l). Skład chemiczny wody ze studni sąsiedniego ujęcia nr VI jest podobny. W niej również nie zaobserwowano przekroczenia dopuszczalnej zawartości metali, a zróżnicowanie ich stężeń w poszczególnych latach wynika prawdopodobnie ze zmiany stosowanych technik analitycznych w laboratorium Wodociągów Kieleckich Sp. z o.o.

WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynika, że obszarem najbardziej zanieczyszczonym metalami ciężkimi jest teren w pobliżu Kieleckiej Fabryki Pomp SA oraz rejon tamy – w zachodniej części Stawu Białogońskiego. Za źródło zanieczyszczenia można z dużym prawdopodobieństwem uznać żużle hutnicze, piaski poformierskie i odpady pogalwaniczne pochodzące z dawnej Huty Aleksandra i późniejszej Kieleckiej Fabryki Pomp oraz namuły Stawu Białogońskiego naniesione przez wody Silnicy, m.in. z aglomeracji kieleckiej. Staw uległ osuszeniu w 1993 r., lecz zdeponowane w jego namulach metale ciężkie utrzymują się na podobnym, wysokim poziomie. Ich biodostępność zmniejszają stosunkowo wysokie wartości pH gleby oraz znaczny udział materii organicznej i minerałów ilastych. Metale ciężkie charakteryzują się bardzo długim czasem przebywania w środowisku. Raz wprowadzone, już w nim zostają, co może powodować ich bioakumulację i włączanie w obieg biologiczny. Uwarunkowana procesami sorpcji wymiennej rozpuszczalność ich związków jest na ogół niewielka.

Analiza warunków sprzyjających migracji i faktyczna zawartość metali w wodach podziemnych wskazują, że trwające kilkaset lat zanieczyszczenie gruntów w rejonie dawnej huty oraz zanieczyszczenie infiltrujących wód rzecznych i stawu nie wpłynęły na jakość wód podziemnych ujęcia

Kielce-Białogon. Po osuszeniu Stawu Białogońskiego w 1993 r. także nie stwierdzono żadnych tendencji zmian zawartości metali w wodzie ze studni ujęcia. Udokumentowany wieloletnimi badaniami poziom ich zawartości w wodzie podziemnej nie odbiega od tła hydrochemicznego w regionie. Przyczyny tego stanu należy upatrywać w słabo kwaśnym, obojętnym i słabo zasadowym odczynie tych wód (pH w granicach 5–8), niepozwalającym na wymywanie metali z zanieczyszczonych gruntów na powierzchni terenu i ich dalszą migrację z wodami podziemnymi. Dodatkowym czynnikiem jest niewielka ilość dopływających do studni ujęcia infiltrujących zanieczyszczonych wód rzecznych i wód opadowych na badanym terenie (<10%), w stosunku do ogólnej ilości wody dopływającej również z innych kierunków zasilania.

Na osuszonych namulach stawu tworzy się gleba, która nie może być wykorzystana w celach rolniczych ze względu na skumulowanie wielu zanieczyszczeń, kilkakrotnie przekraczających dopuszczalne normy. W świetle przeprowadzonych badań, ochrona ujęcia komunalnego Kielce-Białogon nie wymaga jednak bezwzględnego wybrania zanieczyszczonych namulów z czaszy stawu. Przeprowadzone badania potwierdzają utrzymujący się do chwili obecnej stan względnej równowagi geochemicznej i stabilności badanych

metali, zakumulowanych w namulach stawu. Należy mieć nadzieję, że stan ten będzie się utrzymywał nadal. Ze względu na ochronę ujęcia komunalnego Kielce-Białogon jest jed-

nak wymagane dalsze prowadzenie na tym terenie monitoringu jakości wód podziemnych, powierzchniowych oraz gleb.

