

Ocena agresywności wód podziemnych w rejonie zrehabilitowanego składowiska odpadów komunalnych w Otwocku

Dorota Porowska¹

Assessment of the groundwater aggressiveness in the vicinity of a reclaimed municipal landfill in Otwock. *Prz. Geol.*, 63: 1011–1014.

Abstract. The study was conducted in the vicinity of a reclaimed municipal landfill located in the suburbs of Otwock, about 25 km south-west of Warsaw. The aim of this study was to assess the groundwater aggressiveness on the base of measurements of the aggressive CO₂ and saturation indices (SI) with respect to carbonates (calcite, aragonite, dolomite, magnesite and siderite). Generally, the aggressive CO₂ does not occur in the leachate-contaminated groundwater, whereas in the natural (uncontaminated) groundwater, its concentration reached 49.28 mg/dm³. The leachate-contaminated groundwater was in equilibrium, or was supersaturated with respect to calcite, aragonite, dolomite and siderite, and a spontaneous precipitation of these minerals was possible. The SI values showed undersaturation with respect to the carbonate minerals and a possibility of their dissolution in the natural groundwater. Based on aggressive CO₂ concentrations and SI, it can be concluded that in the contrary to natural groundwater the leachate-contaminated groundwater is not aggressive.

Keywords: aggressive CO₂, saturation index, reclaimed municipal landfill, natural groundwater, leachate-contaminated groundwater

Agresywny dwutlenek węgla jest składnikiem powszechnie występującym w wodach podziemnych. Jest to nadmiar rozpuszczonego dwutlenku węgla (wolnego CO₂) w stosunku do ilości niezbędnej do utrzymania w stanie rozpuszczonym występujących w wodzie wodorowęglanów (Macioszczyk & Dobrzyński, 2002). Wody zawierające CO₂ w tej formie zalicza się do agresywnych, nazywanych również korozyjnymi. Jego obecność w wodach podziemnych powoduje rozpuszczanie skał i minerałów węglanowych, a w praktyce wiąże się to z niszczącym wpływem na konstrukcje betonowe i metalowe. Wartości naturalnego tła hydrogeochemicznego dla tego składnika mieszczą się w zakresie 0–4 mg/dm³ (Witczak i in., 2013). Podwyższone zawartości agresywnego CO₂ w wodach podziemnych występują w rejonach intensywnego powstawania tego związku na skutek procesów geochemicznych, metamorficznych i biochemicznych (Ciężkowski, 2002). W wodach podziemnych w rejonie składowiska odpadów w Otwocku składnik ten może mieć zarówno genezę naturalną, jak i antropogeniczną. Może pochodzić z rozkładu substancji organicznej występującej w profilu skalnym oraz ze związków organicznych zdeponowanych na składowisku. Wysokie zawartości dwutlenku węgla (występującego w różnych formach podlegających dynamicznym przekształceniom) są powszechnie dokumentowane w rejonach składowisk odpadów (Christensen i in., 2001; Van Breukelen i in., 2003). Skutkiem tego są zarówno wysokie zawartości wodorowęglanów w wodach podziemnych, jak i możliwości występowania agresywnego CO₂.

Celem badań było dokonanie oceny agresywności wód podziemnych w rejonie oddziaływania zrehabilitowanego składowiska odpadów w Otwocku. Mając na uwadze, że agresywne działanie wody może być spowodowane także obecnością innych wolnych kwasów (Witczak i in., 2013), analitycznie określone zawartości agresywnego CO₂ w tych wodach porównano z obliczeniami wskaźników nasycenia (SI) względem wybranych utworów węglanowych: kalcytu, aragonitu, dolomitu, magnezytu i syderytu.

