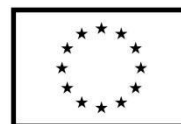




Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



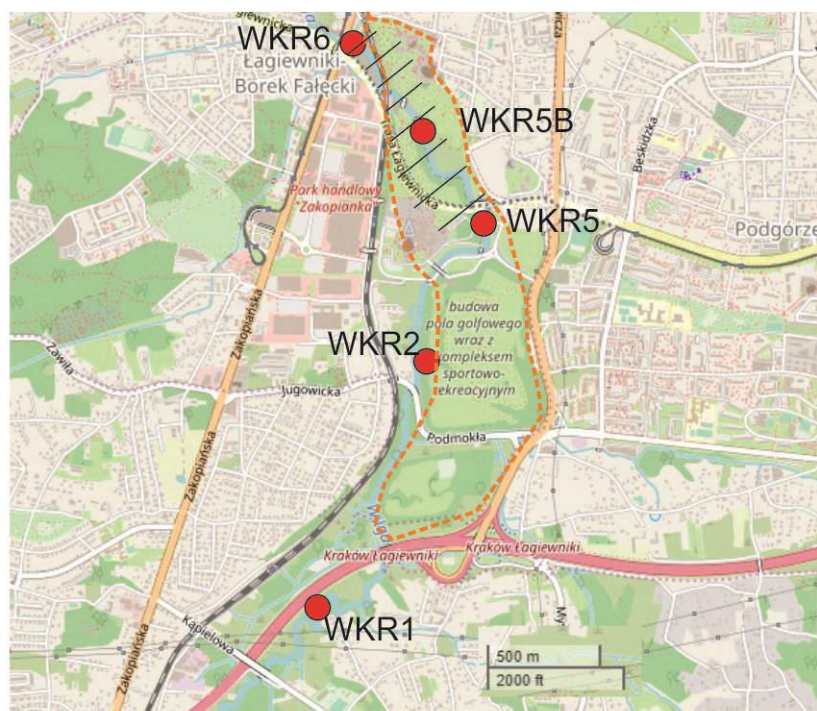
dr inż. Marek Sołtysiak,
tel. 603 274 033,
soltysiak.marek@gmail.com

dr hab. inż. Mariusz Czop
tel. 504 794 628
mariucz5@o2.pl

członkowie Stowarzyszenia Hydrogeologów Polskich - www.hydrogeolodzy.pl

„OKREŚLENIE STANU CHEMICZNEGO WÓD W REJONIE BUDOWY TRASY ŁAGIEWNICKEJ PRZY OSADNIKACH SOLVAY W KRAKOWIE”

Celem opracowania jest ocena stanu chemicznego wód w rejonie budowy Trasy Łagiewnickiej w Krakowie, w bezpośrednim sąsiedztwie rzeki Wilgi. Na tym odcinku trasa przebiega przez składowisko odpadów z Krakowskich Zakładów Sodowych „Solvay” (Fig. 1, Fot. 1). Inwestycję zaprojektowano w sposób wymagający naruszenia i przemieszczenia mas odpadów zdeponowanych na składowisku. Odpady te stanowią szlamy poflotacyjne o wysokiej zawartości CaCO_3 (ok 70% suchej masy) oraz: SiO_2 , P_2O_5 , CaSO_4 , MgSO_4 , BaSO_4 , NaCl i CaCl_2 (Ślęzak, 1993).



- WKR5 punkty oprobowania
- 🗑️ składowisko odpadów z zakładów Solway
- 📏 zasięg placu budowy Trasy Łagiewnickiej

Fig. 1. Lokalizacja punktów opróbowań w rejonie budowy Trasy Łagiewnickiej w dolinie rzeki Wilga (na podstawie: www.openstreetmap.org).



Fot. 1. Widok plac budowy (fot. autorów).



W celu zbadania czy realizacja robót ma wpływ na środowisko gruntowo wodne, przy wsparciu projektu realizowanego przez Stowarzyszenie Ekologiczne EKO-UNIA, przeprowadzono opróbowanie wód powierzchniowych w celu określenia ich stanu chemicznego.

