

ZANIECZYSZCZENIE CHROMEM WÓD PODZIEMNYCH W REJONIE CZĘSTOCHOWY

GROUNDWATER POLLUTION WITH CHROMIUM NEAR CZĘSTOCHOWA

ROBERT ZDECHLIK¹, GRZEGORZ NIKIEL², MONIKA JAROS³

Abstrakt. Chrom jest pierwiastkiem o szerokim zastosowaniu w przemyśle chemicznym i metalurgicznym, co stanowi główną przyczynę jego wprowadzania do środowiska w ściekach i wyciekach. Przykładem rejonu zanieczyszczonego związkami chromu są okolice Częstochowy. Szersze badania podjęto tu w latach 90. XX wieku z powodu zanieczyszczenia wód GZWP nr 326N, rozległego i zasobnego zbiornika szczelinowo-krasowego, występującego w utworach węglanowych jury górnej, stanowiącego główny poziom wodonośny oraz podstawę zaopatrzenia w wodę. Postawiono trzy koncepcje rozprzestrzeniania się zanieczyszczenia: (1) poziomy przepływ strumienia z dominacją procesów dyspersji, (2) głęboki poziomy przepływ strumienia z ascenzyjnym ruchem wód do współczesnego poziomu drenażu, (3) migracja zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych. Wyniki opróbowania wód podziemnych przeprowadzonego w 2011 r. wykazały, że w porównaniu z 1995 r. zanieczyszczenie chromem uległo zmniejszeniu, jednak problem w dalszym ciągu istnieje, a kierunki i drogi migracji zanieczyszczeń w wodach poziomu górnojurajskiego nadal nie zostały jednoznacznie rozpoznane.

Słowa kluczowe: zanieczyszczenie chromem, GZWP 326N, jura górna, Częstochowa.

Abstract. Chromium is an element widely used in chemical and metallurgical industries that is the primary source of release of chromium compounds into the environment with industrial wastewater. An example of the region contaminated by chromium compounds is Częstochowa area. Wider research was undertaken in '90s due to water pollution in the spacious and affluent fracture-karst reservoir MGWB No. 326N, associated with the Upper Jurassic carbonate formations. This MGWB is the main aquifer and a source of water for Częstochowa. The three hypotheses of chromium pollution pathways were formulated: (1) horizontal water flow with domination of dispersion processes, (2) deep horizontal flow with ascending movement of water to the contemporary drainage level, (3) migration of pollutants in surface water. Sampling of groundwater conducted in 2011 showed that compared to 1995, chromium pollution was reduced, although up to now the problem still exists and the directions and pathways of migration of contaminated Upper Jurassic groundwater have not been yet univocally identified.

Key words: chromium pollution, MGWB No. 326N, Upper Jurassic, Częstochowa.

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: robert.zdechlik@agh.edu.pl

² Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa; stypendysta w ramach projektu „DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska” współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego; GEOBIOS Sp. z o.o., ul. Tartakowa 82, 42-202 Częstochowa; e-mail: g.nikiel@gmail.com

³ P.U. GEOCARBON Sp. z o.o., ul. Dunikowskiego 12-14, 40-127 Katowice; e-mail: monna.dz@gmail.com

WSTĘP

Chrom w środowisku naturalnym nie występuje powszechnie, lecz dzięki swoim właściwościom fizykochemicznym jest szeroko stosowany w przemyśle chemicznym i metalurgicznym. Jest on wprowadzany do środowiska naturalnego w ściekach, odpadach i gazach. Może występować na różnych stopniach utlenienia; najliczniejsze są związki chromu (III) – najtrwalsze, najbardziej rozpowszechnione i (VI) – silne utleniacze, toksyczne. W wodach podziemnych chrom występuje w ilościach śladowych (5–10 µg/l).

