

AGH

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA
W KRAKOWIE**

**KOMPLEKSOWA OCENA STANU ZANIECZYSZCZENIA
ŚRODOWISKA GRUNTOWO-WODNEGO NA TERENIE
DAWNYCH ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH „ZACHEM”
W BYDGOSZCZY WRAZ Z OKREŚLENIEM WYKAZU DZIAŁAŃ
KONIECZNYCH DLA SKUTECZNEJ REMEDIACJI**

Wykonawcy:

.....
dr inż. Mariusz Czop

.....
dr inż. Dorota Pietrucin

Kraków, czerwiec 2016

Spis treści:

1. Wprowadzenie.....	3
2. Materiały wykorzystane do realizacji opracowania	4
3. Metodyka badań własnych.....	15
4. Wytyczne dla rozwiązania problemu skażenia środowiska naturalnego na obszarze dawnych ZCh „Zachem”	19
5. Regionalny hydrogeologiczny model numeryczny rejonu dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy	27
6. Lokalny hydrogeologiczny model numeryczny rejonu składowiska odpadów „Zielona”	30
7. Charakterystyka ognisk zanieczyszczeń na terenie dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy	40
7.1. Składowisko odpadów przemysłowych „Zielona”	44
7.2. Składowisko odpadów przemysłowych „Lisia”	52
7.3. Składowisko odpadów z produkcji epichlorohydryny.....	56
7.4. Składowisko szlamu anilinowego	59
8. Pozostałe potencjalne ogniska zanieczyszczeń.....	61
8.1. Ogniska zanieczyszczeń w centralnej części ZCh „Zachem”.....	61
8.2. Soczewka nitrobenzenu	62
9. Wstępna lista priorytetowych ognisk zanieczyszczeń.....	64
10. Uwagi ogólne na temat sieci monitoringowej dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy.....	66
10.1. Metodyka badań.....	67
11. Założenia dla procesów samooczyszczania środowiska	68
12. Podsumowanie	69
Spis rysunków.....	70
Spis fotografii.....	70
Spis tabel.....	70

1. Wprowadzenie

Niniejsze opracowanie powstało na prośbę Regionalnej Dyrekcji Ochrony Środowiska w ramach oficjalnej współpracy z Akademią Górniczo-Hutniczą w Krakowie. Opracowanie ma na celu przedstawienie szczegółowego schematu postępowania dla kompleksowej oceny stanu zanieczyszczenia środowiska gruntowo – wodnego na terenie dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy wraz z określeniem wykazu działań koniecznych dla przeprowadzenia skutecznej remediacji tego obszaru.

Potrzeba remediacji terenu dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy wynika bezpośrednio z faktu silnego skażenia środowiska naturalnego, przez substancje chemiczne zarówno organiczne jak i nieorganiczne, w tym również bardzo toksyczne. Zanieczyszczenia te przemieszczające się w obrębie wód podziemnych stwarzają realne zagrożenie dla zdrowia a nawet życia okolicznych mieszkańców. W związku ze specyfiką produkcyjną zakładów, metodyka badań prowadzonych na obszarach przeobrażonych przez przemysł chemiczny powinna być każdorazowo dostosowana do indywidualnego przypadku. Kluczowe znaczenie ma identyfikacja rodzaju substancji zanieczyszczających, a także zrozumienie procesu ich migracji i transformacji zachodzących w środowisku.

Analiza migracji zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w środowisku wodnym jest zadaniem o wysokim stopniu trudności. Specyficzne warunki geologiczne i hydrogeologiczne, a także historia profilu produkcyjnego Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy dodatkowo komplikują osiągnięcie stawianego celu. Zadanie jest jednak możliwe do realizacji przy pełnym rozpoznaniu obszaru silnie zanieczyszczonego, stosowaniu nowoczesnych technik badawczych oraz postępowaniu według opracowanych wytycznych.

Identyfikacja poszczególnych, indywidualnych ognisk zanieczyszczeń w kolejności najbardziej zagrażających środowisku pozwoli na skuteczne działania ochronne i/lub ograniczające przedostawanie się substancji chemicznych do górotworu. Rozsądne, uporządkowane i zintensyfikowane działania naprawcze zapewnią z kolei osiągnięcie zakładanego celu remediacyjnego, co doprowadzi do oczyszczenia środowiska gruntowo – wodnego, a jednocześnie do polepszenia jakości życia okolicznych mieszkańców.

Stawiając jako nadrzędny cel poprawę stanu środowiska naturalnego i jakości życia lokalnej społeczności Bydgoszczy (Osiedle Awaryjne, Brdy Ujście) oraz miejscowości Otorowo, Płątnowo, Łęgnowo niezbędne jest jak najszybsze podjęcie działań naprawczych na terenie dawnych ZCh „Zachem”. Zanieczyszczenie wód podziemnych jest problemem często bagatelizowanym, ponieważ wszystkie złożone procesy hydrogeochemiczne, degradacja stanu środowiska oraz rzeczywista migracja substancji odbywają się pod powierzchnią terenu i są niewidoczne. Zanieczyszczenie wód podziemnych stanowi jednakże realne zagrożenie i wymusza pilną remediację. Ponadto zapobieganie powstawaniu nowych szkód i zagrożeń oraz rewitalizacja terenów zdegradowanych to kluczowe kwestie związane z uporządkowaniem rozwoju nowoczesnej przestrzeni miejsko-przemysłowej zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju.

2. Materiały wykorzystane do realizacji opracowania

Opracowanie niniejsze prezentuje zdaniem autorów najbardziej aktualny i najdokładniejszy stan rozpoznania zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego na obszarze dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy. Opracowanie na bardzo szerokim zbiorze danych zarówno archiwalnych jak również wykonanych przez jego autorów. Najistotniejsze znaczenie w tym względzie mają, w szczególności:

- analiza i szczegółowa interpretacja ogółu danych geologicznych i hydrogeologicznych a także danych obrazujących stan zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego;
- badania własne stanu zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego;
- badania modelowe przepływu wód i migracji zanieczyszczeń w odniesieniu do skali lokalnej i regionalnej.

Wykaz wykorzystanych materiałów archiwalnych:

1. Andrzejewski W., 2011 – Raport sozologiczny z analizą odpadów. Geoprogram. Bydgoszcz
2. Andrzejewski W., Pachurka A., Urban R., Wesołowski P., 2010 – Dokumentacja geologiczna określająca stopień zanieczyszczenia związkami fenolowymi oraz zasięgu zalegania odpadów poprodukcyjnych w podłożu nieczynnego składowiska odpadów przy ul. Zielonej w granicach Z.Ch. ZACHEM S.A. w Bydgoszczy. Bydgoszcz (nie publikowane, archiwum RDOŚ Bydgoszcz)
3. Czop M., 2010 – Hydrogeologiczny model numeryczny ZCh „Zachem” w Bydgoszczy [w:] Dodatek nr 2 do dokumentacji hydrogeologicznej określającej warunki hydrogeologiczne w rejonie Zakładów Chemicznych w Bydgoszczy. Przedsiębiorstwo Geologiczne, Kielce
4. Fert Z., Makarewicz B., 1988 - Badania petrograficzno – litologiczne osadów czwartorzędowych dla Szczegółowej mapy geologicznej Polski 1:50 000, ark. Bydgoszcz Wschód. Warszawa
5. Geokart-International Sp. z o.o. (pod nadz. Głównego Geodety Kraju), 2000 (a) – Mapa topograficzna 1:10 000, ark. Bydgoszcz (N-34-97-C-a-3). Rzeszów
6. Geokart-International Sp. z o.o. (pod nadz. Głównego Geodety Kraju), 2000 (b) – Mapa topograficzna 1:10 000, ark. Bydgoszcz – Łęgnowo (N-34-97-C-b-3). Rzeszów
7. Geokart-International Sp. z o.o. (pod nadz. Głównego Geodety Kraju), 2000 (c) – Mapa topograficzna 1:10 000, ark. Bydgoszcz – Zimne Wody (N-34-97-C-a-4). Rzeszów
8. Geokart-International Sp. z o.o. (pod nadz. Głównego Geodety Kraju), 2000 (d) – Mapa topograficzna 1:10 000, ark. Emilianowo (N-34-97-C-c-2). Rzeszów
9. Geokart-International Sp. z o.o. (pod nadz. Głównego Geodety Kraju), 2000 (e) – Mapa topograficzna 1:10 000, ark. Otorowo (N-34-97-C-d-1). Rzeszów

10. Geokart-International Sp. z o.o. (pod nadz. Głównego Geodety Kraju), 2000 (f) – Mapa topograficzna 1:10 000, ark. Stryzek (N-34-97-C-c-1). Rzeszów
11. GEO-KAT, 2007 - Wniosek o uzgodnienie warunków przeprowadzenia działań naprawczych środowiska gruntowo-wodnego w północno – wschodniej części terenu Zakładów Chemicznych w Bydgoszczy. Warszawa
12. Grzegorzewski G., Andrzejczak U., Wiśniewska-Czupryna J., Zwierzchowska T., 2010 - Dodatek nr 2 do dokumentacji określającej warunki hydrogeologiczne w rejonie Zakładów Chemicznych w Bydgoszczy (podsumowanie wyników badań w lokalnym monitoringu jakości wody w latach 2005 – 2009). Kielce
13. Kozerski B. (red), 2000 – Objasnienia do Mapy Hydrogeologicznej Polski 1:50 000, ark. Bydgoszcz Wschód (319). PIG Warszawa
14. Kozłowska M., Kozłowski I., 1992 – Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski 1:50 000, ark. Bydgoszcz Wschód (319). PIG, Warszawa
15. Kuberski D., Kuśmierski K., Celejowska-Tokar P., 2009 - RAPORT ROCZNY z obserwacji i kontroli wód podziemnych (monitoringu lokalnego) w rejonie składowiska przy ul. Zielonej Zakładów Chemicznych ZACHEM S.A. obejmującego otwory Pz4, Pz7, P13, P14, P17, P18, P19, P20, P21. Warszawa
16. Kuberski D., Kuśmierski K., Celejowska-Tokar P., 2009 - RAPORT ROCZNY z obserwacji i kontroli wód podziemnych (monitoringu lokalnego) w rejonie pompowni I^o wód wiślanych Zakładów Chemicznych ZACHEM S.A. w Bydgoszczy w roku 2008. Warszawa
17. Kuberski D., Kuśmierski K., Celejowska-Tokar P., 2009 - RAPORT ROCZNY z obserwacji i kontroli wód podziemnych (monitoringu lokalnego) w rejonie ujęcia wody pitnej „S” Zakładów Chemicznych ZACHEM S.A. w Bydgoszczy w roku 2008. Warszawa
18. Kuberski D., Kuśmierski K., Celejowska-Tokar P., 2009 - RAPORT ROCZNY z obserwacji i kontroli wód podziemnych (monitoringu lokalnego) ujęć wody chłodniczej Zakładów Chemicznych ZACHEM S.A. w Bydgoszczy w roku 2008. Warszawa
19. Kuberski D., Kuśmierski K., Celejowska-Tokar P., 2009 - RAPORT ROCZNY z obserwacji i kontroli wód podziemnych (monitoringu lokalnego) w rejonie tzw. barierowego ujęcia wody Zakładów Chemicznych ZACHEM S.A. w Bydgoszczy w roku 2008. Warszawa
20. Kuberski D., Kuśmierski K., Celejowska-Tokar P., 2009 - RAPORT ROCZNY z obserwacji i kontroli wód podziemnych (monitoringu lokalnego) w rejonie stawu osadowego EPI (SOE) na terenie Zakładów Chemicznych ZACHEM S.A. w Bydgoszczy w roku 2008. Warszawa
21. Kuberski D., Kuśmierski K., Celejowska-Tokar P., 2009 - RAPORT ROCZNY z obserwacji i kontroli wód podziemnych (monitoringu lokalnego) w rejonie Zakładów Chemicznych ZACHEM S.A. w Bydgoszczy w roku 2008. Warszawa
22. Kuberski D., Kuśmierski K., Celejowska-Tokar P., 2009 - RAPORT ROCZNY z obserwacji i kontroli wód podziemnych (monitoringu lokalnego) w rejonie składowiska przy ul. Elektrycznej (ISO) Zakładów Chemicznych ZACHEM S.A. obejmującego otwory Pz4, Pz5, Pz6, Pz7, Pz9, Pz10, Pz11. Warszawa
23. Narwojsz A., 1989 – Dokumentacja hydrogeologiczna badań migracji skażeń w rejonie Zakładów Chemicznych „Organika – Zachem” w Bydgoszczy. Preds. Geol., Warszawa