Metodyka badań

Opinię oparto na wynikach analiz fizykochemicznych wód powierzchniowych. Opróbowanie wykonano 13 października 2019 r. Ogółem pobrano 5 prób wód (Fig. 1). Były to:

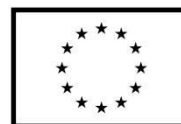
- próbka z rz. Wilgi pobrana powyżej osadników fabryki Solvay (WKR1),
- próbka z rz. Wilgi pobrana w rejonie pomiędzy składowiskiem nr 1 i 2 (WKR2),
- próbka z rz. Wilgi pobrana na wysokości początku placu budowy (WKR5),
- próbka z rz. Wilgi pobrana na wysokości środka placu budowy (WKR5B),
- próbka z rz. Wilgi pobrana na wysokości końca placu budowy (WKR6; Fig. 1).

Ponadto w sąsiedztwie punktu WKR2 pobrano próbkę wód wypływającą z systemu drenażu składowiska odpadów zakładów Solvay oraz z rowu opaskowego znajdującego się na jego przedpolu – odpowiednio punkty WKR3 i WKR4.

Próby wód powierzchniowych w wymienionych lokalizacjach zostały pobrane za pomocą czerpaka, który był zanurzany na głębokość ok. 0,5 m. Na miejscu poboru zostały określone wartości pH i przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW). Wykorzystano pHmetr CP-401 oraz konduktometr CC-411 firmy Elmetron. Próbki następnie zostały przefiltrowane przez filtr 0,45 μm . Aniony oznaczono za pomocą chromatografu 850 Professional IC firmy Metrohm. Wykorzystano kolumny anionową Metrosep A Supp 7-250/4 oraz eluent 3,6 mmol Na_2CO_3 . NH_4 oznaczono za pomocą metody Nesslera przyrządem spektrofotometr HACH 3900 (metoda kuwetowa) a wodorowęglany metodą miareczkową blue - red. Analizy chemiczne wody wykonano w laboratoriach Bureau Veritas Mineral Laboratories w Kanadzie wykorzystujące metodę ICP-MS.

Jednocześnie w trakcie opróbowania dokonano pomiarów natężenia przepływu przepływu wody w rzece Wildze. Wykorzystano do tego młynek hydrometryczny firmy OTT, typ C20, z rotorem o średnicy d80 mm.

W celu oceny jakości opróbowanych wód zastosowano klasyfikację jakości dla wód powierzchniowych. Wyniki analiz odniesiono do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód [2]. Rozporządzenie to jest uznane za uchylone, jednak jego struktura jest o wiele bardziej przejrzysta niż Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla



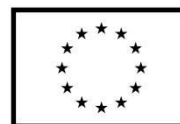
substancji priorytetowych [3]. Wyniki porównano również z wartościami określonymi w rozporządzeniu sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych [4]. W przypadku punktu WKR3, z uwagi iż ujmuje on wody podziemne, do oceny jakości wykorzystano [5]

Wyniki

Wyniki analiz fizykochemicznych pobranych prób wody przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Wyniki analiz fizykochemicznych wód pobranych w rejonie składowiska odpadów Krakowskich Zakładów Sodowych Solvay