Chrom jest pierwiastkiem niezbędnym do prawidłowego rozwoju organizmów. Zaburzenia wynikające z jego niedoboru są rzadkie, ponieważ zapotrzebowanie na ten pierwiastek jest niewielkie (dla człowieka 13–56 µg/dobę). Chrom przyjmowany w nadmiarze stanowi zagrożenie dla organizmów żywych – zbyt duże dawki mogą wywołać zaburzenia układu krążenia i oddechowego, alergię, choroby skóry oraz zmiany nowotworowe (Macioszczyk, Dobrzyński, 2007). Nadmierne

ilości chromu (III) mogą się kumulować w organizmie, przejawiając własności mutagenne. Znacznie bardziej toksyczne są związki chromu (VI), wykazujące właściwości alergiczne i rakotwórcze. Najwyższe dopuszczalne stężenie chromu ogólnego w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi wynosi 0,05 mg/l (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 20 kwietnia 2010 r., DzU Nr 72, poz. 466).

Podwyższone stężenia chromu w wodach podziemnych są stwierdzane od blisko pół wieku w rejonie Częstochowy. Szerzej problemem zainteresowano się w latach 90. XX wieku, gdy zostały zanieczyszczone wody Głównego Zbiornika Wód Podziemnych nr 326, stanowiącego podstawę zaopatrzenia w wodę. Dotychczas prowadzone badania pozwoliły na wskazanie obszarów, gdzie występują zanieczyszczone chromem wody podziemne, jak również na sformułowanie trzech koncepcji pojawiania się chromu w wodach w znacznym oddaleniu od znanych ognisk zanieczyszczeń.

OBSZAR BADAŃ

Badaniami objęto zróżnicowaną morfologicznie północną część województwa śląskiego i południową – łódzkiego (Częstochowa i tereny na północ od niej). Hydrologicznie rozpatrywany rejon przynależy do zlewni Warty (fig. 1), natomiast geologicznie jest położony w północno-zachodniej części monokliny śląsko-krakowskiej. W budowie geologicznej wydzielić można dwa piętra strukturalne: alpejskie i neogeńsko-czwartorzędowe. Występują tu węglanowe i ilaste utwory triasu, piaskowcowe oraz węglanowe utwory jury (kompleks dominujący) i kredy (podrzędnie), a także neogenu (lokalnie) i czwartorzędu.

Rejon badań znajduje się w obrębie GZWP nr 326N, rozległego i zasobnego zbiornika szczelinowo-krasowego, stanowiącego podstawowy poziom wodonośny związany z utworami węglanowymi jury górnej, o zwierciadle na ogół swobodnym (w rejonach wychodni utworów jury), lokalnie napiętym (w rejonach występowania słabo przepuszczalnych osadów czwartorzędu). Jest on zasilany bezpośrednio na wychodniach, a częściowo również poprzez infiltrację przez dobrze przepuszczalne osady czwartorzędu (fig. 2). Podstawę drenażu stanowi lokalna sieć rzeczna z dominującą rolą Warty, a odpływ wód podziemnych odbywa się w kierunku północnym i północno-zachodnim. Parametry hydrogeologiczne górnourajskiego poziomu wodonośnego są zróżnicowane, wartości współczynnika filtracji wynoszą od $1,1 \cdot 10^{-6}$ do $1,6 \cdot 10^{-3}$ m/s (średnio $1,79 \cdot 10^{-4}$ m/s), a wydatki jednostkowe studni mieszczą się w przedziale 0,08–458 m³/(h·m) (Dziuk, 1989; Hermański, 1996).

Kredowe piętro wodonośne występuje we wschodniej części i odgrywa znaczącą rolę w regionalnym przepływie

wód podziemnych, którego podstawę drenażu stanowią Pili-ca i Warta. Zasilanie następuje przez infiltrację wód opadowych. Górny poziom wód kredowych występuje w marglistych i marglisto-wapiennych utworach mastrychtu-turonu. Drugi poziom wód występuje w obrębie piaskowców i piasków cenomanu-albu. Z uwagi na występowanie wód pod dużym ciśnieniem, miejscami dochodzi do samowypływów (Nikiel, 1995).