24. Narwojsz A., 2001 – Dokumentacja określająca warunki hydrogeologiczne w rejonie ul. Zielonej na terenie Zakładów Chemicznych ZACHEM w Bydgoszczy. Przedsiębiorstwo Hydrogeologiczne Sp. z o.o. w Gdańsku. Gdańsk
25. Narwojsz A., Odoj M., 2004 – Dodatek nr 1 do dokumentacji określającej warunki hydrogeologiczne w rejonie Zakładów Chemicznych w Bydgoszczy (podsumowanie wyników badań w lokalnym monitoringu jakości wody w latach 1999 – 2003). Przedsiębiorstwo Hydrogeologiczne Sp. z o.o. Gdańsk
26. Narwojsz A., 2007 – Sprawozdanie z pracy ujęcia „barierowego” Zakładów Chemicznych ZACHEM S.A. w Bydgoszczy w 2007 r. Przedsiębiorstwo Hydrogeologiczne Sp. z o.o. Gdańsk
27. Narwojsz A., 2007 – Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów ujęć wody podziemnej z utworów czwartorzędowych na terenie Zakładów Chemicznych w Bydgoszczy. Przedsiębiorstwo Hydrogeologiczne. Gdańsk
28. Narwojsz A., 2007 – Raport roczny z obserwacji i kontroli wód podziemnych (monitoringu lokalnego) w rejonie składowisk przy ul. Zielonej na terenie Zakładów Chemicznych w Bydgoszczy w roku 2007. Przedsiębiorstwo Hydrogeologiczne Sp. z o.o. Gdańsk
29. Schiegel, 1878 – Mafsstab 1:25000 der natürlichen Länge. Hopfengarten 1507
30. Sckerl, 1878 – Mafsstab 1:25000 der natürlichen Länge. Bromberg 1427
31. Smarzyński A., Sadowski O., 2005 – Ujęcie barierowe jako element systemu przejmującego zanieczyszczone wody gruntowe z rejonu składowisk przy ul. Zielonej w Bydgoszczy. Hydrogeologia Kujaw i Dolnego Powiśla. Przewodnik Sesji terenowych. Toruń
32. Technologia, 1993 – Technologia utylizacji wód z ujęcia „barierowego”. Praca badawcza zespołu Wydziału Badawczego Zakładów Chemicznych „Organika – Zachem” w Bydgoszczy
33. WS Atkins, 2007 – Wniosek o uzgodnienie warunków przeprowadzenia działań naprawczych środowiska gruntowo – wodnego w rejonie ul. Zielonej na terenie ZACHEM S.A. w Bydgoszczy, WS Atkins – Polska Sp. z o.o. Warszawa
34. WS Atkins, 2007 – Operat wodnoprawny na pobór wód podziemnych z ujęcia barierowego zlokalizowanego na terenie ZACHEM S.A. w związku z prowadzoną rekultywacją. Warszawa
35. WS Atkins, 2007 – Wniosek o uzgodnienie warunków przeprowadzenia działań naprawczych środowiska gruntowo-wodnego w rejonie ul. Zielonej na terenie ZACHEM S.A. w Bydgoszczy. Warszawa
36. Zachem, 1991 – Protokół z inwentaryzacji odpadów nagromadzonych w składowiskach Z.Ch. „Organika – Zachem”. Bydgoszcz

Wykaz wykorzystanej literatury w języku polskim:

1. Bogacka T., Makowski Z., Ceglarski R., 1996 – Rozkład chlorofenoli w środowisku wodnym. Roczn. Państw. Zakł. Hig. 47(2):181-195.

2. Dąbrowski S., Kapuściński J., Nowicki K., Przybyłek J., Szczepański A., 2001 – Metodyka modelowania matematycznego w badaniach i obliczeniach hydrogeologicznych. Poradnik metodyczny. BWN, Poznań
3. Dmitruk U., Zbieć E., Dojlido J., 2006 – Występowanie i oznaczanie chlorofenoli w środowisku wodnym. Ochrona Środowiska. Rok 28(3):25-28
4. Dmoch J., 1978 – Jura i kreda w rejonie Bydgoszczy. Kwart. Geol. T.22 nr 4
5. Gałęcki J., 1964 – Preparatyka nieorganiczna. WNT, Warszawa. 755-757
6. INEOS Phenol, 2014 – Karta charakterystyki. Gladbeck
7. Jancewicz A., Dmitruk U., Kwiatkowska A., 2011 - Badania zawartości wybranych substancji halogenoorganicznych (AOX) w wodzie i ściekach. Ochrona Środowiska Vol. 1 nr 1, 25-29
8. Kiecak A., 2014 - Remediacja wód podziemnych zanieczyszczonych tri- i tetrachloroetenem w rejonie ujęcia Nowa Dęba (praca doktorska). Kraków
9. Kleczkowski A. S. (red), 1990 – Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony, 1:50000 wraz z objaśnieniami. Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, AGH, Kraków
10. Kleczkowski A.S. Różkowski A. (pod red.), 1997 – Słownik hydrogeologiczny. Ministerstwo Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa. Wyd. TRIO, Warszawa
11. Kołodziejczyk A., 2011 – <http://www.chem.pg.gda.pl/Katedry/Organa/attachments/article/90-9.%20Alkohole.doc> (dostęp 21.01.2015 r.)
12. Kondracki J., 2009 - Geografia regionalna Polski. PWN Warszawa
13. Kowalczyk A., Rubin H., Rubin K., Trybulec K., 2001 – Zanieczyszczenie wód podziemnych w utworach węglanowych triasu w rejonie Tarnowskich Gór trichloroetenem i tetrachloroetenem. Współczesne Problemy Hydrogeologii. Wrocław, 219-229
14. Kowalski Z., Gorazda K., 2015 – http://www.chemia.pk.edu.pl/wydzial/pliki/EKOLOGIA1_2-_3_4_ost.pdf (dostęp 01.05.2015 r.)
15. Kret E., 2013 - Krążenie wód podziemnych zanieczyszczonych tri- i tetrachloroetylenem w warunkach eksploatacji ujęcia Nowa Dęba (praca doktorska) Kraków
16. Kwiatkowska – Malina J., Pyrcz C., Zaborski B., 2011 – „Sprawdzanie o stanie gleby” narzędziem identyfikacji i oceny zanieczyszczenia gleb [w:] pod red. Malina G. Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych. Poznań
17. Lewandowski G., Milchert E., 2002 – Podstawy technologii produkcji fenolu i acetonu metodą kumenową. Cz. II. Utlenianie kumenu i rozkład wodoronadtłenu. Przemysł chemiczny. 81(2):103-105
18. Macioszczyk A., 1987 – Hydrogeochemia. Wyd. Geol. Warszawa
19. Majer A., 2010 - Socjologia i przestrzeń miejska. PWN Warszawa

20. Malina G., 2007 – Likwidacja zagrożenia środowiska gruntowo – wodnego na terenach zanieczyszczonych. Seria Monografie 132, Wyd. Politechniki Częstochowskiej. Częstochowa
21. Malina G., 2012 – Holistyczne podejście w gospodarowaniu terenami zdegradowanymi: europejski projekt Hombre [w:] pod red. Malina G.: Rekultywacji i rewitalizacja terenów zdegradowanych. Poznań
22. Paczyński B., Sadurski A. (red), 2007 – Hydrogeologia regionalna Polski. T 1. Wody słodkie. PIG Warszawa
23. Perelman A.J., 1971 – Geochemia krajobrazu. PWN Warszawa
24. PSH (Państwowa Służba Hydrogeologiczna), 2015 - http://www.psh.gov.pl/artykuly_i_publicacje/publikacje/charakterystyka-geologiczna-i-hydrogeologiczna-zweryfikowanych-jcwpd.html (dostęp 26.07.2014 r.)
25. Pszczołkowski M., Czechowski M., 2011 – Wybuchowa historia Bydgoszczy. Informator. Muzeum Okręgowe im. Leona Wyczółkowskiego w Bydgoszczy Exploseum DAG Fabrik Bromberg, Bydgoszcz
26. Witczak S., Kania J., Kmiecik E. 2013 - Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa
27. Witkowski A., Kowalczyk A., Rubin H., Rubin K., 2008 – Groundwater quality and migration of pollutants in the multi-aquifer system of the former chemical works „Tarnowskie Góry” area. Proceedings of the Conference “The abiotic environment – evaluation of changes and hazards – case studies”. Polish Geological Institute Special Papers, 24:123-130
28. Witkowski A., 2009 – Uwagi o monitoringu wód podziemnych dla składowisk odpadów komunalnych. Biuletyn PIG 436: 535-546

Wykaz wykorzystanych pozycji literaturowych w języku obcym:

1. Aral M.M., Taylor S.W., 2011 – Groundwater quantity and quality management. ASCE. Virginia
2. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1999 – Chlorophenols. U.S. Department of Health and Human Service Public Health Service. Atlanta, GA
3. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2005 – Aniline CAS #62-53-3. Division of Toxicology ToxFAQs™. Department of Health and Human Service Public Health Service. Atlanta, GA
4. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2011 – ToxGuide™ for Phenol C₆H₆O. U.S. Department of Health and Human Service Public Health Service. Atlanta, GA
5. Avitabile G., 2009 – Phenolic resins. Chapter 4: <http://wpage.unina.it/avitabil/testi/PheForm.pdf> (dostęp 31.10.2014 r.)

6. Boule P., Guyon C., Lemaire J., 1982 – Photochemistry and environment. IV. Photochemical behavior of monochlorophenols in dilute aqueous solution. *Chemosphere*. 11(12):1179-1188
7. CEP (Canadian Environmental Protection), Act. 1999 - Priority Substances List State Of The Science Report For Ethylene Glycol. Environment Canada. Health Canada, December 2000
8. Cherry J.A., Feenstra S., Mackay D.M., 1992 – Developing rational goals for in situ remedial technologies. *Subsurface Restoration. Conference Proceedings, Third International Conference on Ground Water Quality Research*. National center for Ground Water Research, Dallas
9. Clement T.P., Johnson C.D., Sun Y., Klecka G.M., Bartlett C. 2000 – Natural attenuation of chlorinated ethane compounds: model development and field-scale application at the Dover site. *Journal of Contaminant Hydrology* 42, 113-140
10. Cohen R.M., Mercer J.W., Greenwald R.M., Beljin M.S., 1997 – Design Guidelines for Conventional Pump-and-Treatment Systems. EPA/600/R-94/123, Ada
11. D'Oliveira J.C., Al-Sayyed G., Pichat P., 1990 – Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in TiO₂ aqueous suspension. *Environ. Sci. Technol.* 24(7):990-996
12. Dodge R.H., Cerniglia C.E., Gibson D.T., 1979 – Fungal metabolism of biphenyl. *Biochem. J.*, 178:223-230
13. Domenico P.A., Schwartz F.W. 1990 – Physical and chemical hydrology. John Wiley & Sons. New York
14. Edwards B., Voyta J.C., 1988 - Purification of stable water-soluble dioxetanes. WO 1990002742 A1 (patent USA)
15. Eisenhauer H.R., 1963 – The ozonization of phenolic wastes. *J. Water Pollut. Control Fed.* 40(11):1887-1899
16. EPA (Environmental Protection Agency) 1998 - Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. Washington (EPA/600/R-98/128)
17. EPA (Environmental Protection Agency), 2000 – Preliminary Data Summary. Airport Deicing Operations (Revised). Washington D.C.
18. EPA (Environmental Protection Agency), 2005 - Waste from the Production Of Dyes and Pigments Listed as Hazardous. EPA530-F-05-004
19. Fetter C.W., 1999 – Contaminant hydrogeology. Prentice Hall. New York
20. Freez R.A., Cherry J.A., 1979 – Groundwater. Prentice Hall. New York
21. Freitag D., Scheunert I., Klein W., Korte F., 1984 – Long – term fate of 4-chloroaniline-14C in soil and plants under out-door conditions. A contribution to terrestrial ecotoxicology of chemicals. *J. Agric. Food Chem.* 32(2):203-207
22. Godsy E.M., Goerlitz D.F., Ehrlich G.G., 1983 – Methanogenesis of phenolic compounds by a bacterial consortium from a contaminated aquifer in St. Louis Park, Minnesota. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 30(3):261-268