LOKALIZACJA TERENU BADAŃ I ZARYS WARUNKÓW HYDROGEOLOGICZNYCH

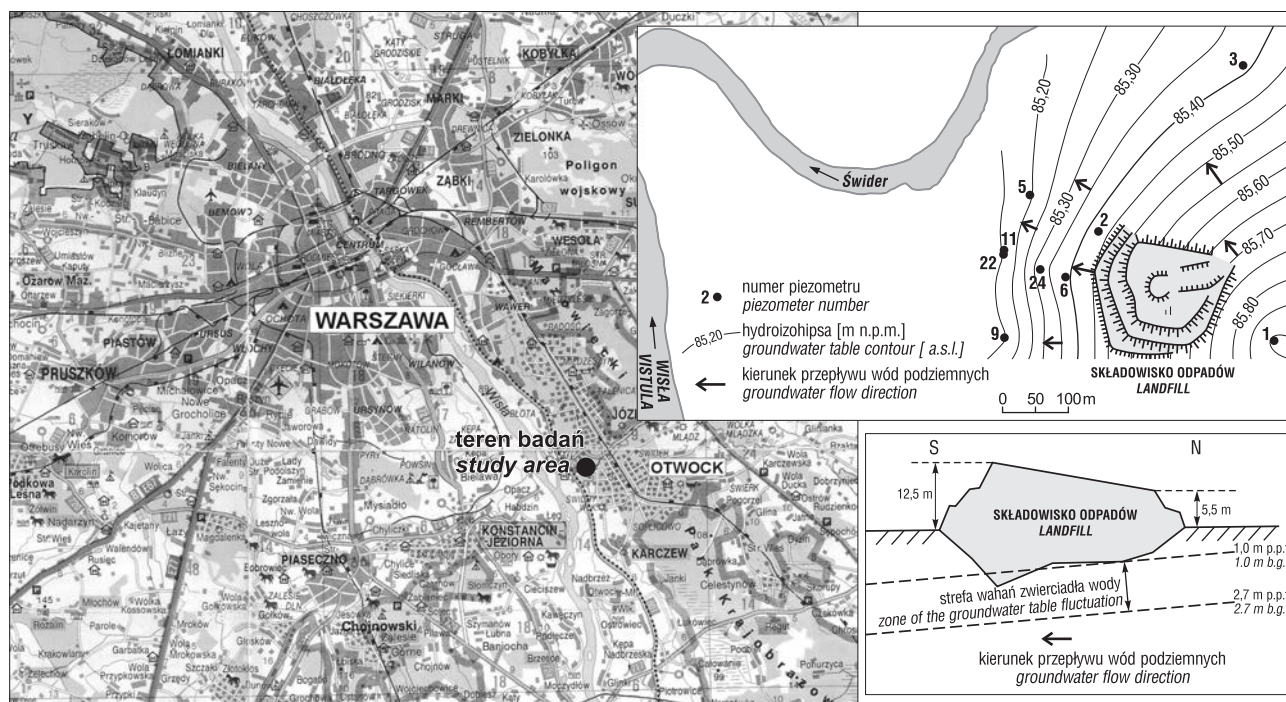
Zrehabilitowane składowisko odpadów, w rejonie którego były wykonywane badania wód podziemnych, znajduje się w zachodniej części Otwocka, położonego 25 km na południowy wschód od Warszawy (ryc. 1). Składowisko o powierzchni ok. 2,8 ha przyjmowało odpady komunalne z pobliskich gmin w okresie od 1961 do 1991 r. W latach 1996–1998 przeprowadzono rekultywację, polegającą na ukształtowaniu obecnej formy składowiska, pokryciu odpadów warstwą kompostu i posianiu trawy.

Składowisko jest zlokalizowane w obrębie piaszczystych utworów wykazujących korzystne parametry filtracji (współczynnik filtracji od $1,61 \cdot 10^{-4}$ do $2,08 \cdot 10^{-4}$ m/s) (Gruszczynski, 2003; Małecki, 2006). Płytko położone zwierciadło wody (1,0–2,7 m p.p.t.) kształtowało się na rzędnych od 85,8 m n.p.m. (na wschód od składowiska) do 85,2 m n.p.m. (na zachód od składowiska), wykazując drenujący charakter Wisły (znajdującej się w odległości ok. 1000 m od składowiska) i Świdra (znajdującego się ok. 300 m od składowiska) (stan na 23.08.2006 i 8.12.2006 r.) (ryc. 1).