W obrębie piętra czwartorzędowego wyróżnia się do trzech poziomów wodonośnych, zbudowanych z piaszczystych i piaszczysto-żwirowych osadów rzecznych i rzeczno-lodowcowych plejstocenu, w mniejszym stopniu holocenu, porozielenych warstwami słabo przepuszczalnych osadów. Miąższość utworów wodonośnych jest zmienna, w granicach od kilku do kilkudziesięciu metrów. Infiltracja jest utrudniona – utwory o różnym stopniu przepuszczalności charakteryzują się dużą zmiennością przestrzennego występowania, co powoduje zróżnicowanie powiązań hydraulicznych wód czwartorzędowych i jurajskich. Ogólnie więź jest silna, a zwierciadła wód poziomów czwartorzędowego i jurajskiego stabilizują się na zbliżonym poziomie (Hermańska-Nikiel, 1995). Swobodne zwierciadło wód podziemnych jest związane ściśle ze stanem wody w rzekach, stanowiących podstawę drenażu.

Wody piętra czwartorzędowego charakteryzują się znacznym zróżnicowaniem składu fizykochemicznego ze względu na płytkie zaleganie i w związku z tym większą podatność na zanieczyszczenia. W poziomie górnourajskim najczęstszymi typami hydrogeochemicznymi wód (wg klasyfikacji Altowskiego-Szwieca) są HCO₃-Ca lub HCO₃-Ca-Mg, zaliczane do wód słodkich o mineralizacji 200–500 mg/dm³.