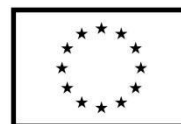
nr próbki		DL	WKR1	WKR2	WKR 3	WKR 4	WKR5	WKR5B	WKR6
wskaźnik	jedn.								
PEW	μS/cm	1	825	1409	98900	51500	2260	2650	2670
pH	-	0,01	6,11	8,11	11,26	7,37	7,41	7,53	7,56
Eh	mV	0,1	250	-6,87	-208	64		123	120
T	st. C	0,1	11,3	10,6	13,2	14,4	11,2	11,7	11,7
Ag	μg/l	0,05	<0,05	<0,05	<0,50	<0,25	bdl	bdl	bdl
Al	μg/l	1	15	36	180	76	14	14	10
As	μg/l	0,5	1,3	3,6	6,1	1,8	6,2	7,8	7,2
Au	μg/l	0,05	<0,05	<0,05			bdl	bdl	bdl
B	μg/l	5	116	103	<1000	697	108	110	114
Ba	μg/l	0,05	47,48	65,89	4090	1760	78,32	88,18	89,56
Br	μg/l	5	35	53			74	82	86
Cd	μg/l	0,05	0,5	0,39	<0,50	<0,25	0,24	0,24	0,22
Ce	μg/l	0,01	0,01	0,05			0,02	0,02	
Co	μg/l	0,02	0,19	0,21	<0,50	0,58	0,16	0,16	0,22
Cr	μg/l	0,5	<0,5	<0,5	<10,0	<5,0	bdl	bdl	bdl
Cs	μg/l	0,01	0,02	0,09			0,08	0,08	0,08
Cu	μg/l	0,1	2,2	2,5	<5,0	5,6	2,4	2,2	2,8
Fe	μg/l	10	<10	<10	<100	<50	bdl	bdl	bdl
Hg	μg/l	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	bdl	bdl	bdl
La	μg/l	0,01	0,01	0,03			0,04	0,02	0,02
Li	μg/l	0,1	7,5	8,2	660	343	9,2	10	10,2
Mn	μg/l	0,05	123,71	159,85	<5,0	32	201,46	149,42	127,1
Mo	μg/l	0,1	0,6	0,6	12,4	6,1	0,6	0,8	0,6
Ni	μg/l	0,2	<0,2	0,6	5,3	3,1	bdl	bdl	bdl



Pb	µg/l	0,2	9,6	9,2	8,2	4,73	8	9,4	7,2
Pd	µg/l	0,01	<0,01	0,07			0,12	0,06	0,18
Rb	µg/l	0,01	3,83	6,37			5,12	5,68	6
Sb	µg/l	0,05	0,28	0,25	<2,0	<1,0	0,26	0,28	0,3
Se	µg/l	0,5	<0,5	<0,5	<4,0	<2,0	bdl	bdl	bdl
Si	µg/l	40	4976	4830	<5000	3170	5280	5222	5412
Sn	µg/l	0,05	<0,05	<0,05	<2,0	<10,0	bdl	bdl	0,12
Sr	µg/l	0,01	560,85	671,76	27400	12900	819,26	1010,24	1058
Tl	µg/l	0,01	1,28	4,73	<0,20	0,90	0,58	1,88	0,32
U	µg/l	0,02	0,49	0,52	<0,20	0,11	0,5	0,52	0,52
V	µg/l	0,2	0,9	3,3	<0,20	<0,10	5,8	7	7,4
Zn	µg/l	0,5	15,8	23,3	<10,0	<5,0	10,4	14	8,2
Zr	µg/l	0,02	0,03	0,05	<10,0	<5,0	bdl	0,04	bdl
Ca ²⁺	mg/l	0,05	104,56	174,46	13700	6160	246,56	287,98	287,4
Mg ²⁺	mg/l	0,05	12,9	12,57	<5,0	4,9	12,86	13,42	13,76
Na ⁺	mg/l	0,05	48,66	110,03	12200	4960	192,6	256,62	261,3
K ⁺	mg/l	0,05	5,67	6,03	216	129	6,98	6,92	7,14
NH ₄ ⁺	mg/l	0,02	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
HCO ₃ ⁻	mg/l	1,5	259,33	250,182	91,53	45,76	247,13	247,13	247,3
CO ₃ ²⁻	mg/l	1,5	0	0	1488,88	0	0	0	0
F ⁻	mg/l	0,02	0,188	0,187	<0,02	<0,02	0,183	0,186	0,221
Cl ⁻	mg/l	0,02	64,64	291,32	44366,43	19950,78	536,22	688,34	686,40
NO ₂ ⁻	mg/l	0,002	0,230	0,281	1,696	3,014	0,313	0,362	0,389
Br ⁻	mg/l	0,005	0,084	0,044	4,366	2,631	0,067	0,079	bdl
NO ₃ ⁻	mg/l	0,01	6,948	6,939	6,952	5,357	8,077	7,237	7,782
SO ₄ ²⁻	mg/l	0,01	103,08	106,137	29,998	57,44	108,525	114,361	118,50