METODYKA BADAŃ

Badania wód podziemnych zostały wykonane trzykrotnie: 23.08.2006, 8.12.2006 i 6.03.2007 r. z piezometrów, których lokalizację pokazano na rycinie 1, z zastosowaniem tej samej metodyki analitycznej. Na podstawie doświadczeń dotyczących określania agresywności i korozyjności wód różnymi metodami: laboratoryjną (analogiczną jak w niniejszym artykule), obliczeniowymi (wskaźnik stabilności J_{st} , wskaźnik stabilności IS, index nasycenia Langeliera INL) oraz modelowaniem, stwierdzono, że zastosowanie tych metod prowadzi do analogicznych wniosków (Porowska, 2006). Bazując na wcześniejszych doświadczeniach, agresywność wód oceniono na podstawie dwóch metod: laboratoryjnej oraz modelowania hydrochemicznego.

¹ Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; dorotap@uw.edu.pl.



Ryc. 1. Lokalizacja terenu badań i schemat rozmieszczenia piezometrów
 Fig. 1. Location of the study area and scheme of the piezometers arrangement

Do oznaczeń zawartości agresywnego CO_2 zastosowano metodę Heyera (Witczak i in., 2013), polegającą na reakcji dwutlenku węgla znajdującego się w wodzie ze sproszkowanym marmurem. Zawartość agresywnego CO_2 obliczono na podstawie różnicy pomiędzy zasadowością próbki wody przed dodaniem marmuru i po 2 h wstrząsaniu z marmurem. Zasadowość oznaczano metodą miareczkową z użyciem 0,1n roztworu HCl w obecności oranżu metylowego jako wskaźnika. Dołożono starań, żeby jak najdokładniej wykonać pomiary (w wątpliwych przypadkach były analizowane próbki dublowane). W celu weryfikacji wyników zawartości agresywnego CO_2 uzyskanych analitycznie, obliczono wskaźniki nasycenia względem kalcytu, aragonitu, dolomitu, magnezytu i syderytu z zastosowaniem programu PHREEQC version 2.13.2. Jako stan równowagi przyjęto $\pm 5\% \log K$ (Stumm & Morgan, 1981).

WYNIKI BADAŃ

Zawartość agresywnego CO_2 w analizowanych wodach podziemnych wykazywała znaczne zróżnicowanie. W próbkach pobranych latem i jesienią z piezometru nr 11 oraz latem z piezometru nr 24 nie stwierdzono występowania agresywnego CO_2 , natomiast w wodach z piezometrów nr 1 i 3 latem i jesienią odnotowano jego maksymalne wartości przekraczające 45 mg/dm^3 (tab. 1). Niskie zawartości, na ogół nie przekraczające 3 mg/dm^3 stwierdzono w wodach z piezometrów nr 2, 6, 11, 22 i 24. Znacznie wyższymi zawartościami agresywnego CO_2 ($10\text{--}50 \text{ mg/dm}^3$) charakteryzowały się wody z piezometrów nr 1, 3, 5 i 9.

Wartości SI względem kalcytu, aragonitu, dolomitu i syderytu wykazywały przestrzenne zróżnicowanie, wskazujące zarówno na możliwość ich wytrącania się, jak i rozpuszczania w zależności od lokalizacji piezometru względem składowiska (tab. 1). Jedynie magnezyt we wszystkich przypadkach był predysponowany do rozpuszczenia (stan równowagi $\pm 0,39$). Uwzględniając stan równowagi, wynoszący dla kalcytu $\pm 0,42$, aragonitu: $\pm 0,41$,