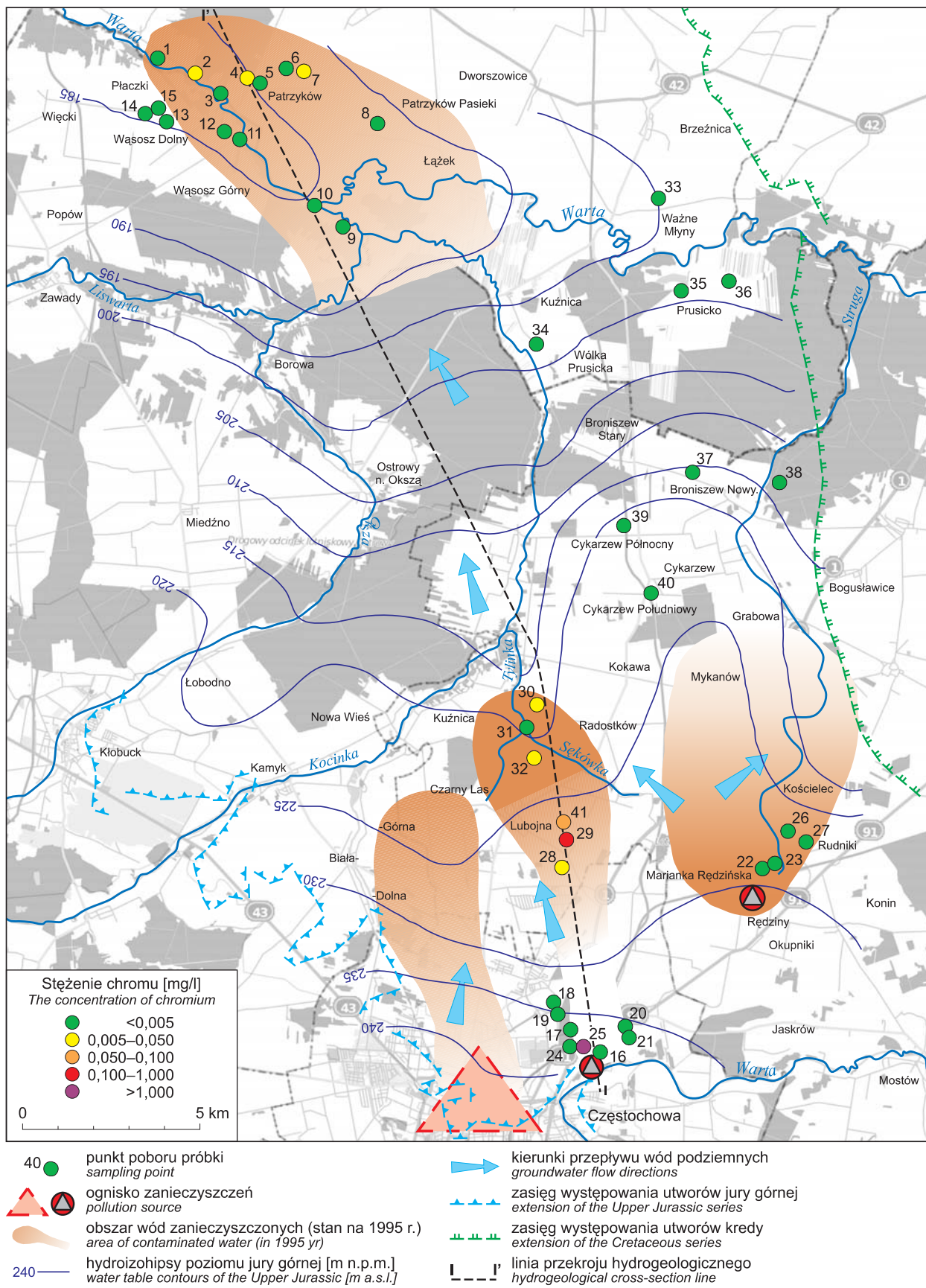


Fig. 1. Lokalizacja obszaru badań

Location of the study area

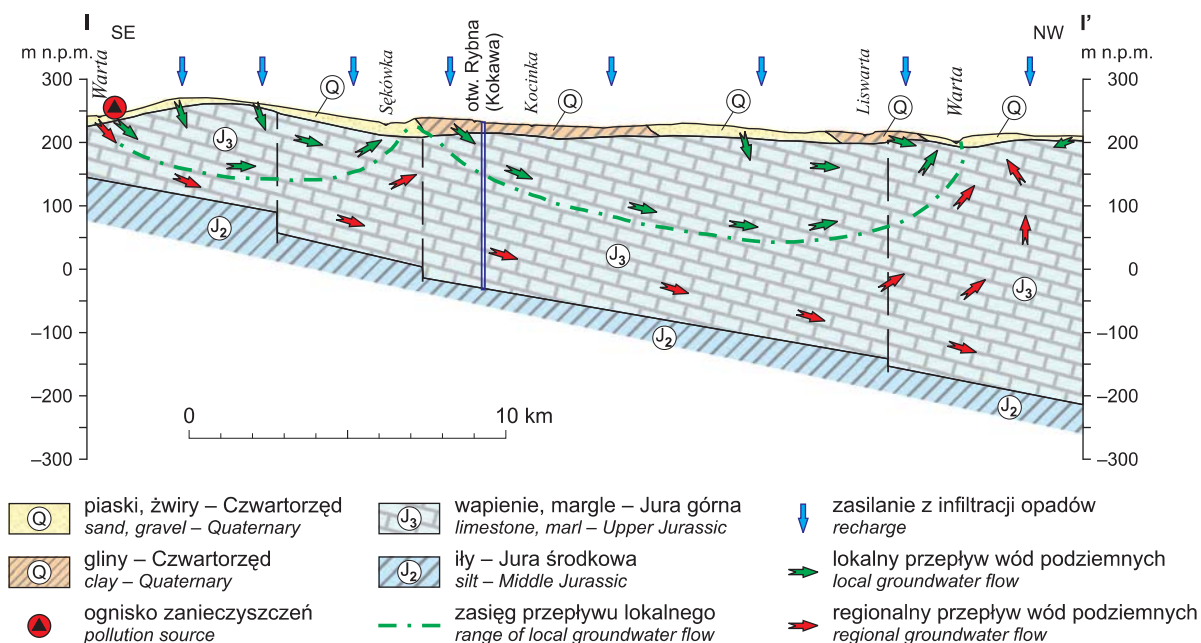


Fig. 2. Schematyczny przekrój hydrogeologiczny

Schematic hydrogeological cross-section

CHARAKTERYSTYKA PROBLEMU

Pod koniec lat 60. ubiegłego wieku w próbkach wody pobranych ze studzien (ujmujących wody poziomu górno-jurajskiego) zlokalizowanych na terenie Zakładów Chemicznych w Rudnikach stwierdzono stężenia chromu w granicach od 0,08 do 36,0 mg/l. W latach 70. XX wieku w próbkach wody pobranych z otworu zlokalizowanego w pobliżu wymienionych zakładów stwierdzono stężenie chromu 0,12–0,13 mg/dm³. W opracowaniach z lat 60. ubiegłego wieku również opisywano występowanie związków chromu w wodach podziemnych w Kościelisku (0,24–0,36 mg/l), Marianie Rzędzińskiej (0,13–0,15 mg/l), Lubojence (0,01 mg/l) oraz we Florkowie (0,08 mg/l) (Hermańska-Nikiel, 1995). Pierwotnie zanieczyszczenie wód podziemnych związkami chromu wiązano wyłącznie z obszarem Częstochowy i ujęciami położonymi w bezpośrednim sąsiedztwie na północ (do 10 km). Prowadzone na początku lat 70. XX wieku metodyczne badania zanieczyszczenia wód podziemnych w rejonie ujęć dla Częstochowy pozwoliły na wyznaczenie dwóch obszarów zanieczyszczonych chromem: zamkniętego, o powierzchni 0,8 km², w dzielnicy Częstochowy Aniołów, oraz otwartego – na północ od miejscowości Rudniki, o powierzchni około 7 km². Występowanie chromu w wodach jest związane z wieloletnim funkcjonowaniem Zakładów Chemicznych w Częstochowie-Aniołowie (w latach 1927–1967) oraz Zakładów Chemicznych w Rudnikach (w latach 1937–1975). Odpady poprodukcyjne z pierwszego z nich gromadzono na składowisku zlokalizowanym w obrębie zakładu, które w późniejszych latach zostało częściowo

rozplątowane. Skutkiem ubocznym produkcji było również odprowadzanie ścieków zawierających chrom do starorzecza Warty i dalej do rzeki. Szacuje się, że w ciągu 40 lat działalności zakładu do Warty odprowadzono około 35 ton chromu (Łukaczyński i in., 1999).

Odpady pochodzące z zakładów w Rudnikach gromadzono na składowisku w wyrobisku po eksploatacji wapieni. Po likwidacji składowiska w latach 80. XX wieku przeprowadzono jego rekultywację, tworząc bezodpływową nieckę, w dnie której ulokowano odpady ze składowiska. Z uwagi na infiltrację wód opadowych przez odpady zawierające związki chromu, nie można wykluczyć ich dalszej migracji do warstwy wodonośnej.