23. Grøn C. 1995 – AOX in groundwater. Naturally-Produced Organohalogenes . Environment & Chemistry Vol. 1. 49-64
24. Grøn C. 2005 – Organic halogens in Danish groundwaters. Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment. Lecture Notes in Earth Sciences Vol. 33, 495-506
25. Hammes F., Verstraete W., 2002 – Key roles of pH and calcium metabolism in microbial carbonate precipitation. Reviews in Environmental Science and Biotechnology. V. 1 (1): 3 - 7
26. Hem J.D., 1970 – Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. Geol. Surv. Wat. Supp. Pap. 1473
27. Hendricks D.W., 2007 – Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical. CRC Press Boca Raton (FL). 44–62
28. Hopkins G.D., Munakata J., Semprini L., McCarty P.L., 1993 – Trichloroethylene Concentration Effects on Pilot Field-Scale In-Situ Groundwater Bioremediation by Phenol-Oxidizing Microorganisms. Environ. Sci. Technol. (27):2542-2547
29. Hsiao C.Y., Lee C.L., Ollis D.F., 1983 – Heterogenous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH₂Cl₂), chloroform (CHCl₃), and carbon tetrachloride (CCl₄) with illuminated TiO₂ photocatalyst. Journal of Catalysis. V. 82, Issue 2: 418 - 423
30. Hwang H.M., Hodson R.E., Lee R.F., 1986 – Degradation of phenol and chlorophenols by sunlight and microbes in estuarine water. Environ. Sci. Technol. 20(10):1002-1007
31. IEA (International Energy Agency), 2011 – potential impacts on groundwater resources of CO₂ geological storage. IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG)
32. Ingebristen S.E., Sanford W.E. 1998 – Groundwater in geologic processes. Cambridge University Press
33. Isobe T., Nishiyama H., Nakashima A., Takada H., 2001 – Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distributions. Environ. Sci. Technol. 35 (6): 1041 – 1049
34. Kanno S., Nojima K., 1979 – Studies of photochemistry of aromatic hydrocarbons. V. Photochemical reaction of chlorobenzene with nitrogen oxides in air. Chemosphere. 8(4):225-232
35. Kanno S., Nojima K., Ohya T., 1982 – Formation of cyanide ion or cyanogen chloride through the cleavage of aromatic rings by nitrous acid or chlorine. IV. On the reaction of aromatic hydrocarbons with hypochlorous acid in the presence of ammonium ion. Chemosphere. 11(7):663-337
36. Keith L.H., Walters D.B., 1992 – The National Toxicology Program's Chemical Data Compendium – Volume II. Chemical and Physical Properties. MI: Lewis Publishers, Chelsea
37. Kobayashi H., Rittman B.E., 1982 – Microbial removal of hazardous organic compound, Environ. Sci. Technol., 16(3):170a-183a

38. Kollig H.P., 1993 – Environmental fate constants for organic chemicals under consideration for EPA's hazardous waste identification projects, Office of Research and Development, U.S. EPA Report 600/R-95/039, p.18
39. Koot C., Van der Wijk M., Stook P., Van der Pal J.C.N., 2011 – Natural capping of the landfill volgermeer polder [w:] pod red. Malina G.: Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych. Poznań
40. Kristensen E., Ahmed S.I., Devol A.H., 1995 – Aerobic and anaerobic decomposition of organic matter in marine sediment: Which is fastest? *Limnol. Oceanogr.* 40(8): 1430 - 1437
41. Kuo P.P.K., Chian E.S.K., Chang B.J., 1977 – Identification of end products resulting from ozonation and chlorination of organic compounds commonly found in water. *Environ. Sci. Technol.* 11(13):1177-1181
42. Kutsuki K., Ono T., Hirose K., 2007 - First-principles study on electronic structure of Si/SiO₂ interface - Effect of interface defects on local charge density. *Science and Technology of Advanced Materials.* V.8: 204–207
43. Liebes S.M., 2009 – Introduction to marine biogeochemistry. Second edition. Elsevier (Academic Press), London
44. Ligorati F., Sartorio E., 1980 - Process for the thermal decomposition of phenol pitch, US Patent 4339605 A
45. Loehr R.C., Matthews J.E., 1992 – Loss of organic chemicals in soil: pure compound treatability studies. *J. Soil. Contam.*, 1(4):339-360
46. Lyons C.D., Katz S.E., Bartha R., 1985 – Fate of herbicide-derived aniline residues during ensilage. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 35(5):704-710
47. Minard R.D., Russel S., Bollag J.M., 1977 – Chemical transformation of 4-chloroaniline to a triazene in a bacterial culture medium. *J. Agric. Food Chem.* 25(4):841-844
48. Montgomery J.H., 2000 – Groundwater chemicals desk reference 3rd edition. Lewis Publishers
49. Moza P.N., Fytianos, K., Samanidou, V., Korte, F.F., 1988 – Photodecomposition of chlorophenols in aqueous medium in presence of hydrogen peroxide. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 41(5):678-682
50. Nielsen O.G., Haugen O.A., Zahlse K., Halgunset J., Helseth A., Aarset H., Eide I., 1988 – Toxicity of n-C9 to n-C13 alkanes in the rat on short term inhalation. *Pharmacol. Toxicol.* 62(5):259-266
51. NRC (National Research Council), 1994 – Water Science and Technology Board. Alternatives for Ground Water Cleanup, Washington
52. OTA (Office of Technology Assessment), 1984 – Protecting the nation's groundwater from contamination, OTA-0-233, Office of Technology Assessment, Washington D.C.
53. Parris G.E., 1980 – Covalent binding of aromatic amines to humates. 1. Reactions with carbonyls and quinones. *Environ. Sci. Technol.* 14(9): 1099-1106

54. Peng Z., Kenneth M.M.Jr., 1993 – Theoretical Investigation of the $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$. Reaction in the Gas and Aqueous Phases. Journal of the American Chemical Society, (115): 9640 – 9647
55. Pillai P., Helligs C.S., Dragun J., 1982 – Soil-catalyzed oxidation of aniline. Chemosphere. 11(3):299-317
56. Rashkeev S.N., Fleetwood D.M., Schrimpf R.D., Pantelides S.T., 2001 - Defect generation by hydrogen at the Si-SiO₂ interface. Physical Review Letters. V. 87 No. 16
57. Rashkeev S.N., Fleetwood D.M., Schrimpf R.D., Pantelides S.T., 2002 - Dual behavior of H⁺ at Si-SiO₂ interfaces: Mobility versus trapping. Physical Review Letters. V. 81 No. 10
58. Sah C.T., 1996 - Fundamentals of solid-state electronics. Solution Manual. Uto-Print, Singapore
59. Sara M.N., 2003 – Site Assessment and Remediation Handbook. Second Edition. Lewis Publishers, USA
60. SEPA (Scottish Environmental Protection Agency), 2015 – Octylphenol (Ops): <http://apps.sepa.org.uk/spripa/Pages/SubstanceInformation.aspx?pid=157> (dostęp 16.04.2015 r.)
61. Sharma V.K., Anquandah G.A.K., Yngard R.A., Kim H., Fekete J., Bouzek K., Ray A.K., Golovko D., 2009 – Nonylphenol, octylphenol, and bisphenol-A in the aquatic environment: A review on occurrence, fate, and treatment. Journal of Environmental Science and health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. V.44, Issue 5: 423-442
62. Smith L.R., Rosazza J.P., 1974 – Degradation of volatile chlorinated aliphatic priority pollutants in groundwater. Environ. Int., 19(4):291-298
63. Smith R.V., Rosazza J.P., 1974 – Microbials models of mammalian metabolism. Aromatic hydroxylation. Arch. Biochem. Biophys. 161(2):551-558
64. Sorensen O., 1985 - Spurenanalyse von Chlorphenolen in Trinkwasser, Vom Wasser: 51, 259 RTECS
65. Sumpter J.P., Jobling S., 1995 – Vitellogenesis as biomarker for estrogenic contamination in the aquatic environment. Environ. Health Percpect. 103 (Suppl 7): 173 - 178
66. Takahashi H., 1990 – Ozonation of several organic compounds having low molecular weight under ultraviolet irradiation. Ozone Sci. Eng. 12(1): 1-18
67. Todd D.K., Mays L.W., 2005 – Groundwater Hydrogeology. Third Edition. Wiley, USA
68. Trauth R., Xanthopoulos C. 1997 – Non-point pollution of groundwater in urban areas. Water Resources Research Vol. 31 No. 11, 2711-2718
69. Vainshav D.D., Babeu L., 1987 – Comparison of occurrence and rates of chemical biodegradation in natural waters. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 39(2): 237 – 244
70. Verschueren K., 1983 – Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. Van Nostrand Reinhold. New York

71. Weiner E.R., 2008 – Applications of environmental aquatic chemistry. A practical guide – Second edition. CRC Press. Boca Raton
72. Windholz M., 1976 – The Merck index: An encyclopedia of chemicals and drugs. 9th ed. Merck
73. Young W.F., Horth, H., Crane, R., Ogden, T., Arnott, M., 1996 – Taste and odour threshold concentration of potential potable water contaminants. Water Res. 30(2):331-340

Wykaz norm i aktów prawnych:

1. PN-72/C-04550.03 – Woda i ścieki. Badania zawartości syntetycznych substancji powierzchniowo czynnych oraz ich biochemicznego utleniania. Oznaczanie niejonowych polietoksylowych syntetycznych substancji powierzchniowo czynnych metodą kolorymetryczną z rodanokobaltnym amonowym
2. PN-EN 12457 – 2:2002 Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości)
3. PN-EN 12457-2:2006 – Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10L/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości)
4. PN-EN 12673:2004 – Jakość wody. Oznaczanie niektórych wybranych chlorofenoli w wodzie z zastosowaniem chromatografii gazowej
5. PN-EN ISO 10301:2002 – Jakość wody. Oznaczanie łatwo lotnych chlorowcowych pochodnych węglowodorów. Metody z zastosowaniem chromatografii gazowej
6. PN-EN ISO 11885:2009 – Jakość wody. Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)
7. PN-EN ISO 17294-1:2007 – Jakość wody. Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 1: Wytyczne ogólne
8. PN-EN ISO 17294-2:2006 – Jakość wody. Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków
9. PN-EN ISO 9562:2007 – Jakość wody. Oznaczanie adsorbowlanych, organicznie związanych chlorowców (AOX)
10. PN-ISO 11423-1:2002 – Jakość wody. Oznaczanie benzenu i niektórych pochodnych. Część 1: Metoda analizy fazy nadpowierzchniowej z zastosowaniem chromatografii gazowej
11. PN-ISO 14235:2003 – Jakość gleby. Oznaczanie zawartości węgla organicznego w glebie przez utlenianie dwuchromianem (VI) w środowisku kwasu siarkowego (VI)

12. PN-ISO 6439:1994 – Jakość wody. Oznaczanie indeksu fenolowego. Metody spektrometryczne z 4-aminoantypiryną po destylacji
13. PN-ISO 10381-1:2008 – Jakość gleby. Pobieranie próbek. Część 1: Zasady opracowywania programów pobierania próbek.
14. RDW, 2000 – Ramowa Dyrektywa Wodna 2000/60/EC Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. w sprawie ustanowienia ram działalności Wspólnoty w zakresie polityki wodnej, (Dz. Urz. L 327 z 22.12.2000), Bruksela; *wersja polska*
15. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleb oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. nr 165 poz. 1359)
16. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. 2007 nr 61 poz. 417)
17. WHO (World Health Organization), 1981 - Environmental Health Criteria, No. 19. Geneva
18. WHO (World Health Organization), 1996 – Guidelines for drinking quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva
19. WHO (World Health Organization), 2000 - Concise International Chemical Assessment Document 22. Ethylene Glycol: Environmental aspects. Geneva

Wykaz źródeł innych niż w/w:

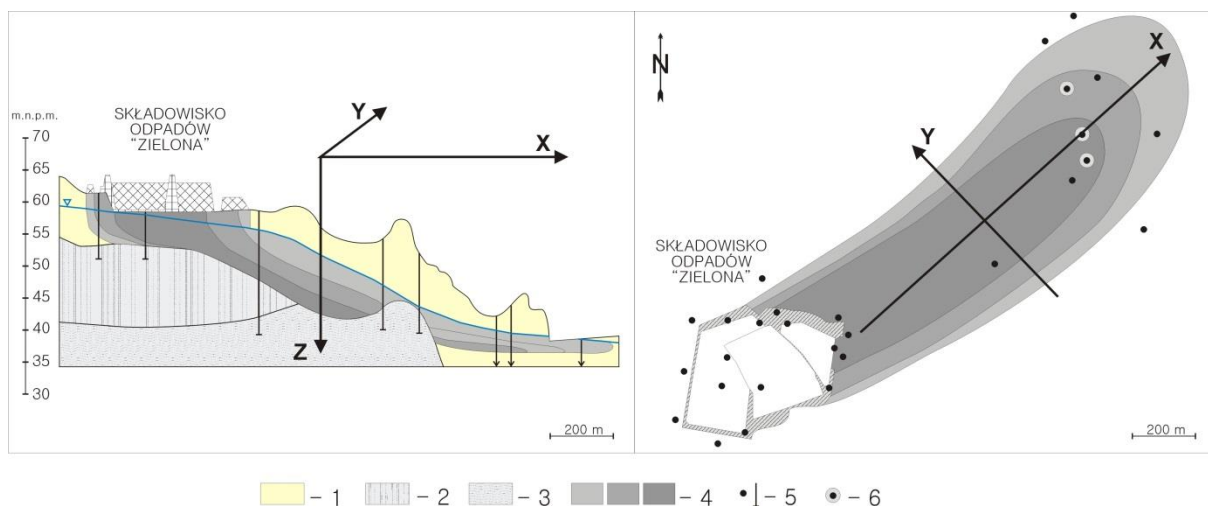
1. Wizje terenowe;
2. Wywiady:
 - a. z pracownikami dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy: Andrzej Smarzyński, Olgierd Sadowski, Katarzyna Szwagrak, (Andrzej Narwojsz),
 - b. z pracownikami RDOŚ Bydgoszcz: Danuta Lewandowska,
 - c. z geologiem powiatowym Ewą Piekarską oraz geologiem wojewódzkim Aleksandrem Matczyńskim,
 - d. z pracownikami masy upadłościowej Infrastruktury Kapuściska S.A.: Grzegorz Floryszak (Syndyk), Lucjan Wójcik, Andrzej Gorzka;
3. Dyskusja merytoryczna w Urzędzie Miasta Bydgoszczy z Panią Prezydent Grażyną Ciemniak, w obecności pracowników Urzędu i Prezesa Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Bydgoszczy Stanisławem Drzewieckim (6 września 2013 r., Bydgoszcz);
4. Strona internetowa: www.zachem.com.pl – dostęp 17.11..2012 r.;
5. Elektroniczne dane hydrogeologiczne pozyskane z zasobów Banku HYDRO (PIG – PIB) dla wszystkich otworów z obszaru Miasta Bydgoszczy, obejmujące:
 - a. Profile litologiczno – stratygraficzne (5653 otwory),
 - b. Wyniki próbnego pompowania (1442 otwory),
 - c. Budowa techniczna otworu, wraz z zafiltrowaniem (1405 otworów),
 - d. Określenie zasobów otworu oraz analizy chemiczne wód podziemnych;

6. Współpraca z Miejskimi Wodociągami i Kanalizacją Sp. z o.o. w Bydgoszczy (2013 – 2014) w ramach realizowanych prac w europejskim programie stypendialnym „Krok w przyszłość – stypendia dla doktorantów” edycja 5.1. w województwie kujawsko – pomorskim;
7. Współpraca z Laboratorium Analityki Ochrony Środowiska w Bydgoszczy (2014 – 2015) w ramach realizowanych prac w europejskim programie stypendialnym „Krok w przyszłość – stypendia dla doktorantów” edycja 5.2. w województwie kujawsko – pomorskim;
8. Badania własne.