DL - granica oznaczalności; kursywą i podkreślonym boldem zaznaczono wartości przekraczające dopuszczalne stężenia wg [4], bdl – poniżej poziomu oznaczalności. Klasę jakości prób WKR1, WKR2, WKR4, WKR5, WKR5B, WKR6 określono wg [2], zaś wody w próbie WKR3 – wg [5].

klasa jakości wody	I -wody bardzo dobrej jakości (wg [2])	II - wody dobrej jakości (wg [2])	III - wody zadowalającej jakości (wg [2])	IV -wody niezadowalającej jakości (wg [2])	V - wody złej jakości (zarówno wg [2] i [5])
Próbki wody	-	-	WKR1 WKR2	-	WKR4 WKR5 WKR5B WKR6; WKR3



Analizy fizykochemiczne wody wykazały stopniowy przyrost przewodności elektrolitycznej właściwej wody. W zakresie oznaczonych parametrów o jakości wody decydują stężenia chlorków, azotynów oraz wapnia i sodu. Są to główne składniki, które przedostają się z odpadów zdeponowanych na zrehabilitowanych składowiskach KZS „Solvay” do środowiska wodnego, o czym świadczy skład chemiczny wód podziemnych wypływających spod składowiska (punkt WKR3) oraz woda stagnująca w rowie na jego przedpolu (punkt WKR4). Punkt WKR3 najlepiej charakteryzuje wpływ odpadów na środowisko wodne - przewodność wypływającej tam wody wynosi 98,9 mS/cm, pH wynosi 11,26. W pobranej tam próbce wód stężenie Cl wynosiło 44,4 g/L, Ca 13,7 g/L, Na 12,2 g/L. Stężenie wymienionych składników wzrastają podczas przepływu przez rejon osadników. Zaobserwowano również przyrost stężeń wybranych pierwiastków śladowych: As, Ba, Br i Sr.

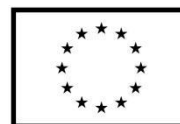
Zgodnie z klasyfikacją zawartą w [2], wody powierzchniowe pobrane w punktach WKR4 WKR5, WKR5B, WKR6 należy zaliczyć do wód klasy V – tj. wód złej jakości. Pogorszenie jakości następuje od miejsca wpłynięcia w rejon składowiska KZS Solvay. W punktach WKR1, WKR2 stwierdzono wody zadowalającej jakości (klasy III). Natomiast wody ujmowane w punkcie WKR3, które są wodami podziemnymi, zgodnie z [5] również należy zaliczyć do klasy V, tj. wód złej jakości.

Wyniki pomiarów natężenia przepływu przedstawiono w tabeli 2. Z przeprowadzonych pomiarów hydrometrycznych wynika, iż od punktu WKR1 do punktu WKR5 następuje spadek natężenia przepływu z 348 l/s do 172 l/s, co wskazuje na bardzo istotną infiltrację wody z rzeki Wilga do podłoża. Na odcinku przebiegającym przez teren prowadzonych prac budowlanych związanych z nowopowstającą Trasą Łagiewnicką następuje przyrost przepływu do 255 l/s (tab. 2).