dolomitu $\pm 0,84$, i syderytu $\pm 0,52$, stwierdzono, że predyspozycje do ich rozpuszczania wykazują wody z piezometrów nr 1, 3 i 5, a w przypadku dolomitu także wody z otworu nr 9. W pozostałych przypadkach (piezometry nr 2, 6, 11, 22 i 24) osiągnięto stan równowagi lub istniała potencjalna możliwość wytrącania się wtórnych minerałów węglanowych.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Podczas każdego opróbowania był wykonywany szeroki zakres badań wód podziemnych, jednak w artykule przedstawiono tylko dane wykorzystane do oceny agresywności wód podziemnych wokół składowiska odpadów. Szczegółową charakterystykę parametrów fizykochemicznych wód podziemnych podano we wcześniejszej publikacji (Porowska, 2014). Na podstawie przeprowadzonej analizy wyróżniono piezometry o chemizmie wód zmienionym skutkiem oddziaływania składowiska (piezometry 2, 6, 11, 22, 24) oraz piezometry, w których chemizm wody nie uległ antropogenicznemu przekształceniu (piezometry 1, 3, 5, 9) (ryc. 1). Wyraźny podział na obydwie strefy wykazywało wiele parametrów fizykochemicznych, np. przewodność elektrolityczna właściwa (PEW), potencjał utleniająco-redukcyjny (Eh), HCO_3^- i inne. Wartości PEW w strefie oddziaływania składowiska zawierały się w przedziale $874\text{--}2437 \mu\text{S/cm}$, natomiast poza jego zasięgiem – $274\text{--}914 \mu\text{S/cm}$. Wartość Eh w zanieczyszczonych wodach kształtowała się na poziomie od -33 do -205 mV , zaś w wodach będących poza zasięgiem wpływu składowiska – $125\text{--}288 \text{ mV}$ (pomiar Eh podano względem elektrody wodorowej po uwzględnieniu potencjału elektrody odniesienia). Odczyn wody kształtował się na zbliżonym poziomie w całej analizowanej warstwie wodonośnej; w wodach strefy zanieczyszczonej pH wynosiło $6,87\text{--}7,88$, natomiast w wodach znajdujących się poza zasięgiem oddziaływania składowiska $6,36\text{--}7,68$. Zawartości wodorowęglanów w wodach podziemnych w zanieczyszczonej strefie zawie-

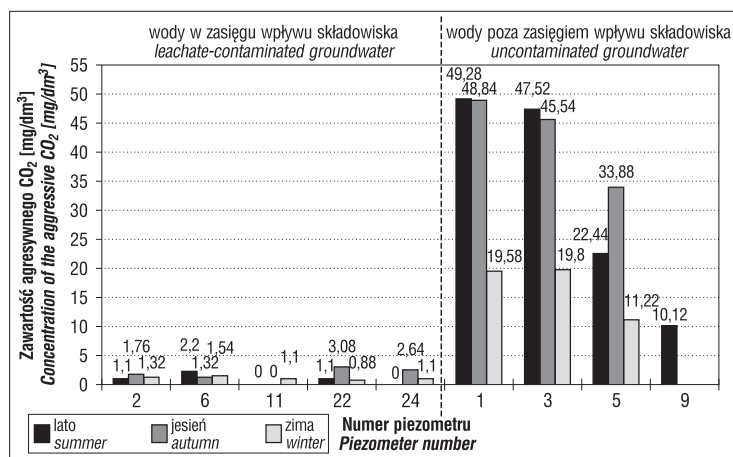
Tab. 1. Zawartość agresywnego CO₂ oraz wartości wskaźników nasycenia (SI) w wodach podziemnych w rejonie składowiska odpadów w Otwocku**Table 1.** Concentrations of the aggressive CO₂ and saturation indices (SI) in groundwater in the vicinity of the municipal landfill in Otwock