W 1989 r. stwierdzono występowanie chromu w wodach podziemnych w rejonie wsi Patrzyków i Wąsosz, 30 km na północ od Częstochowy. Ponieważ między tym rejonem a Częstochową nie stwierdzono związków chromu, a teren jest mało zurbanizowany i pozbawiony potencjalnych ognisk zanieczyszczeń, pojawił się problem identyfikacji pochodzenia zanieczyszczeń w wodach.

W latach 90. ubiegłego wieku wskazano 4 rejon występowania wód zanieczyszczonych chromem: Patrzyków, Rudniki – Mykanów, Aniołów – Radostków oraz zachodnią część Częstochowy (fig. 1). Badania prowadzone do końca lat 90. XX wieku pozwoliły na sformułowanie trzech koncepcji pojawienia się wód zanieczyszczonych chromem w rejonie wsi Wąsosz i Patrzyków, w znacznej odległości od znanych ognisk zanieczyszczeń:

- transport zanieczyszczeń jest związany z poziomym przepływem strumienia wód podziemnych, z dominującą rolą procesów dyspersji (Hermańska-Nikiel, 1995);
- głęboki przepływ zanieczyszczonych wód podziemnych w kierunku NE, z ascenzyjnym ruchem wód w strefach dyslokacji (Hermańska-Nikiel, 1995);
- migracja zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych (Łukaczyński i in., 1999).

Pierwsza koncepcja zakłada migrację zanieczyszczeń w ramach poziomego przepływu wód podziemnych, przypisując dominującą rolę procesom dyspersji. Za przyjęciem tej koncepcji przemawia, że nie stwierdzono zanieczyszczenia wód chromem w odległości powyżej 10 km od ognisk zanieczyszczeń (fig. 1).

Druga z koncepcji przyjmuje strefowe przemieszczanie się wód zanieczyszczonych chromem w głębszych strukturach wodonośnych, w obrębie utworów jury, w kierunku NW. W okolicy wsi Wąsosz i Patrzyków powyżej ujścia Liswarty do Warty występuje pionowy ruch wód o charakterze ascenzyjnym, powodowany współczesną podstawą drenażu, jaką stanowi Warta i studnie eksploatacyjne. Za tą koncepcją przemawia brak występowania chromu w płytkich studniach ujmujących wody poziomu górnourajskiego w strefie 10–25 km od ognisk zanieczyszczeń oraz pojawienie się śladowych ilości chromu w wodach pobranych z otworu Rybna w części przyspągowej utworów jury górnej (Hermański, 1992) i w rejonie wsi Patrzyków.