Tab. 2. Wyniki pomiarów hydrometrycznych

Punkt pomiarowy	jednostka			
	m ³ /s	m ³ /min	m ³ /h	m ³ /d
WKR1	0,348	20,86	1251,4	30034
WKR2	0,229	13,73	823,6	19766
WKR5	0,172	10,34	620,1	14883
WKR6	0,255	15,28	916,7	22002

Pomiar natężenia przepływu oraz znajomość składu chemicznego wód przedstawiony w tabeli 1 pozwolił na obliczenie ładunek substancji rozpuszczonych niesionych przez rzekę i przenikających do niej ze składowiska KZS „Solvay”. Wyniki obliczeń masy wybranych składników przepływających przez punkty pomiarowe w czasie 1 godziny przedstawiono w



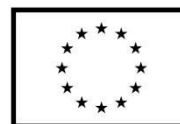
tabeli 3. Znajomość ładunków niesionych przez rzekę w kolejnych punktach pomiarowych pozwoliła określić przyrosty mas poszczególnych składników (tab. 4).

Tab.3. Masa wybranych składników rozpuszczonych w wodzie przepływających przez punkty pomiarowe w czasie 1 godziny

składnik	WKR1	WKR2	WKR5	WKR6
Cl [kg/h]	68,9	189,6	263,8	510,4
Na ⁺ [kg/h]	61,0	90,7	119,3	239,9
Ca ²⁺ [kg/h]	131,0	143,8	152,7	263,9
K ⁺ [kg/h]	7,1	5,0	4,3	6,6
SO ₄ ²⁻ [kg/h]	129,1	87,5	67,2	108,8
Mg ²⁺ [kg/h]	16,2	10,4	8,0	12,6
NO ₂ ⁻ [kg/h]	0,3	0,2	0,2	0,4
NO ₃ ⁻ [kg/h]	8,7	5,7	5,0	7,1
Si [g/h]	6233,9	3981,9	3205,0	4872,7
Sr [g/h]	702,6	553,8	506,8	970,2
Ba [g/h]	59,5	54,3	47,7	81,1
Br [g/h]	43,8	43,7	45,8	78,9
Li [g/h]	9,4	6,8	5,7	9,4
V [g/h]	1,1	2,7	3,6	6,8
As [g/h]	1,6	3,0	3,8	6,6
Rb [g/h]	4,8	5,3	3,2	5,5

Tab.4. Dobowe przyrosty mas wybranych składników rozpuszczonych w wodzie pomiędzy kolejnymi punktami pomiarowymi

składnik	WKR2-WKR1	WKR5-WKR2	WKR6-WKR5
Cl [kg/d]	2897,0	1780,0	5 919,1
Na ⁺ [kg/d]	713,9	685,2	2 894,8
Ca ₂ ⁺ [kg/d]	308,0	212,3	2 668,8
K ⁺ [kg/d]	-	-	53,6
SO ₄ ²⁻ [kg/d]	-	-	998,6
Mg ₂ ⁺ [kg/d]	-	-	112,1
NO ₂ ⁻ [kg/d]	-	-	3,9
NO ₃ ⁻ [kg/d]	-	-	51,4
Si [kg/d]	-	-	40,0
Sr [kg/d]	-	-	11,1
Ba [kg/d]	-	-	0,8
Br [kg/d]	-	0,051	0,8
Li [g/d]	-	-	88,0
V [g/d]	38,2	20,9	76,8



As [g/d]	32,1	20,9	66,5
Rb [g/d]	10,9	-	56,1

Analiza danych z tabeli 4 pozwala wnioskować, iż następuje stopniowy przyrost masy substancji rozpuszczanych w rzece Wildze, wmywanych z odpadów zgromadzonych na składowiskach dawnych KZS „Solvay”. Dotyczy to zwłaszcza ładunku chlorków, sodu i wapnia. Przyrost ten został wykazany pomiędzy punktami WKR1-WKR2-WKR5-WKR6. W punktach WKR2, WKR5 i WKR6 obserwowany jest przyrost mas względem punktów poprzedzających, nawet pomimo bardzo istotnego zmniejszenia przepływu pomiędzy punktami WKR1-WKR2-WKR5. W punkcie WKR6, w stosunku do punktu WKR5 następuje dodatkowo przyrost mas siarczanów, potasu, magnezu, azotanów, azotynów oraz krzemionki i strontu. Sumaryczna masa, o którą wzrasta mineralizacja wód pomiędzy punktami WKR5 i WKR6 wynosi 12,7 tony na dobę. Mając na uwadze, iż opróbowanie dokonano w okresie bezopadowym, można przyjąć, iż dopływ ten pochodzi z wód podziemnych, zanieczyszczanych substancjami wmywanymi z odpadów pochodzących z fabryki Solvay. Migracji zanieczyszczeń z odpadów niewątpliwie sprzyja naruszenie robotami ziemnymi bryły odpadów, co skutkuje zwiększoną infiltracją wód opadowych w masy odpadów i w konsekwencji intensyfikacją wmywania substancji rozpuszczalnych. Należy jednak zauważyć, iż wpływ odpadów na wody zaznacza się jeszcze przed placem budowy (punkt WKR2). Na tym obszarze jednak zwałowisko od lat jest uformowane oraz pokryte jest szatą roślinną, przez co można przyjąć, iż infiltracja efektywna wód opadowych przez bryłę odpadów jest tam niższa.