3. Metodyka badań własnych

3.1. Stan zanieczyszczenia wód podziemnych

Kartowanie hydrogeologiczne objęło analizę morfologii czwartorzędowego zwierciadła wód podziemnych. Pomiary zalegania zwierciadła wody wykonano w około 100 otworach (piezometry, studnie) na obszarze całych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy (rok 2012) oraz obszarach przyległych. W kolejnych latach (2013 – 2014) badania zostały zawężone do bezpośredniego otoczenia składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” oraz w zasięgu związanej z nim chmury zanieczyszczeń. Podczas pomiarów wdrożono przestrzenne opróbowanie 3D, z uwzględnieniem zmienności w poziomie (x,y), jak i w pionie (z) (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat opróbowania 3D w rejonie składowiska odpadów „Zielona”

Legenda: 1 – piasek, 2 – glina, 3 – iły i mułki, 4 –zasięgi zanieczyszczeń, 5 – piezometr,
6 – studnie ujęcia barierowego

Opróbowanie wykonano techniką „low flow” tj. z małym wydatkiem pompowania rzędu $0,5 \div 1,0$ L/min z wykorzystaniem pompy perystaltycznej Eijkelkamp. Szczególną uwagę poświęcono, aby pobierane próby spełniały kryterium reprezentatywności dla monitorowanego systemu wodonośnego i były wiarygodne (Witkowski, 2009).

Ponadto w każdym piezometrze o pełnym zafiltrowaniu wykonano ciągłe pomiary parametrów fizykochemicznych (PEW, T) w słupie wody z użyciem sondy Solinst TLC model 107. Każdorazowo wyniki weryfikowano *in situ* na powierzchni terenu, po wypompowaniu próbek wody podziemnej poprzez pomiary PEW, Eh, T i pH przy użyciu standardowych mierników terenowych firmy WTW. Próbkę wody pobierano co 1 m w obrębie słupa wody. Następnie wodę filtrowano ($0,45 \mu\text{m}$) oraz zakwaszono stężonym kwasem azotowym HNO_3 .

Próbki wód podziemnych poddano analizom chemicznym. Analizy składu chemicznego dla substancji nieorganicznych wykonano w Laboratorium Hydrogeochemicznym Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH (akredytacja AB 1050). Zakres analizy objął 47 oznaczeń z wykorzystaniem atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (metoda ICP-OES) dla makroskładników (PN-EN ISO 11885:2009), spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (metoda ICP-MS) dla mikroskładników (PN-EN ISO 17294-1:2007; PN-EN ISO 17294-2:2006) oraz miareczkowania i spektrofotometrii.

Analizy składu chemicznego dla substancji organicznych wykonano w Laboratorium Analityki Ochrony Środowiska w Bydgoszczy (akredytacja AB 621), które objęły 32 oznaczenia z wykorzystaniem 6 podstawowych metod: chromatografii gazowej z detekcją mas (metoda GC-MS) po ekstrakcji ciecz-ciecz (PN-EN 12673:2004), spektrofotometrii UV-VIS z 4-aminoantypiryną po destylacji (PN-ISO 6439:1994), spektrofotometrii absorpcyjnej cząsteczkowej (fotokolorymetria UV/VIS) (PN-72/C-04550.03), oraz chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów (metoda GC-ECD) po ekstrakcji ciecz-ciecz (PN-EN ISO 10301:2002), chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (metoda GC-FID) po ekstrakcji ciecz-ciecz (PN-ISO 11423-1:2002) i po ekstrakcji do fazy stałej, jak również

z wykorzystaniem metody bezwzględnej – absorpcji na węglu aktywnym i miareczkowania argentometrycznego metodą mikrokulometryczną (PN-EN ISO 9562:2007).

Ponadto w wodach podziemnych rejonu składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” wykonano oznaczenia w Laboratorium Wessling Sp. z o.o. (akredytacja AB 918), a także w laboratorium Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie (akredytacja AB 176). Oznaczono 17 związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z wykorzystaniem chromatografii gazowej z detekcją spektrometrią mas (metoda GC-MS), jak również stężenia siarkowodoru oraz ogólnego węgla (TOC, ang. total organic carbon) w wodach.

Rok 2012:

Przebadano 77 punktów, w tym 69 piezometrów i/lub studni głębinowych. Badania te objęły pomiary głębokości zalegania zwierciadła wody oraz pomiary parametrów fizykochemicznych *in situ*. Łącznie pobrano 101 próbek wód podziemnych, które poddano analizom chemicznym substancji nieorganicznych. Każda analiza obejmowała 47 oznaczeń (jony główne: Cl, HCO₃, SO₄, Ca, K, Mg, Na; składniki podrzędne: NO₂, NO₃, PO₄, Fe, Mn, SiO₂; mikroskładniki: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Br, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hg, I, Li, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr). Sumarycznie, w roku 2012 wykonano 4747 oznaczeń substancji nieorganicznych.

Rok 2013:

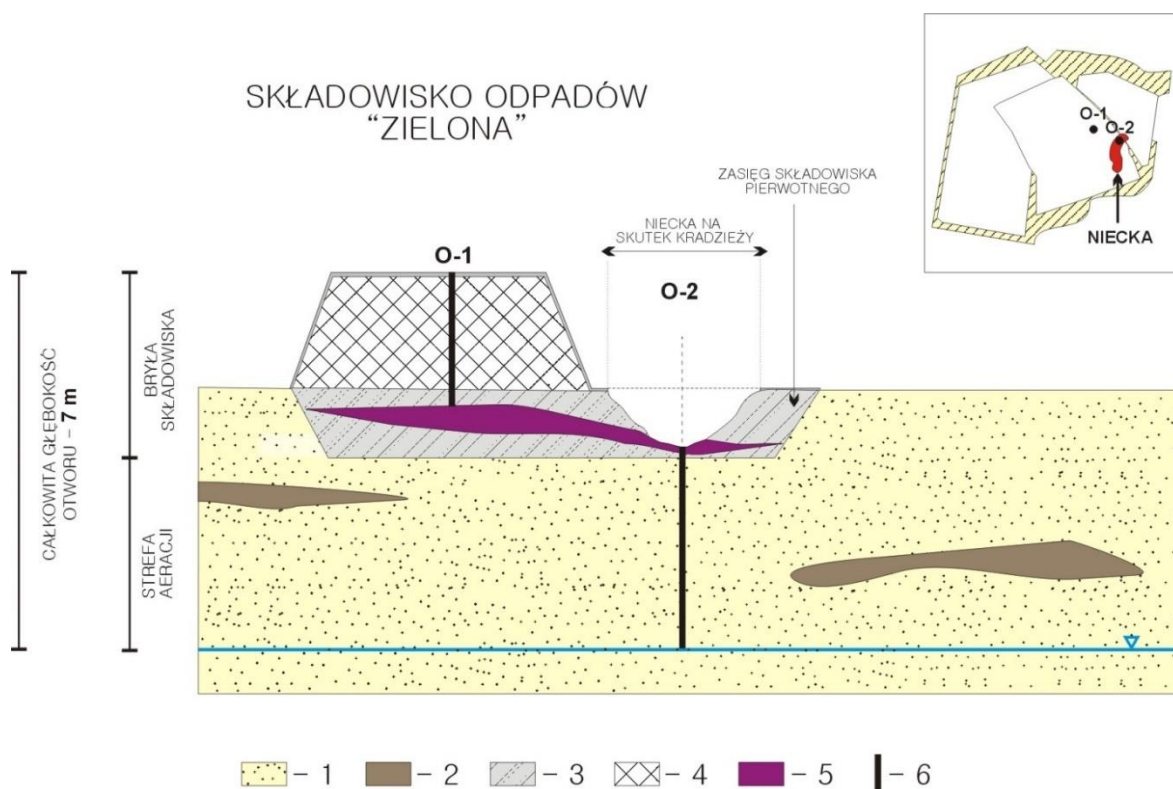
Badania prowadzono w 42 piezometrach i/lub studniach, z których pobrano po 1 próbce ze strefy dennej otworu. Wykonano zatem 42 nieorganiczne analizy chemiczne, co w efekcie daje 1974 oznaczenie. Jednocześnie w Laboratorium Wessling w Krakowie wykonano analizy chemiczne na zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w 18 próbkach wód podziemnych, które obejmowały 17 oznaczeń (naftalen, acenaftylen, acenaftalen, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-c,d)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene, suma WWA). Wykonano również analizę zawartości WWA i BTEX w osadzie ze składowiska „Zielona” – części ISO. Analiza ta objęła odpowiednio 18 i 15 oznaczeń organicznych. A zatem, łącznie wykonano 306 oznaczeń organicznych dla wód podziemnych oraz 33 dla osadu. W laboratorium WIOŚ w Krakowie oznaczono w tym czasie dla 11 prób wód podziemnych zawartość siarkowodoru H₂S, fenolu oraz ogólnego węgla organicznego (OWO), co sumarycznie daje 33 oznaczenia.

Rok 2014:

Standardowe pomiary hydrogeologiczne (zaleganie zwierciadła wód podziemnych, pomiary parametrów fizyko – chemicznych) wykonano w 27 piezometrach i/lub studniach, a następnie wody z tych punktów poddano nieorganicznym analizom chemicznym. Wykonano 1269 oznaczeń. W laboratorium LAOŚ wykonano pełne analizy organiczne dla 15 wytypowanych próbek wód podziemnych, które to obejmowały oznaczenie 32 substancji: fenole lotne, nitrobenzen, mononitrotoluen, dinitrotoluen, anilina, toluilendiamina, trichlorometan, tetrachlorometan, trichloroeten, tetrachloroeten, dichloroeten, dichlorometan, suma BTEX, benzen, toluen, ksyleny, etylobenzen, związki haloorganiczne (AOX), chlorek winylu, naftalen, di-(2-etyloheksylo)-ftalan, oktylofenole i estry oktylofenooksyetylowe, epichlorohydryna, 1,2,3-trichloropropan, chlorobenzen, o- i p-dichlorobenzen, chlorofenole, hydroksybifenyle, toluidyna, chloroanilina, fenol, difenylosulfon. Wykonano łącznie 480 oznaczeń organicznych.

3.2. Stan zanieczyszczenia gruntów

Badania stopnia zanieczyszczenia środowiska gruntowego w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” objęły ustalenie pełnego profilu pionowego przez omawiane składowisko, na podstawie wykonanych odwiertów geologiczno – inżynierskich. Odwiert O-1 wykonano bezpośrednio z powierzchni składowiska w celu poznania morfologii składowanych odpadów. Warstwa zrekrystalizowanego siarczynu sodowego zanieczyszczonego fenolem zalegająca pod składowiskiem i charakteryzująca się bardzo dużą twardością uniemożliwiła kontynuację wiercenia. Zestaw wiertni został zatem przestawiony w rejon niecki powstałej na skutek kradzieży odpadu w roku 2014. W sytuacji odsłonięcia warstwy siarczynu możliwe było kontynuowanie odwiertu O-2 przez strefę aeracji, do zwierciadła czwartorzędowych wód podziemnych (Ryc. 2).