Numer piezometr Piezometer number	Okres badań Research period	Agresywny CO ₂ Aggressive CO ₂ [mg/dm ³]	Wskaźnik nasycenia SI / Saturation index SI				
			kalcyt calcite	aragonit aragonite	dolomit dolomite	magnezyt magnesite	syderyt siderite
1	lato/summer	49,28	-1,54	-1,70	-3,69	-2,63	-0,73
	jesień/autumn	48,84	-1,06	-1,21	-2,97	-2,33	-0,33
	zima/winter	19,58	-0,27	-0,43	-1,53	-1,72	-1,48
2	lato/summer	1,10	-0,27	-0,43	-0,55	-0,76	-0,26
	jesień/autumn	1,76	-0,11	-0,26	-0,31	-0,68	-0,32
	zima/winter	1,32	0,61	-0,10	0,09	-0,44	0,49
3	lato/summer	47,52	-1,50	-1,66	-3,83	-2,81	-0,94
	jesień/autumn	45,54	-1,67	-1,82	-4,22	-3,03	-1,70
	zima/winter	19,80	-0,81	-0,97	-2,14	-2,13	-0,40
5	lato/summer	22,44	-0,54	-0,70	-1,52	-1,45	-0,20
	jesień/autumn	33,88	-0,76	-0,91	-1,96	-1,68	-0,67
	zima/winter	11,22	-0,37	-0,53	-1,31	-1,41	-0,32
6	lato/summer	2,20	0,58	0,43	0,31	-0,76	1,07
	jesień/autumn	1,32	0,91	0,76	0,98	-0,41	1,42
	zima/winter	1,54	0,41	0,25	0,43	-0,46	1,41
9	lato/summer	10,12	-0,04	-0,19	-0,86	-1,30	-0,01
11	lato/summer	0,00	0,18	0,03	-0,21	-0,88	0,43
	jesień/autumn	0,00	0,38	0,23	0,17	-0,69	0,65
	zima/winter	1,10	0,51	0,35	0,43	-0,55	0,64
22	lato/summer	1,10	-0,37	-0,52	-0,61	-0,72	1,11
	jesień/autumn	3,08	0,75	0,59	0,65	-0,58	0,93
	zima/winter	0,88	0,62	0,47	0,68	-0,42	1,40
24	lato/summer	0,00	0,17	0,01	-0,24	-0,88	0,60
	jesień/autumn	2,64	0,43	0,27	0,29	-0,62	0,80
	zima/winter	1,10	0,32	0,17	0,16	-0,64	0,91

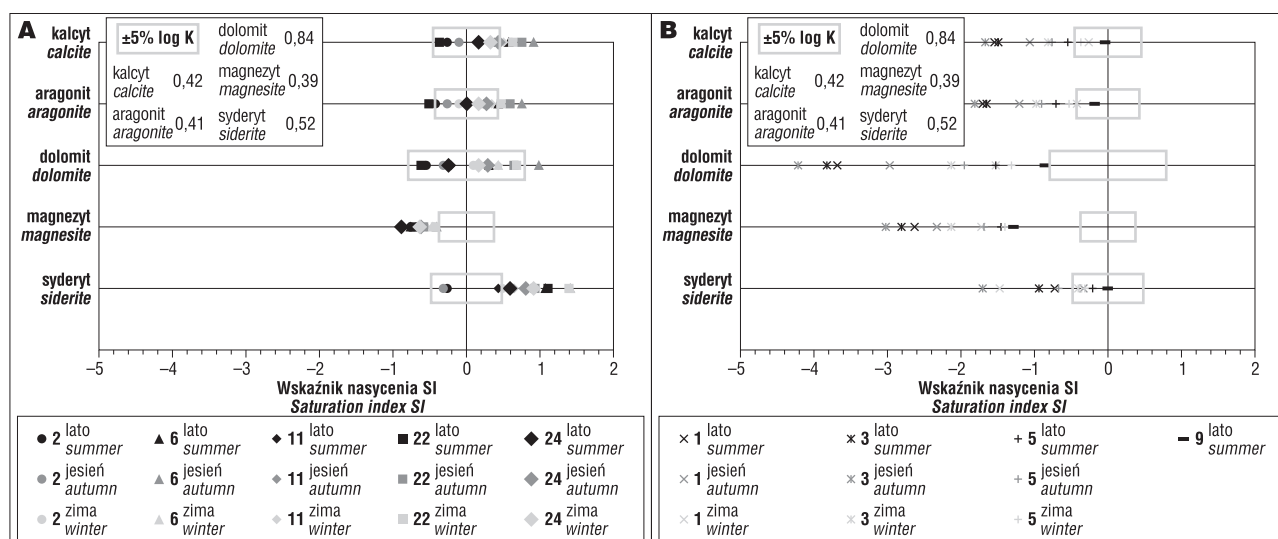
wały się w przedziale 330,1–674,3 mg/dm³, natomiast poza nią – 61,0–240,0 mg/dm³ (Porowska, 2014).