Ostatnia z koncepcji zakłada, że źródłem zanieczyszczenia jest Warta, zasilająca górnourajski poziom wodonośny w okresie wysokich stanów. Zanieczyszczenie związkami chromu w wodach pobranych ze studni jest odbiciem stanu zanieczyszczenia rzeki sprzed kilkunastu–kilkudziesięciu lat, gdy do Warty zrzucano, zawierające chrom ścieki z zakładów przemysłowych w Częstochowie, Zawierciu, Myszkowie i Radomsku. Za przyjęciem tej koncepcji przemawia duża zmienność stężeń chromu w próbkach z różnych lokalizacji.

W ramach wstępnego rozpoznania aktualnego stanu zanieczyszczenia chromem wód podziemnych GZWP 326N, w 2011 r. przeprowadzono ponowne badania po 13-letniej przerwie. Dokonano opróbowania wód podziemnych w 41 punktach ujmujących wody poziomu górnourajskiego lub piętra czwartorzędowego (fig. 1), których lokalizacja pokrywała

się lub była zbliżona do lokalizacji punktów opróbowanych w latach 90. XX wieku (Dziura, 2012). W pobranych próbkach w terenie oznaczano wskaźniki fizykochemiczne nietrwałe, a następnie w stacjonarnym laboratorium hydrogeochemicznym przeprowadzono metodą spektrometryczną (ICP-MS) oznaczenia stężeń jonów, m.in. chromu. W 3 przypadkach stwierdzono przekroczenie zawartości dopuszczalnych określonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 20 kwietnia 2010 r. (DzU Nr 72, poz. 466).

Porównanie wyników oznaczeń jonów chromu w wodach podziemnych z 2011 r. i z początku lat 90. XX wieku wykazuje spadek zanieczyszczenia. Sytuacja uległa poprawie na północy badanego obszaru, w rejonie Patrzykowa i Wąsosza. Znaczącą poprawę odnotowano w rejonie Rudnik, które w przeszłości stanowiły jedno z głównych ognisk zanieczyszczeń wód podziemnych związkami chromu. We wcześniejszych wynikach badań notowano wysokie stężenia chromu w piezometrach w rejonie składowiska odpadów, natomiast w najnowszych badaniach wód pobranych ze studni (brak dostępu do piezometrów) nie stwierdzono podwyższonych stężeń. Można przypuszczać, że składowisko odpadów poprodukcyjnych w Rudnikach zostało częściowo zabezpieczone i ilość ługowanych zanieczyszczeń jest zdecydowanie mniejsza.

Znaczną poprawę stwierdzono również w wodach pobranych z okolic Florkowa i Radostkowa, mimo przekroczenia wartości dopuszczalnych określonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 20 kwietnia 2010 r. (DzU Nr 72, poz. 466). W 1995 r. najwyższe stężenie chromu wynosiło $0,4 \text{ mg/dm}^3$, w roku 2011 tylko w jednej studni stwierdzono stężenie chromu na poziomie około $0,38 \text{ mg/dm}^3$.

Badania wykonane w 1995 r., zwłaszcza numeryczne obliczenia symulacyjne migracji jonów chromu (Nikiel, 1995), wskazały dwie strugi zanieczyszczonych wód: centralną (związaną z ogniskiem zanieczyszczeń w zakładach Nitron-Erg) oraz wschodnią (związaną ze składowiskiem w Rudnikach). Określono, że czas samooczyszczania warstwy wodonośnej w skomplikowanym ośrodku szczelinowo-krasowym wynosi około 40–50 lat. Badania z 2011 r. pozwalają przypuszczać, że w dalszym ciągu pozostaje aktywna struga centralna – podwyższone stężenia Cr stwierdzono w próbkach pobranych z punktów zlokalizowanych na terenie miejscowości Florków ($0,038\text{--}0,051 \text{ mg/dm}^3$).