Rys. 2. Schemat lokalizacji otworów geologiczno - inżynierskich

Legenda: 1 – piasek, 2 – wkładki gliny, 3 – zasięg pierwotnego składowiska odpadów przemysłowych, 4 – naziemna część składowiska odpadów „Zielona”, 5 – zasięg zrekrystalizowanego siarczynu sodowego zanieczyszczonego fenolem, 6 – otwory geologiczno - inżynierskie

Materiał pochodzący z odwiertów, zarówno z bryły składowiska jak i ze strefy aeracji poniżej składowiska, poddano badaniu wymywalności (PN-EN 12457-2:2006). Badania wykonano przy $L/S=2$ lub $L/S=10$, w zależności od ilości dostępnego materiału. Eluaty po przefiltrowaniu ($0,45 \mu\text{m}$) i pomiarze parametrów fizykochemicznych (PEW, Eh, pH, T) były

analizowane dla określenia stężeń substancji organicznych i nieorganicznych, zgodnie z zakresem wykonanym dla wód podziemnych.

Roztwory pochodzące z badania wymywalności (24 szt.) poddano analizie OWO oraz pełnym analizom nieorganicznym, a następnie 22 z nich analizom organicznym, które objęły oznaczenie fenolu, AOX, difenylosulfonu oraz hydroksybifenylu. Łącznie wykonano zatem 1128 oznaczeń nieorganicznych oraz 112 oznaczeń organicznych.

Jednocześnie wykonano pełny profil wilgotnościowy dla bryły składowiska i strefy aeracji od powierzchni terenu do zwierciadła wód podziemnych. Dodatkowym elementem badań było również wyznaczenie frakcji materii organicznej w utworach geologicznych budujących strefę aeracji i warstwę wodonośną (PN-ISO 14235:2003).

Ponadto w celu wiarygodnej oceny stanu środowiska wykonano organiczną analizę chemiczną osadu dennego z piezometru w zakresie zawartości związków WWA (18 oznaczeń) i BTEX (15 oznaczeń) w Laboratorium Wessling Sp. z o.o. w Krakowie.

4. Wytyczne dla rozwiązania problemu skażenia środowiska naturalnego na obszarze dawnych ZCh „Zachem”

Opracowanie skutecznego scenariusza remediacyjnego dla obszarów przemysłowych, silnie przeobrażonych przez działalność antropogeniczną, jest zadaniem o stosunkowo wysokiej trudności. Czynnikiem szczególnie wyróżniającym obszary przemysłowe jest bowiem powstawanie w jego granicach licznych ognisk zanieczyszczeń, często bardzo zróżnicowanych pod względem rodzaju substancji stanowiących zagrożenie dla środowiska gruntowo – wodnego i/lub migrujących w jego obrębie. Dodatkowo poza zidentyfikowanymi typowymi ogniskami zanieczyszczeń, o charakterze składowisk odpadów, obszary przemysłowe charakteryzują się dużym zagęszczeniem elementów infrastruktury technologicznej (m.in. rurociągi przesyłowe, sieć kanalizacyjna, stawy i baseny technologiczne oraz zbiorniki). W sytuacjach awaryjnych, których nawet w doskonale funkcjonującym zakładzie nie da się uniknąć, wszystkie te elementy mogą w negatywny sposób wpływać na stan środowiska naturalnego (Pietrucin & Czop, 2014).

Zakłady chemiczne należą w szczególności do obiektów o potencjalnie bardzo wysokim stopniu zagrożenia dla środowiska gruntowo – wodnego (Witkowski i in., 2008). Prowadzona w ich obrębie produkcja substancji chemicznych, zarówno organicznych jak i nieorganicznych, o dużym potencjale toksyczności stwarza szereg możliwości do przenikania zanieczyszczeń do środowiska gruntowo – wodnego. Często są to substancje niewystępujące w warunkach naturalnych, a związane ze specyfiką prowadzonej produkcji przemysłowej. Na obszarze dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” S.A. w Bydgoszczy, do niedawna jednego z największych producentów chemii organicznej w Polsce, na podstawie badań wód podziemnych i gruntów stwierdzony został wysoki stopień ich skażenia przez substancje zarówno organiczne jak i nieorganiczne.

4.1. Zanieczyszczenie środowiska gruntowo - wodnego

Niniejsze opracowanie prezentuje metodyczne rozwiązanie problemu migracji zanieczyszczeń w środowisku wodnym (Ryc. 1). Zagadnienie to nie ogranicza się tylko do wykonania symulacji komputerowych dla numerycznego modelu hydrogeologicznego obszaru badań ale składają się na nie również: pracochłonne i szczegółowe badania terenowe, zrozumienie i dokładne odwzorowanie struktury geologicznej obszaru i warunków hydrogeologicznych, a przede wszystkim procesów hydrogeochemicznych zachodzących w warstwie wodonośnej. Uwzględnienie wszystkich etapów badań pozwala na stworzenie finalnego modelu migracji zanieczyszczeń. Tylko bowiem w oparciu o wiarygodne i zweryfikowane badaniami modele migracji możliwe jest opracowanie i zaprojektowanie optymalnych scenariuszy remediacji środowiska gruntowo – wodnego dla poszczególnych ognisk i chmur zanieczyszczeń.

Identyfikacja ognisk zanieczyszczeń środowiska gruntowo – wodnego na obszarze dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy wraz z założeniami dla projektowania przyszłych, skutecznych prac remediacyjnych jest procesem bardzo złożonym. Pierwszym etapem badań powinna być analiza aktualnego stopnia rozpoznania zanieczyszczenia środowiska gruntowo – wodnego. Szczegółowy zakres tego etapu obejmuje:

- a. analizę warunków geologicznych i hydrogeologicznych w rejonie Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy, zgromadzenie profili oraz kart otworów wiertniczych i piezometrów,
- b. wykonanie jednolitej bazy danych archiwalnych w programie Microsoft Excel
 - geologicznej i hydrogeologicznej,
 - wyników badań środowiskowych (badania wód i gruntów),
- c. analizę materiałów archiwalnych dotyczących całego okresu działalności produkcyjnej (wraz z historyczną) Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy i ówczesnych jego wpływów na środowisko gruntowo - wodne,
- d. analizę materiałów archiwalnych z monitoringu środowiska wodnego w rejonie Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy,
- e. szczegółową analizę danych z monitoringu środowiska wodnego w rejonie Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy za okres ostatnich 5 – 10 lat,
- f. wstępne określenie zasięgu stref zanieczyszczonych w rejonie dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy (jako wynik analizy danych w pkt. a – c).

Geneza ognisk jest często bardzo skomplikowana i wymaga dokładnej analizy opracowań źródłowych. Czynnikiem szczególnie wyróżniającym obszary przemysłowe jest powstawanie przez dekady licznych ognisk zanieczyszczeń na relatywnie małej powierzchni. W związku z tym, analiza aktualnego stopnia rozpoznania zanieczyszczenia

Środowiska gruntowo – wodnego na obszarze dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy to kluczowy etap w realizacji scenariusza remediacyjnego. Zgromadzenie danych archiwalnych, wyników dotychczasowych badań, analiza budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych poprzez studium kart i profili otworów wymaga stworzenia jednolitej bazy wykonanej w programie Microsoft Excel. Etap początkowy jest bardzo istotny do dalszych badań, w tym uwzględniających wykonanie modelu hydrodynamicznego oraz modelu migracji zanieczyszczeń. Jest niezbędnym elementem przy planowaniu działań remediacyjnych.

Kolejnym etapem badań dążącym do stworzenia wiarygodnego i skutecznego scenariusza remediacyjnego jest analiza aktualnego stanu zanieczyszczenia środowiska gruntowo – wodnego na obszarze dawnych ZCh „Zachem” wraz z wykonaniem szczegółowych badań monitoringowych. Zakres szczegółowy obejmuje:

- a. inwentaryzację otworów piezometrycznych i studni wierconych w granicach przyjętego obszaru badań, w tym szczegółowe informacje techniczne o konstrukcji otworów,
- b. wykonanie opróbowania otworów piezometrycznych i studni wierconych w granicach przyjętego obszaru badań z uwzględnieniem problematyki stratyfikacji zanieczyszczeń w profilu pionowym warstwy wodonośnej,
- c. wykonanie pomiarów hydrologicznych oraz analiza warunków klimatycznych (meteorologicznych),
- d. wykonanie analiz chemicznych pod względem zawartości składników nieorganicznych oraz organicznych dla próbek wód podziemnych oraz powierzchniowych,
- e. opracowanie oraz interpretacja wyników analiz chemicznych próbek wód podziemnych i powierzchniowych,
- f. aktualizację bazy danych archiwalnych o dane aktualne, pochodzące z opróbowania rejonu dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy,
- g. pobór próbek odpadów i/lub gruntu do badań wymywalności, wykonanie płytkich otworów wiertniczych
- h. opracowanie i interpretacja badań wymywalności.

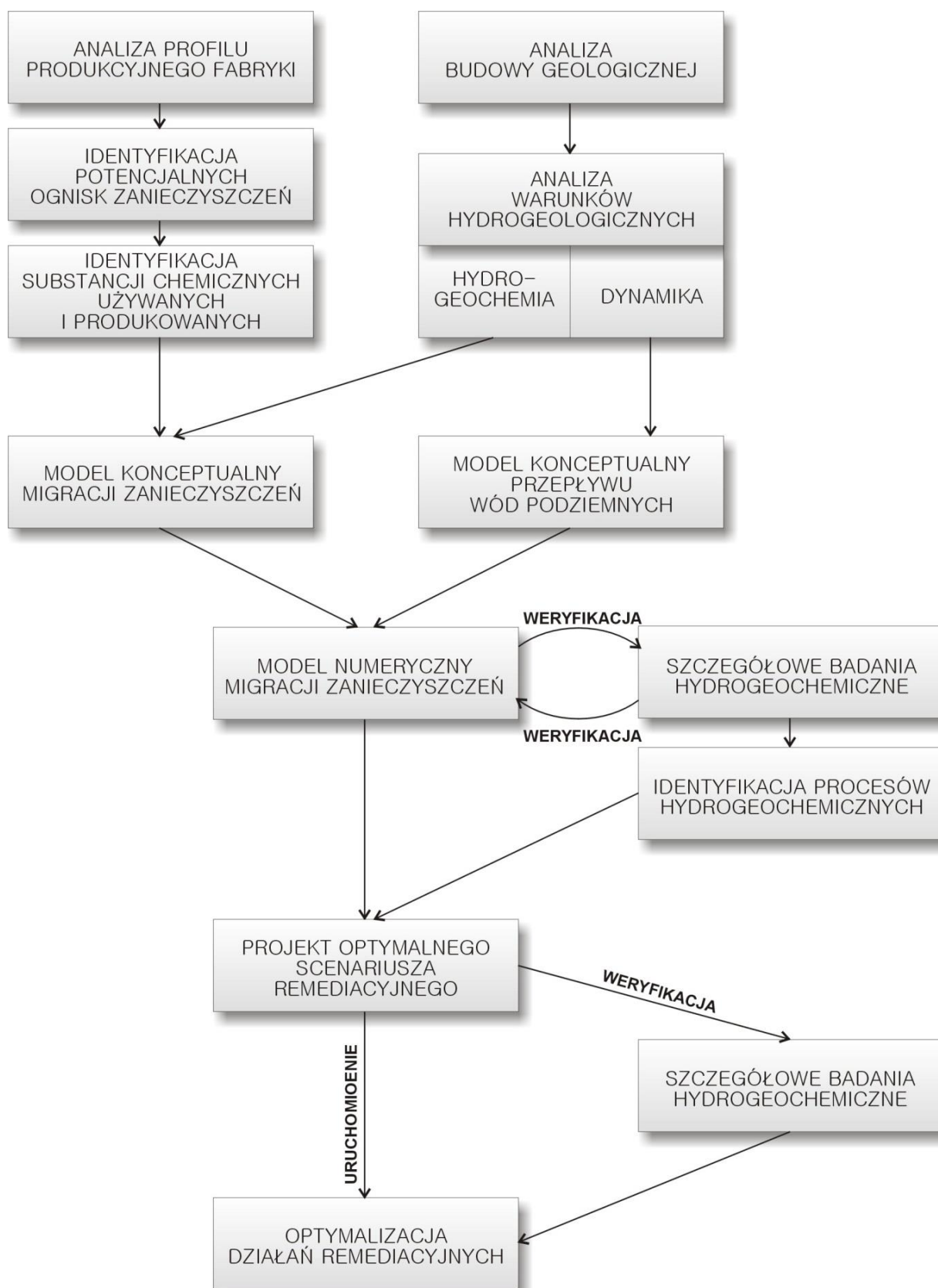
Dostępne dane w zakresie stężeń substancji zanieczyszczających, zarówno organicznych jak i nieorganicznych, w obrębie wód i gruntów na terenie Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy wykazują szereg koniecznych do uzupełnienia luk. Najistotniejsze znaczenie ma bardzo duża zmienność wyników oznaczeń dla poszczególnych składników stwierdzana w punktach badawczych. Na podstawie wstępnej analizy można domniemywać, że wahania te wynikają z braku standaryzacji metod opróbowania poszczególnych elementów środowiska naturalnego. Dodatkowo znaczna część analiz wykonana została przy użyciu różnych metod badawczych charakteryzujących się różnymi granicami oznaczalności substancji chemicznych. Mając na uwadze właściwą

diagnozę stanu środowiska na obszarze ZCh „Zachem” konieczne jest wykonanie serii zintegrowanych badań monitoringowych zgodnych z najnowocześniejszymi standardami w zakresie opróbowania wód i gruntów. Konieczne jest zwrócenie szczególnej uwagi na wykonanie badań laboratoryjnych w placówkach posiadających bogate doświadczenie i nowoczesny sprzęt, a w miarę możliwości również akredytację w zakresie wykonywanych badań.