Z przestrzennej analizy wynika, że również zawartość agresywnego CO₂ w wodach podziemnych wykazuje wyraźny podział na dwie strefy. W wodach podziemnych objętych wpływem składowiska agresywny CO₂ nie występował lub występował w niewielkich stężeniach ok. 3,08 mg/dm³. Natomiast w wodach poza zasięgiem oddziaływania składowiska stężenia agresywnego CO₂ sięgały do 49,28 mg/dm³ (ryc. 2). Na tej podstawie można uznać, że wody zanieczyszczone odciekami ze składowiska w Otwocku nie należą do agresywnych.

Z porównania zawartości agresywnego CO₂ i wartości SI w wodach podziemnych wynika, że niskim stężeniom agresywnego CO₂ towarzyszyły wartości SI wskazujące na stan równowagi (przyjmując za stan równowagi ±5% log K) lub potencjalną możliwość wytrącania się osadów węglanowych, z wyjątkiem magnezytu (ryc. 2, 3A). Sytuacja taka ma miejsce w strefie oddziaływania składowiska, natomiast poza jej zasięgiem ujemne wartości SI wskazują na potencjalną możliwość rozpuszczenia węglanów (ryc. 3B). Wytrącanie się węglanów w wodach podziemnych zanieczyszczonych odciekami jest powszechnie

**Ryc. 2.** Zawartości agresywnego CO₂ w wodach podziemnych w rejonie składowiska odpadów w Otwocku**Fig. 2.** Concentrations of the aggressive CO₂ in groundwater in the vicinity of the municipal landfill in Otwock

stwierdzanym procesem (Manning, 2001; Rittmann i in., 2003; VanGulck i in., 2003). Na skutek fermentacji octanowej oprócz metanu powstają związki węgla, które w zależności od odczynu środowiska ulegają dysocjacji, a następnie



Ryc. 3. Wartości wskaźników nasycenia (SI): **A** – wody w zasięgu wpływu składowiska, **B** – wody poza zasięgiem wpływu składowiska
 Fig. 3. Values of saturation indices (SI) in: **A** – leachate-contaminated groundwater, **B** – uncontaminated groundwater

reagują z wapniem, prowadząc do wytrącania CaCO_3 . Przy dostępności kationów, np. żelaza, dochodzi do wytrącania innych węglanów, np. syderytu (VanGulck i in., 2003).

WNIOSKI

Ocenę agresywności wód podziemnych wokół zrehabilitowanego składowiska odpadów wykonano na podstawie laboratoryjnego oznaczenia agresywnego CO_2 w wodzie oraz wskaźników nasycenia (SI) względem wybranych węglanów: kalcytu, aragonitu, dolomitu, magnezytu i syderytu, obliczonych z zastosowaniem programu PHREEQC. Z przeprowadzonej analizy wynika, że wody zanieczyszczone odciekami ze składowiska w Otwocku nie należą do agresywnych. Nie zawierały one agresywnego CO_2 (lub występował on w niewielkich ilościach), a wartości SI wskazywały na potencjalną możliwość wytrącania się węglanów (oprócz magnezytu). Wody podziemne poza zanieczyszczoną strefą należą do agresywnych. Świadczą o tym wysokie zawartości agresywnego CO_2 (kilkukrotnie wyższe niż w zanieczyszczonej strefie) i potencjalna możliwość rozpuszczania się utworów węglanowych. Wody tej strefy charakteryzowały się znacznym przekroczeniem górnej granicy tła hydrogeochemicznego dla agresywnego CO_2 , wynoszącej 4 mg/dm^3 .