PODSUMOWANIE

Wyniki badań prowadzonych w 2011 r. dowodzą, że pomimo mniejszych stężeń chromu w wodach podziemnych w odniesieniu do wcześniejszych badań, problem nadal występuje, a kierunków i dróg migracji zanieczyszczeń w wodach ośrodka szczelinowo-krasowego dotąd jednoznacznie nie rozpoznano. Obecnie są prowadzone badania mające na celu dokładniejsze rozpoznanie aktualnego zasięgu zanieczyszczeń wód związkami chromu. W dalszej perspektywie jest planowane wykorzystanie wód zanieczyszczonych chro-

mem jako znacznika pozwalającego na wyznaczenie kierunków przepływu wód podziemnych w ośrodku szczelinowo-krasowym oraz uwiarygodnienie jednej z koncepcji przepływu zanieczyszczonych wód w obrębie GZWP 326N.

Praca powstała m.in. w ramach realizacji badań statutowych Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH (nr umowy AGH 11.11.140.026) oraz 7 PR UE – Genesis (projekt nr 226536, umowa AGH nr 27.27.140.7015).

LITERATURA

- DZIUK A.M., 1989 — Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów wód podziemnych zbiornika jury górnej na N od Częstochowy. Przedsiębiorstwo Geologiczne w Katowicach Oddział w Częstochowie. Arch. Geol. Urz. Marsz., Katowice.
- DZIURA M., 2012 — Zanieczyszczenie środowiska wodno-gruntowego w rejonie Częstochowy związkami chromu. [pr. magister.] Arch. Katedr. Hydrogeol. i Geol. Inż. AGH, Kraków.
- HERMAŃSKI S., 1992 — Dokumentacja ujęcia wód podziemnych z utworów jury górnej Kokawa-Rybna. GEOBIOS Sp. z o.o.
- HERMAŃSKI S., 1996 — Projekt prac geologicznych dla monitoringu wód podziemnych w wodonośnych utworach jury górnej na N od Częstochowy – Związki Cr. GEOBIOS Sp. z o.o.
- HERMAŃSKA-NIKIEL D., 1995 — Zanieczyszczenie związkami chromu wód podziemnych GZWP 326 na północ od Częstochowy. [praca magister.] AGH, Kraków.
- ŁUKACZYŃSKI I., MUSIAŁ T., KROPORNICKI Z., 1999 — Dokumentacja hydrogeologiczna określająca aktualny zasięg migracji chromu w GZWP nr 326 na północ od Częstochowy. NPG S.C. Arch. Geol. Urz. Marsz., Katowice.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D., 2007 — Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. PWN, Warszawa.
- NIKIEL G., 1995 — Modelowanie migracji zanieczyszczeń we fragmencie GZWP 326 na północ od Częstochowy. [praca magister.] Arch. Katedr. Hydrogeol. i Geol. Inż. AGH, Kraków.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. (DzU Nr 72, poz. 466).

SUMMARY

Chromium, due to its physicochemical properties, is used in the chemical and metallurgical industries on a large scale. Chromium is present in trace amounts in groundwater (about 5–10 µg/l). Chromium is an essential element for the proper development of living organisms, however its excessive uptake may cause toxic effects. High doses of chromium in the body may result in mutagenic, allergenic and carcinogenic changes.

Research was conducted near Częstochowa, in the Warta river basin. In the geological structure of this region, Triassic, Jurassic, Neogene and Quaternary formations prevail. Studied area is located within the spacious and affluent fracture-karst reservoir MGWB No. 326N, associated with the Upper Jurassic carbonate formations, which is the main aquifer. Groundwater flows to the North and North-West, to the rivers.

At the end of the 1960s, excessively high concentrations of chromium in water from wells located within the Chemical Plant in Rudniki were detected. In the 1990s, the following four areas, where groundwater was contaminated by chromium, were identified: Patrzyków, Rudniki-Mykanów, Aniołowo-Radostków and the western part of Częstochowa. A few years later, three concepts concerning occurrence of water contaminated with chromium came under consideration. Research conducted in 2011 showed that, compared to 1995 status, chromium pollution was reduced. However, despite the lower concentrations of chromium, the problem still exists and the pathways of migration of contaminated water in the fracture-karst aquifer still have not been univocally identified.