Rozpoznanie aktualnego stanu środowiska naturalnego na terenie zakładów umożliwia realizację kolejnego, bardzo istotnego etapu badań, obejmującego ocenę stopnia zanieczyszczenia środowiska gruntowo – wodnego na obszarze dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy wraz ze wskazaniem rodzaju zanieczyszczeń oraz ilości zanieczyszczonych wód i gruntów. W ramach tych badań należy skupić się przede wszystkim na:

- a. wykonaniu listy ognisk zanieczyszczeń środowiska gruntowo – wodnego,
- b. ocenie skali zagrożenia środowiska gruntowo – wodnego ze strony poszczególnych ognisk zanieczyszczeń,
- c. ocenie rodzaju substancji zanieczyszczających oraz ilości gruntów zanieczyszczonych (składowiska odpadów, chmury zanieczyszczenia dla wód podziemnych),
- d. ocenie rodzaju substancji zanieczyszczających oraz ilości zanieczyszczonych wód podziemnych,
- e. określeniu masy poszczególnych substancji zanieczyszczających w obrębie wód podziemnych i gruntów.

Na podstawie badań archiwalnych wydaje się, że na terenie Zakładów Chemicznych „Zachem” może znajdować się nawet ponad 20 ognisk zanieczyszczenia środowiska gruntowego - wodnego. Związane jest to z przenikaniem zanieczyszczeń ze składowisk odpadów oraz terenów o nasilonej działalności produkcyjnej do podłoża gruntowego, a następnie przemieszczanie się w strumieniu wód podziemnych w kierunku rzek Wisły i Brdy. Dane pochodzące z poszczególnych piezometrów odwierconych na obszarze Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy dają jedynie punktową informację o zanieczyszczeniu środowiska. W otoczeniu piezometru wykazującego zanieczyszczenie należy się spodziewać występowania strefy, w obrębie której zanieczyszczone jest zarówno grunt budujący warstwę wodonośną, jak również przepływająca woda podziemna. Aktualnie wielkość wspomnianych stref zanieczyszczenia jest trudna do określenia, a w przyszłości konieczne będzie wykonanie dodatkowych badań dla wiarygodnego rozpoznania i ich rzeczywistego zasięgu. W trakcie realizacji takich badań wykorzystane powinny być nowoczesne programy specjalistyczne, na podstawie których wstępnie przedstawione zostaną zasięg stref zanieczyszczenia gruntów oraz wód podziemnych (chmury zanieczyszczenia), a ponadto obliczone zostaną ilości poszczególnych substancji zanieczyszczających występujących w gruntach i wodzie podziemnej.



Rys. 3. Schemat rozwiązania problemu zanieczyszczenia środowiska gruntowo – wodnego w skomplikowanych warunkach geologicznych i hydrogeologicznych przy występowaniu substancji organicznych i nieorganicznych (Pietrucin, 2015)

Dane te (zasięg stref zanieczyszczeń oraz masa zanieczyszczeń) są kluczowe dla opracowania rangowego zestawienia ognisk zanieczyszczeń zlokalizowanych na terenie Zakładów Chemicznych „Zachem” zmierzającego do wyspecyfikowania obiektów o potencjalnie największym zagrożeniu dla środowiska, a stąd wymagających jak najszybszych działań o charakterze naprawczym (remediacja, rekultywacja i rewitalizacja).

Kolejnym, finalnym i kluczowym etapem jest opracowanie ramowego projektu remediacji środowiska gruntowo – wodnego na obszarze dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy z uwzględnieniem specyfiki poszczególnych substancji zanieczyszczających. Oznacza, że badania powinny obejmować szczegółowo:

- a. przegląd aktualnego stanu wiedzy w zakresie ograniczenia migracji zanieczyszczeń i remediacji środowiska gruntowo - wodnego,
- b. szczegółowe charakterystyka czasowych zmian zasięgu potencjalnych chmur zanieczyszczeń z ZCh „Zachem” uwzględniając zmianę warunków użytkowania w/w zakładu,
- c. wykonanie modelu hydrodynamicznego rejonu objętego badaniami z wykorzystaniem specjalistycznego oprogramowania,
- d. wykonanie modeli migracji zanieczyszczeń dla wybranych ognisk zanieczyszczeń, z wykorzystaniem specjalistycznego oprogramowania,
- e. propozycja wykorzystania istniejących studni wierconych i piezometrów znajdujących się na obszarze badań w monitoringu środowiska wodnego,
- f. wskazanie metod remediacyjnych, mających na celu ograniczenie zasięgu i/lub stężenia zanieczyszczeń w obrębie chmur zanieczyszczeń w rejonie wybranych ognisk zanieczyszczeń,
- g. wskazanie metod ograniczenia emisji zanieczyszczeń z istniejących ognisk (dodatkowego zabezpieczenia składowisk odpadów),
- h. wstępna ocena kosztów budowy i działalności remediacyjnej.

Podstawowym celem wcześniejszych etapów badawczych jest wiarygodna diagnoza stanu środowiska gruntowo – wodnego na obszarze Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy wraz ze wskazaniem ognisk zanieczyszczeń o największym potencjale zagrożenia dla poszczególnych komponentów środowiska naturalnego. Aktualny stan zanieczyszczenia ukształtowany został w wyniku kilkudziesięciu letniego okresu funkcjonowania zakładu w trakcie którego doszło do przeniknięcia zanieczyszczeń do środowiska gruntowo – wodnego, a następnie ich migracji w jego obrębie. Bardzo istotne jest określenie dalszych możliwości propagacji zanieczyszczeń oraz prognoza potencjalnych, przyszłych skutków ich pozostawania lub też przemieszczania się w środowisku. Dla ognisk zanieczyszczeń o potencjalnie dużej skali oddziaływania zarówno aktualnego jak i przyszłego na komponenty środowiska naturalnego, w tym w szczególności stanowiących zagrożenie dla biosfery (również dla kondycji zdrowotnej okolicznych mieszkańców) konieczne jest podjęcie adekwatnych działań naprawczych zmierzających do

całkowitego usunięcia lub znaczącego ograniczenia ilości substancji zanieczyszczających występujących w obrębie środowiska gruntowo - wodnego. Działania te mają na celu remediację środowiska, tj. przywrócenie go do stanu naturalnego, a w praktyce do stanu akceptowalnego w świetle obowiązujących przepisów formalno – prawnych. Wstępny projekt remediacji zaproponowany dla poszczególnych ognisk zanieczyszczeń w ramach realizacji finalnego, kluczowego etapu powinien być wykonany w oparciu o badania modelowe, gdzie kluczowe znaczenie mieć będą lokalne modele migracji zanieczyszczeń z poszczególnych ognisk. Na ich podstawie powinien być opracowany wiarygodny harmonogram czasowo – finansowy dla skutecznej remediacji środowiska gruntowo – wodnego w rozdziale na poszczególne substancje zanieczyszczające. W związku ze znacznym skomplikowaniem warunków występowania i przepływu wód podziemnych na obszarze ZCh „Zachem” oraz migracją w strumieniu wód podziemnych mieszaniny zróżnicowanych pod względem właściwości substancji organicznych i nieorganicznych, wiarygodny scenariusz remediacyjny jest możliwy do przedstawienia tylko w oparciu o wyniki modelowania numerycznego. Przedstawiony etap zawierać powinien również wskazówki dla ewentualnych badań uszczegóławiających zasięg stref zanieczyszczenia oraz badań sprawdzających poziom stężeń poszczególnych substancji zanieczyszczających.

4.2. Zanieczyszczenie gleb i ziemi oraz powietrza glebowego

Zanieczyszczenie środowiska naturalnego na obszarze dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy obejmuje zarówno grunt i wody podziemne, ale także strefę przypowierzchniową obejmującą glebę i ziemię, jak również zawarte w nich powietrze glebowe. Bardzo często zanieczyszczenie gleb i ziemi ma charakter punktowy, bądź małoobszarowy. Wymaga jednak rzetelnej diagnozy w ramach oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb i ziemi oraz powietrza glebowego. Podstawowe wytyczne dla sporządzania tego typu ocen zawarte są m.in. w pozycjach literaturowych: (1) Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleb oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. nr 165 poz. 1359), (2) Wyznaczanie obszarów, na których przekroczone są standardy jakości gleb. Poradnik Metodyczny dla Administracji – Inspekcja Ochrony Środowiska (Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2004), (3) Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA - Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach (Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995), a także (4) Norma PN-ISO 10381-1:2008/ Jakość gleby. Pobieranie próbek. Część 1: Zasady opracowywania programów pobierania próbek.



Fot. 1. Grunt zanieczyszczony fenolem w rejonie składowiska „Zielona”



Fot. 2. Zrekrystalizowany siarczyn sodowy silnie zanieczyszczony fenolem

Poprawnie wykonana ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i ziemi powinna obejmować kluczowe elementy, tj.:

- a. ustalenie listy substancji, których wystąpienie jest spodziewane ze względu na prowadzoną na danej nieruchomości lub w jej sąsiedztwie działalność.
- b. przeprowadzenie pomiarów wstępnych, których celem jest ustalenie czy substancje zanieczyszczające występują w glebie.
- c. wykonanie opróbowania gleb i ziemi na terenie dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy dla dwóch głębokości: dla powierzchniowej warstwy gleby 0÷30 cm oraz warstwy głębszej 2,0 ÷ 3,0 m poprzez wykonanie otworu wiertniczego.

- d. wykonanie opróbowania powietrza glebowego na terenie dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszcy
- e. wykonanie analiz chemicznych prób gleby oraz powietrza glebowego (badania atmogeochemiczne).
- f. ocena jakości gleb i ziemi zgodnie z RMŚ z dn. 09.09.2002 r.

Bardzo istotnym aspektem, podczas przeprowadzenia rzetelnych badań terenowych do celów oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb i ziemi, jest zastosowanie systematycznego sposobu pobierania próbek, tj. siatka o kształcie regularnym z losowym miejscem poboru próbek. Rozmiar siatki opróbowania (dwa warianty: 200×200, tj. 256 otworów lub 250×250 m, tj. 400 otworów) ma na celu ustalenie zasięgu zanieczyszczonych stref gleby (w pionie i poziomie). Zaletą siatki regularnej jest łatwość jej odtworzenia. Siatka regularna umożliwia jednak zagęszczenie punktów opróbowania w obszarach, będących potencjalnymi ogniskami zanieczyszczeń. Spodziewane standardy jakości gleby lub ziemi, z uwzględnieniem ich funkcji aktualnej i planowanej, powinny być porównane do kryteriów dla rodzajów gruntów grupy A i/lub grupy B i/lub grupy C:

- grupa A – nieruchomości gruntowe wchodzące w skład obszaru poddanego ochronie na podstawie przepisów ustawy Prawo wodne, tj. obszary ochronne, w tym strefy ochrony ujęć wód podziemnych (do celów pitnych),
- grupa B – grunty zaliczone do użytków rolnych z wyłączeniem gruntów pod stawami i gruntów pod rowami, grunty leśne oraz zadrzewione i zakrzewione, nieużytki, a także grunty zabudowane i zurbanizowane z wyłączeniem terenów przemysłowych, użytków kopalnych oraz terenów komunikacyjnych,
- grupa C – tereny przemysłowe, użytki kopalne, tereny komunikacyjne.

5. Regionalny hydrogeologiczny model numeryczny rejonu dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszcy

Komputerowe modelowanie warunków występowania i przepływu wód podziemnych polega najogólniej na stworzeniu wirtualnego modelu rzeczywistego środowiska ich występowania tj. warstwy wodonośnej lub często układu połączonych z sobą warstw wodonośnych. Wirtualny, komputerowy model systemu wodonośnego powinien odwzorowywać w miarę możliwości realne warunki hydrogeologiczne, stąd na etapie jego wykonywania należy uwzględnić aktualny stan wiedzy w tym zakresie a nawet przeprowadzić dodatkowe badania uszczegółowujące. Kluczowe znaczenie ma zgromadzenie danych dotyczących parametrów hydrogeologicznych skał budujących modelowany górotwór (współczynniki filtracji, miąższość, współczynniki odsączalności grawitacyjnej i sprężystej itp.) oraz informacji o rodzaju wzajemnych kontaktów pomiędzy poszczególnymi piętrami wodonośnymi.