LITERATURA

- BEZAK-MAZUR E., 1996 — Badania aluwii rzeki Silnicy. Przedsiębiorstwo Gospodarczo-Usługowe HAWEX Sp. z o.o. Arch. Wydziału Środowiska i Usług Komunalnych Urzędu Miasta Kielce.
- BEZAK-MAZUR E., SZLAGOWSKI A., 1996 — Określenie możliwości likwidacji lub zminimalizowania zagrożenia migracji jonów metali ciężkich do wód wglębnych oraz propozycja sposobów utylizacji namulów dennych Stawu Białogońskiego. Przedsiębiorstwo Gospodarczo-Usługowe HAWEX Sp. z o.o. Arch. Wydziału Środowiska i Usług Komunalnych Urzędu Miasta Kielce.
- BIASIOLI M., BARBERIS R., AJMONE-MARSAN F., 2006 — The influence of large city on some soil properties and metal content. *Sci. Total Environ.*, **356**: 154–164.
- BIERNAT T., CIUPA T., 1998 — Przepływy charakterystyczne i prawdopodobne rzeki Bobrzy i Silnicy w profilach na wysokości Stawu Białogońskiego. Kieleckie Tow. Nauk. Arch., Kielce.
- BOJAKOWSKA I., GLIWICZ T., 2003 — Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2000–2002. Bibl. Monitoringu Środowiska, Warszawa.
- BURCHARD J., 1978 — Obieg wody w dorzeczu Bobrzy. *Acta Geogr. Lodz.*, **40**.
- CHLOPECKA A., BACON J.R., WILSON M.J., KAY J., 1996 — Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from Southwest Poland. *J. Envir. Qualit.*, **25**, 1: 69–79.
- CZARNOWSKA K., GWOREK B., 1991 — Stan zanieczyszczenia cynkiem, ołowiem i miedzią gleb Warszawy. *Rocz. Glebozn.*, **42**, 1: 49–56.
- DĄBKOWSKA-NASKRĘT H., RÓŻAŃSKI S., 2001 — Accumulation of heavy metals and physico-chemical properties of urban soils from Bydgoszcz agglomeration. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, **9**, 11: 1313–1318.
- GRZEBISZ W., CIEŚLA L., KOMISAREK J., POTARZYCKI J., 2002 — Geochemical assessment of heavy metals pollution of urban soils. *Pol. J. Envir. Stud.*, **11**, 5: 493–499.
- GULDON R., STĘPKOWSKI L., 1979 — Opis geograficzno-historyczny i statystyczno-techniczny Zakładów Rządowogórnich w Oddziale Białogon (do 1882 roku). WSP, Kielce.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1999 — Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa.
- KARCZEWSKA A., 2002 — Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi – formy i rozpuszczalność. *Zesz. Nauk. Akad. Rolniczej we Wrocławiu*, **432**.
- KELLY J., THORNTON I., SIMPSON P.R., 1996 — Urban geochemistry: a study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and nonindustrial areas of Britain. *Applied Geochemistry*, **11**, 1: 1301–1308.
- KUPCZYK E., BIERNAT T., CIUPA T., PRAŻAK J., LENARTOWICZ L., 1994 — Ocena możliwości zagospodarowania Stawu Białogońskiego w świetle prowadzonych badań hydrogeologicznych, hydrochemicznych i hydrologicznych. Instytut Geografii WSP w Kielcach, PIG Oddz. Świętokrzyski w Kielcach. Arch. Wydziału Środowiska i Usług Komunalnych Urzędu Miasta Kielce.
- LIS J., PASIECZNA A., 1995 — Geochemical atlas of Poland. Atlas geochemiczny Polski 1:2 500 000. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- MASZOŃSKA D., 1998 — Dokumentacja geologiczna określająca warunki hydrogeologiczne w rejonie Stawu Białogońskiego. EXBUD Hydrogeotechnika Sp. z o.o. Arch. Wydziału Środowiska i Usług Komunalnych Urzędu Miasta Kielce.
- MASZOŃSKI E., 1980 — Zmiany reżimu wód podziemnych w rejonach intensywnej eksploatacji: a) w rejonie Zagnańska, b) w Dolinie Białogońskiej, c) w Białym Zagłębiu. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB. Oddz. Święt. Kielce*.
- OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI S., SZCZUBIAŁKA Z., 1991 — Metody analiz i oceny właściwości gleb i roślin – katalog. IOŚ, Warszawa.
- PASIECZNA A., 2012 — Geochemiczny zapis skażenia środowiska w rejonie historycznej eksploatacji rud Zn-Pb w okolicach Nowej Góry k. Krzeszowic. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **448**, 2: 381–392.
- PASIECZNA A., MAŁECKA J., LIPNICKA T., 2003 — Atlas zanieczyszczeń gleb miejskich w Polsce. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- PAZDUR J., 1957 — Zakłady Metalowe w Białogonie. Ossolineum, Wrocław.
- PODGÓRSKI Ł., 2004 — Sukcesja roślin na osadach przemysłowych Stawu Białogońskiego [pr. magister.]. Akademia Rolnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Środowiska i Geodezji, Katedra Ekologicznych Podstaw Inżynierii Środowiska. Arch. Wydziału Środowiska i Usług Komunalnych Urzędu Miasta Kielce.
- PRAŻAK J., SZCZEPAŃSKI A., HAŁADUS A., 1994 — Wpływ intensywnej eksploatacji wód podziemnych na wzrost zagrożenia ich jakości (S część GZWP 417 Kielce). *W: Metodyczne podstawy ochrony wód podziemnych* (red. A.S. Kleczkowski). AGH WGiOŚ, ZHiGI, Kraków.
- PRAŻAK J., 1994a — Wpływ intensywnej eksploatacji wód podziemnych na stopień ich potencjalnego zagrożenia w południowym skrzydle synkliny kieleckiej [pr. doktor.]. Biblioteka Główna AGH, Kraków.
- PRAŻAK J., 1994b — Dokumentacja hydrogeologiczna RE Kielce. Państw. Inst. Geol. Oddz. Świętokrzyski w Kielcach. Arch. Wydziału Środowiska i Usług Komunalnych Urzędu Miasta Kielce.
- QIAO L., HO G., 1996 — The effect of clay amendment on speciation of heavy metals in sewage sludge. *Wat. Sci. Tech.*, **34**, 7/8: 413–420.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Dz.U. Nr 165, poz. 1359.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. 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. Nr 72, poz. 466.