Wnioski

1. Rzeka Wilga niewątpliwie znajduje się pod negatywnym wpływem odpadów pochodzących z dawnych Zakładów Sodowych „Solvay”. Wpływ odpadów na wody Wilgi przejawia się bardzo dużym wzrostem przewodności elektrolitycznej właściwej, powodowanej przez wzrost stężeń głównie chlorków, wapnia oraz sodu.
2. Zgodnie z klasyfikacją zawartą w [2], wody powierzchniowe pobrane w punktach WKR4 WKR5, WKR5B, WKR6 należy zaliczyć do wód złej jakości. Pogorszenie jakości następuje od miejsca wpłynięcia w rejon składowiska KZS Solvay. W punktach WKR1, WKR2 stwierdzono wody zadowalającej jakości (klasy III).
3. Wody ujmowane w punkcie WKR3, które są wodami podziemnymi, zgodnie z [5] również należy zaliczyć do klasy V.
4. Charakterystykę hydrochemiczną odcieków z odpadów KZS „Solvay” odzwierciedla skład chemiczny wód w punkcie WKR3 oraz WKR4. Wskaźnikami charakterystycznymi dla składowanych odpadów są: wysoki odczyn pH oraz bardzo wysokie stężenia chlorków, sodu oraz wapnia.



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



5. Sposób prowadzenia prac realizowanych w trakcie budowy Trasy Łagiewnickiej sprzyja infiltracji wód opadowych do naruszonej bryły odpadów. Dodatkowy ładunek zanieczyszczeń może przenikać do środowiska z odpadów przemieszczonych i składowanych bez żadnych zabezpieczeń w bezpośrednim sąsiedztwie koryta rzeki Wilgi.
6. Na odcinku rzeki Wilgi przepływającej przez plac budowy Trasy Łagiewnickiej ilość rozpuszczonych substancji w wodach wzrasta aż o 12,7 tony na dobę. Przyrost wynoszonego ładunku substancji rozpuszczonych jest bardzo duży, co może bezpośrednio wynikać z intensyfikacji robót inżynierskich prowadzonych w obrębie bryły składowiska dawnych Krakowskich Zakładów Sodowych „Solvay” w Krakowie dla potrzeb realizacji Trasy Łagiewnickiej.

(za obu autorów)

Katowice, Kraków, grudzień 2019

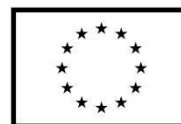
Literatura

- [1] Slezak A., 1993 – Wpływ składowiska odpadów Krakowskich Zakładów Sodowych na wody [W]: Przewodnik III Konferencji Sozologicznej PTG. Sozologia na obszarze antropopresji – przykład Krakowa. AGH, Kraków.
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. Dz.U nr 32 z 2004 Poz. 284.
- [3] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, Dz.U. 2019, Poz. 2149
- [4] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu



Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych, DU z 15 lipca 2019 Poz. 1311.

[5] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych. Dz.U.2019 poz. 2148

Załącznik: Wyniki analiz chemicznych prób wody pobranych z rzeki Wilgi.