Konceptualny model hydrogeologiczny rejonu badań został przygotowany na podstawie danych archiwalnych z następujących opracowań naukowo-badawczych:

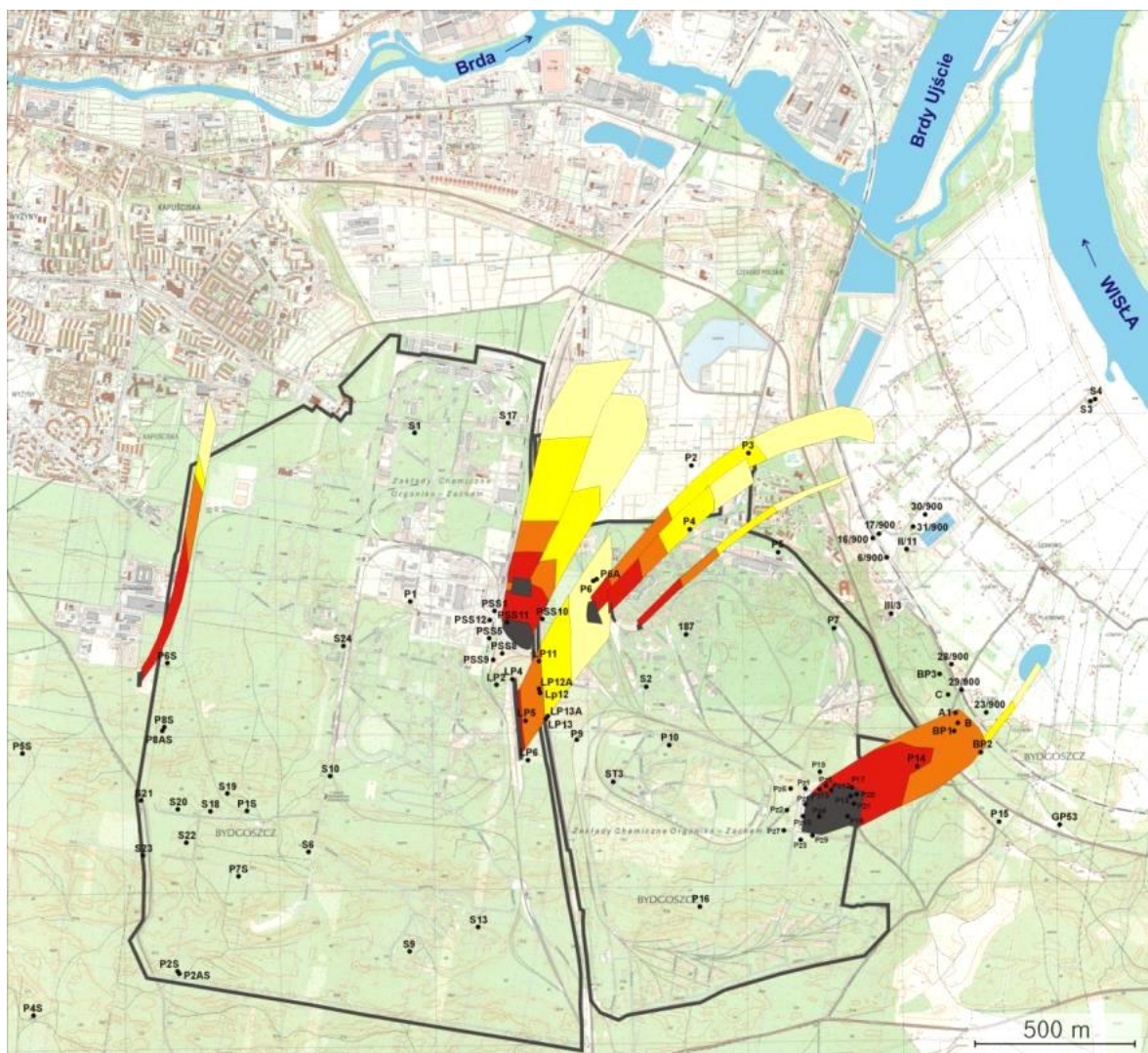
1. Dodatek nr 1 do dokumentacji hydrogeologicznej określającej warunki hydrogeologiczne w rejonie Zakładów Chemicznych w Bydgoszczy (podsumowanie wyników badań w lokalnym monitoringu jakości wody w latach 1999-2003. Przedsiębiorstwo Hydrogeologiczne sp. z o.o. w Gdańsku, czerwiec 2004 r.
2. Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów ujęć wody podziemnej z utworów czwartorzędowych na terenie Zakładów Chemicznych w Bydgoszczy. Przedsiębiorstwo Hydrogeologiczne sp. z o.o. w Gdańsku, marzec 2007 r.
3. Raporty roczne z obserwacji i kontroli wód podziemnych (monitoringu lokalnego) w rejonie Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy wykonanych w 2008 r. GEO-KAT sp. z o.o. Warszawa, marzec 2009 r.
4. Wyniki badań monitoringu lokalnego wód podziemnych w rejonie Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy wykonanych w 2009 r. Przedsiębiorstwo Geologiczne w Kielcach sp. z o. o.

Badaniami modelowymi objęty został obszar o granicach opartych w większości na naturalnych (w hydrogeologicznym znaczeniu) granicach. Od północy granicę modelu stanowi rzeka Brda. Z kolei wschodnia granica modelu opiera się na rzece Wiśle oraz na jej bezimiennym lewobrzeżnym dopływie. Granice południowa i zachodnia obszaru badań modelowych przyjęte została sztucznie nieco szerzej w stosunku do zasięgu terenu ZCh „Zachem”. Obszar badań modelowych obejmuje teren o znacznych rozmiarach 8 km × 12 km, tj. 96 km². W jego granicach znajduje się nie tylko teren Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy ale również obszar aż do koryt rzek Wisły i Brdy, w których to kierunkach przemieszczają się zanieczyszczenia z w/w zakładu. Przygotowany numeryczny model górotworu złożony jest z 3 warstw modelowych, odwzorowujących wydzielenia litologiczne istotne z punktu widzenia litologicznego jak również kluczowe dla opisu warunków. Warstwy modelu odwzorowują zatem: warstwa I – utwory czwartorzędowe w przewodze wykształcone w postaci piasków oraz lokalnie glin zwałowych; warstwa II – ility i mułki plioceńskie na obszarze wysoczyzny oraz piaszczyste utwory czwartorzędowe w strefie doliny Wisły; warstwa III – utwory piaszczyste miocenu.

Głównym celem wykonanych badań modelowych było stworzenie wiarygodnego lokalnego modelu hydrogeologicznego dla rejonu Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy w oparciu o rzeczywiste dane pomiarowe z istniejących otworów piezometrycznych. W kolejnym etapie badań przeprowadzone zostały symulacje prognostyczne charakteryzujące proces migracji zanieczyszczeń pochodzących z potencjalnych ognisk zanieczyszczeń istniejących na terenie omawianego zakładu w strumieniu wód podziemnych.

Dla potrzeb modelowania migracji zanieczyszczeń w środowisku gruntowo-wodnym w rejonie Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy wykorzystano numeryczny model hydrogeologiczny wspomnianego obszaru opisany w rozdziale wcześniejszym. Zakładając

najgorszy możliwy scenariusz migracji zanieczyszczeń skupiono się na składnikach konserwatywnych, tj. nieulegających jakimkolwiek reakcjom z fazą ciekłą (wodą) i stałą (gruntem) w trakcie przemieszczania się w strumieniu wód podziemnych. W charakterze składnika konserwatywnego (niereaktywnego) wybrano do badań modelowych – jony chlorkowe (Cl⁻), migrujące w środowisku wodnym z prędkością wody. Takie podejście do problematyki daje możliwość wykorzystania modułu Modpath, do wizualizacji kierunków przemieszczania się zanieczyszczeń oraz zasięgu chmury zanieczyszczonych wód podziemnych.



Rys. 4. Chmury zanieczyszczeń z ognisk położonych na terenie dawnych ZCh „Zachem” w Bydgoszczy na podstawie regionalnego modelowania numerycznego wg Czop, 2008

Legenda: kolor czarny – ogniska zanieczyszczeń, czerwony – 25 lat, pomarańczowy – 50 lat, żółty – 75 lat, kremowy - 100 lat

6. Lokalny hydrogeologiczny model numeryczny rejonu składowiska odpadów „Zielona”

Model hydrogeologiczny tworzony dla rejonu składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” ma na celu określenie warunków przepływu wód podziemnych, a następnie odwzorowanie migracji różnego rodzaju zanieczyszczeń. W związku z powyższym, w trakcie konstrukcji modelu hydrogeologicznego omawianego obszaru główny nacisk położono na dokładne odwzorowanie piętra czwartorzędowego, zanieczyszczonego na skutek działalności Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy. Stworzony model numeryczny odwzorowuje wodonośne utwory czwartorzędowe oraz utwory neogenu. Kluczowe znaczenie warunkujące wzajemne oddziaływanie wspomnianych pięter wodonośnych ma rozdzielająca je warstwa plioceńskich iłów i mułków ilastych. Warstwa ta nie występuje w głębokiej pradolinie Toruńsko – Eberswaldzkiej, jak również na większym obszarze w dolinach rzek Brdy i Wisły, gdzie istnieje kontakt czwartorzędowego i neogeńskiego piętra wodonośnego.

Zwierciadło wód podziemnych w obrębie piętra czwartorzędowego ma charakter swobodny. Z kolei w przypadku piętra neogeńskiego charakter zwierciadła zależy od lokalnych warunków geologicznych. W strefach występowania słaboprzepuszczalnych utworów plioceńskich występuje zwierciadło naporowe, zaś w strefach bezpośredniego kontaktu piasków mioceńskich i czwartorzędowych – zwierciadło swobodne.

Przepływ wód podziemnych w rejonie składowiska odpadów „Zielona” pozostaje pod silnym drenującym wpływem rzek Wisły i Brdy. Wody podziemne przemieszczają się w kierunku ich koryt generalnie z południowego – zachodu na północny – wschód oraz wschód.

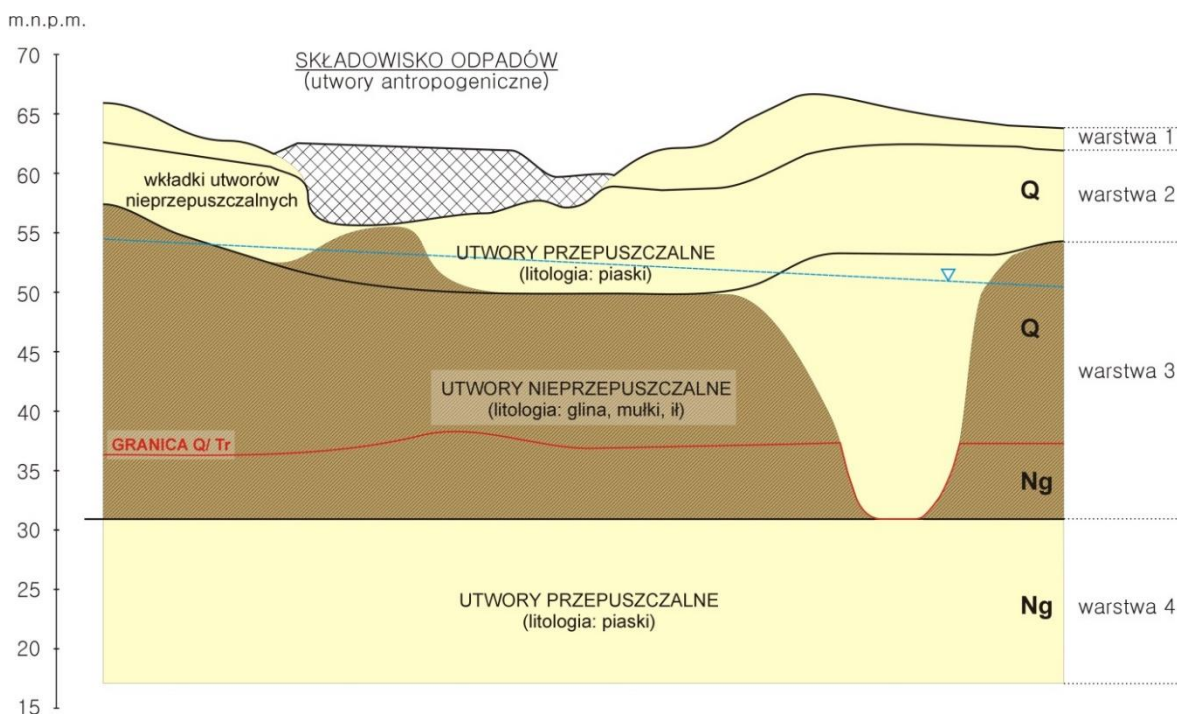
Badania modelowe warunków przepływu wód podziemnych wykonano przy pomocy programu Visual Modflow w wersji 4.2 Pro, firmy Schlumberger Water Service (SWS).