Analizowany przykład wykazuje, że pomimo intensywności procesów zachodzących w składowisku zanieczyszczone wody podziemne nie mają właściwości agresywnych, w przeciwieństwie do wielu przypadków znanych z literatury. W badanych wodach podziemnych wynika to z faktu, że podatne na przekształcenia związku węgla ulegają dysocjacji, a przy dostępności kationów pochodzących z odcieków (np. Ca^{2+} , Fe^{3+}) dochodzi do wytrącania utworów węglanowych. W strefie wód nie zmienionych antropogenicznie, gdzie kationy te nie występują w odpowiednio wysokich stężeniach, żeby dochodziło do procesu wytrącania, dwutlenek węgla występuje w ilości przekraczającej konieczność utrzymania wodorowęglanów w stanie równowagi, co objawia się agresywnymi właściwościami wód.

Dziękuję Recenzentowi, Prof. G. Malinie za cenne uwagi, które bardzo korzystnie wpłynęły na obecną formę artykułu.

LITERATURA

- CIĘŻKOWSKI W. (red.) 2002 – Występowanie, dokumentowanie i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce, Wyd. Wroc. Tow. Nauk., Wrocław.
- CHRISTENSEN T.H., KJELDSEN P., BJERG P.L., JENSEN D.L., CHRISTENSEN J.B., BAUN A., ALBRECHTSEN H.-J. & HERON G. 2001 – Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Appl. Geochem.* 16 (7/8): 659–718.
- GRUSZCZYŃSKI T. 2003 – Modyfikacja metody dynamicznej wyznaczania współczynnika opóźnienia dla matematycznego opisu migracji substancji rozpuszczonych w wodach podziemnych. Rozprawa doktorska. Arch. Wydz. Geol. UW, Warszawa.
- MACIOSZCZYK A. & DOBRZYŃSKI D. 2002 – Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. PWN, Warszawa.
- MAŁECKI J.J. (red.) 2006 – Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska. Poradnik metodyczny. MŚ, Warszawa.
- MANNING D. 2001 – Calcite precipitation in landfills: an essential product of waste stabilization. *Miner. Mag.*, 65 (5): 603–610.
- POROWSKA D. 2006 – Ocena agresywności wód podziemnych na podstawie badań laboratoryjnych oraz modelowania geochemicznego. [W:] *Mat. Międzynarodowej Konferencji Naukowej „Hydrogeochemia 06”*, Sosnowiec, t. X: 91–94.
- POROWSKA D. 2014 – Assessment of groundwater contamination around reclaimed municipal landfill – Otwock area, Poland. *J. Ecol. Eng.*, 15 (4): 69–81.
- RITTMANN B.E., BANASZAK J.E., COOKE A. & ROWE R.K. 2003 – Biogeochemical evaluation of mechanisms controlling $\text{CaCO}_3(\text{s})$ precipitation in landfill leachate-collection systems. *J. Environ. Eng.*, 129 (8): 723–730.
- STUMM W. & MORGAN J.J. 1981 – *Aquatic chemistry*. Wiley, New York.
- VAN BREUKELEN B.M., RÖLING W.F.M., GROEN J., GRIFFIOEN J. & VAN VERSEVELD H.W. 2003 – Biogeochemistry and isotope geochemistry of a landfill leachate plume. *J. Contam. Hydrol.*, 65: 245–268.
- VAN GULCK J.F., ROWE R.K., RITTMANN B.E. & COOKE A.J., 2003 – Predicting biogeochemical calcium precipitation in landfill leachate collection systems. *Biodegradation*, 14 (5): 331–346.
- WITCZAK S., KANIA J. & KMIECIK E. 2013 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Wyd. IOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.