- RUSEK Z., MICHNO M., ŚMIECH S., 1999 — Koncepcja odbudowy Stawu Białogońskiego. Z.R. „PERFEKT”. Arch. Wydziału Środowiska i Usług Komunalnych Urzędu Miasta Kielce.
- RYBKA A., KOŚCIELNIAK S., 1992 — System ochrony wód podziemnych ujęcia komunalnego Kielc w Białogonie. Sprawozdanie nr 1 i 2 z prac sozologicznych w zakresie rozpoznania czystości gruntu i wód podziemnych w rejonie obiektów stwarzających potencjalne zagrożenie dla jakości wód podziemnych. Przedsiębiorstwo Geologiczne w Kielcach. Arch. Wydziału Środowiska i Usług Komunalnych Urzędu Miasta Kielce.
- STANEK C., 1997 — Projekt prac geologicznych dla szczegółowego rozpoznania warunków hydrogeologicznych oraz określenia minimalizacji zagrożenia przenikania zanieczyszczeń do ujęć komunalnych z byłego Stawu Białogońskiego. PETROPROJEKT s.c. Jacek Skóra Ślizowski i s-ka. Arch. Wydziału Środowiska i Usług Komunalnych Urzędu Miasta Kielce.
- ŚWIERCZ A., 2005 — Analiza procesów glebowych i przekształceń roślinnych w zakwaszonych siedliskach leśnych regionu świętokrzyskiego. Komitet „Człowiek i Środowisko” przy Prezydium PAN. *Zesz. Nauk. PAN*, **39**: 1–215.
- ŚWIERCZ A. (red.), 2010 — Dziedzictwo kulturowe. *W*: Monografia Chęcińsko-Kieleckiego Parku Krajobrazowego: 319–343. Wyd. UJK, KTN, Kielce.
- ŻAK C., 1981 — Aneks do opracowania „Zmiany reżimu wód podziemnych w rejonach Białogonu, Zagnańska i Białego Zagłębia”. Inst. Geol., Oddz. Świętokrzyski, Kielce.

SUMMARY

The study area is located in the protection zone of the municipal water intake for the Kielce city, in an industrial district. In this area, there is a large accumulation of heavy metals in silt of the so-called “Białogon Pond”, having been deposited there for 200 years. The present studies were undertaken in order to evaluate whether and to what extent the deposition of these pollutants can pose a threat to the municipal water intake and whether the drainage of this pond and cracks formed in this process contributed to an increase in heavy metal migration. The studies consisted in soil analysis comprising a dozen or so soil characteristics. The results were compared with chemical composition of water from deep wells of the municipal water intake. The studies demonstrated the greatest pollution in the terrain adjacent to the Kielce Pump Factory and in the area of the dam in the western part of the pond. The pollution (metallurgical slag, post-moulding sand and galvanization wastes) originated from the Alexander Smelter, the Kielce Pump Factory and from material carried by the Silnica River from the Kielce

agglomeration. Pollutants deposited in the past have persisted at a similar high level. Their bioavailability has been decreased by relatively high pH values and a considerable contribution of organic matter and clay minerals. No tendencies towards changes were also seen after drainage of the “Białogon Pond” in 1993, and the level of pollutants in groundwater did not diverge from the hydrochemical background in this region. It resulted from a weakly acidic and weakly basic pH (ranging from 5 to 8) which did not allow for metal leaching from polluted soils and their migration in the groundwater. However, this state of relative equilibrium can be prone to changes. Soil that developed on slit in the drained pond cannot be used for farming because the accumulation of many pollutants can several times exceed the allowable standards. Hence, although protection of the Kielce-Białogon municipal water intake does not require a complete removal of the polluted silt, nevertheless, reclamation of this terrain is imperative.