Badaniami modelowymi objęty został obszar o sztucznie przyjętych granicach (w hydrogeologicznym znaczeniu). Obszar modelu od północy i południa ograniczają współrzędne geodezyjne odpowiednio Y_N : 439500 i Y_S : 441500 oraz od wschodu i zachodu X_W : 581000 i X_E : 579000 (w układzie 1992). Z racji lokalnego charakteru badań modelowych, obszar obejmuje teren o rozmiarach 2 km × 2 km, tj. 4 km². W jego granicach znajduje się nie tylko składowisko odpadów przemysłowych „Zielona”, ale również obszar będący w zasięgu chmury zanieczyszczeń ze składowiska.

Obszar badań modelowych został podzielony na kwadratowe bloki obliczeniowe o rozmiarze boku 50 m. Łącznie w granicach obszaru modelowego znalazło się po 1600 bloków na każdej warstwie (40 wierszy i 40 kolumn), przy czym wszystkie bloki są aktywne.

Do konstrukcji modelu górotworu w podłożu Zakładów Chemicznych „Zachem” wykorzystano dane hydrogeologiczne ze wspomnianych wcześniej dokumentacji źródłowych. Ogółem do odwzorowania ukształtowania powierzchni terenu i budowy geologicznej wykorzystane zostały dane wysokościowe z 52 otworów badawczych oraz 95 punktów dodanych sztucznie, dodanych dla dokładniejszego odwzorowania

poszczególnych powierzchni. W oparciu o przedstawione dane został przygotowany numeryczny model górotworu złożony z 4 warstw modelowych, odwzorowujących wydzielenia litologiczne, kluczowe dla opisu warunków hydrogeologicznych rejonu składowiska odpadów „Zielona” (Rys. 5).



Rys. 5. Model konceptualny budowy geologicznej w rejonie składowiska „Zielona”

Warstwy numerycznego modelu odwzorowują zatem:

- warstwa 1 – utwory antropogeniczne i utwory czwartorzędowe; warstwa ta odwzorowuje utwory antropogeniczne w postaci składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” oraz dla zachowania ciągłości warstwy modelowej częściowo odwzorowuje wierzchnie, piaszczyste utwory czwartorzędowe,
- warstwa 2 – przepuszczalne utwory czwartorzędowe i wkładki utworów słaboprzepuszczalnych; warstwa ta spełnia dwojaką rolę, przede wszystkim służy do wymodelowania kształtu wkładek słaboprzepuszczalnych, a także odwzorowuje zawodnione piaski czwartorzędowe, będące piętnem wodonośnym, w którym odbywa się główna migracja zanieczyszczeń ze składowiska odpadów przemysłowych „Zielona”,
- warstwa 3 – utwory czwartorzędowe i utwory neogeńskie; warstwa ta odwzorowuje słaboprzepuszczalne utwory czwartorzędowe wykształcone w postaci glin zwałowych oraz słaboprzepuszczalne utwory neogeńskie wykształcone w postaci iłów i mułków. Ze względu na zbliżone parametry filtracyjne utworów, warstwę ujednolicono. Fragmentarycznie warstwa odwzorowuje kontakty hydrauliczne

między utworami czwartorzędowymi i neogeńskimi, występujące najczęściej w postaci doliny kopalnej wypełnionej materiałem piaszczystym,

- warstwa 4 – utwory neogeńskie; jednolita warstwa utworów piaszczystych, która w obszarze wysoczyzny jest odizolowana od piętra czwartorzędowego (za wyjątkiem kontaktu w głębokiej pradolinie), zaś w dolinach rzek Wisły i Brdy z uwagi na wyerodowanie słaboprzepuszczalnych utworów plioceńskich ma bezpośredni kontakt z piaskami czwartorzędowymi. Od dołu warstwa ta jest izolowana przez warstwy oligoceńskie, wykształcone w przewodzie w postaci utworów o bardzo słabej przepuszczalności, tj. ility i mułki z przewarstwieniami piasków.

Warstwy modelu stworzono z uwzględnieniem ich zmiennej morfologii i miąższości, co z punktu widzenia dokładności badań modelowych jest bardziej właściwe od metodyki stosowania warstw płaskich o stałej miąższości.

Model hydrogeologiczny rejonu składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” ma charakter lokalny. Granice zewnętrzne modelu numerycznego mają charakter sztuczny, a zostały przyjęte szerzej niż obszar składowiska. Granice południową (dolną) oraz zachodnią (lewą) przyjęto około 500 m od bryły składowiska. Granice oparto na warunku Irodzaju ($H=const$). Założenie to odnosi się do warstwy 1, 2 i 4 modelu.

Zasilanie z opadów atmosferycznych modelowano warunkami II rodzaju $Q=const$ (Recharge w programie Visual Modflow). Dla obszaru badań modelowych położonego w strefie porośniętej lasami założono intensywne zasilanie z infiltracji opadów atmosferycznych w wysokości 154 mm (30% rocznej sumy opadów dla Kujaw, równej około $530 \div 550$ mm). Z kolei dla obszaru doliny rzeki Wisły założono infiltrację rzędu 128,25 mm (25%), natomiast najniższe wartości infiltracji opadów przypisano obszarom zabudowanym 25,65 mm (5%), z uwagi na szczelne pokrycie powierzchni terenu, przez co dominujące znaczenie ma spływ powierzchniowy.

Studnie bariery odwadniającej z uwagi na epizodyczny charakter eksploatacji, a w roku 2013 całkowite jej zaprzestanie, w granicach obszaru badań modelowych odwzorowano przy użyciu warunków II rodzaju $Q=const$ (Pumping Well w programie Visual Modflow), z uwzględnieniem poszczególnych miesięcy, w których studnie były czynne.

Parametry modelu przyjęte w początkowym etapie jego konstrukcji zostały dotarowane do ostatecznych wartości na podstawie procedury kalibracyjnej modelu. Polegała ona na dopasowaniu, w miarę możliwości jak najbardziej dokładnym, kształtu zwierciadła wody do rzeczywistych danych pomiarowych.

Do kalibracji modelu wykorzystana została jednoczasowa seria pomiarów położenia zwierciadła wody z okresu lipiec – sierpień 2012 roku (25 piezometrów rozłożonych na obszarze zarówno składowiska odpadów „Zielona” jak i chmury zanieczyszczeń). W prowadzonych badaniach modelowych przyjęto założenie o konstrukcji modelu o jak najmniejszej niejednorodności, starając się nie wprowadzać stref o nieuzasadnionych różnicach w zakresie parametrów hydrogeologicznych warstwy wodonośnej, poza obszarami rozpoznanymi.

Głównym celem wykonanych badań modelowych było stworzenie wiarygodnego, lokalnego modelu hydrogeologicznego w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” w Zakładach Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy, w oparciu o rzeczywiste dane pomiarowe z istniejących otworów piezometrycznych. W kolejnym etapie badań przeprowadzone zostały symulacje prognostyczne charakteryzujące proces migracji zanieczyszczeń pochodzących z ogniska zanieczyszczeń, będącego w strumieniu wód podziemnych.

Model „wyściowy”: W początkowym etapie badań modelowych przygotowany został numeryczny model hydrogeologiczny rejonu składowiska odpadów „Zielona”, odtwarzający aktualne warunki przepływu wód podziemnych w warstwie czwartorzędowej i w połączonych warstwach wodonośnych czwartorzędowej i neogeńskiej.

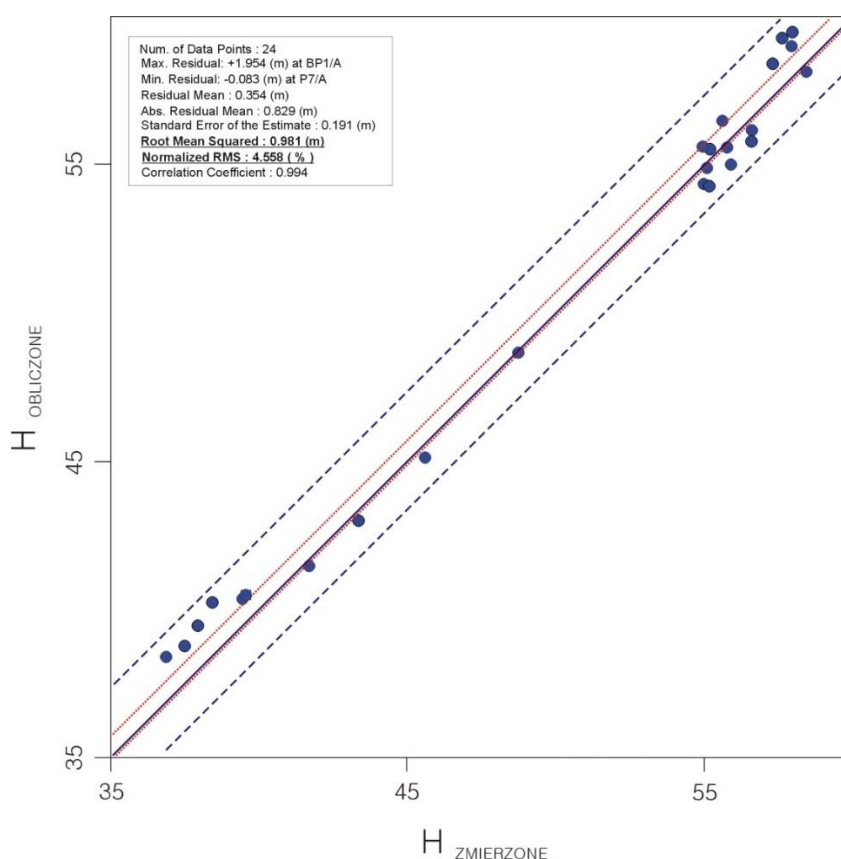
Mapa hydroizohips czwartorzędowej warstwy wodonośnej uzyskana na podstawie badań modelowych została przedstawiona na rysunku (Rys. 6).



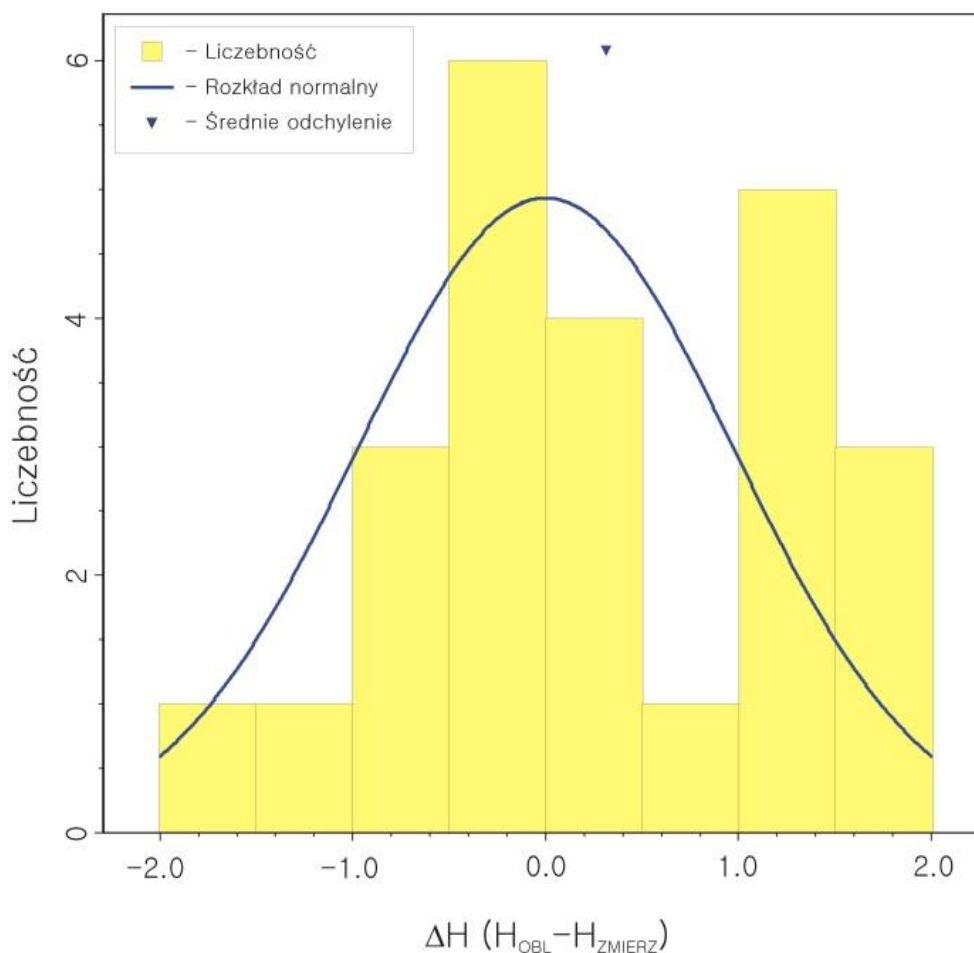
Rys. 6. Mapa hydroizohips czwartorzędowego piętra wodonośnego w rejonie składowiska odpadów „Zielona” (wg badań modelowych)

Model hydrogeologiczny analizowanego obszaru bardzo dobrze odwzorowuje realny układ pola hydrodynamicznego uzyskany na podstawie pomiarów terenowych. Dla zdecydowanej większości punktów pomiarowych poziomu zwierciadła wód podziemnych różnice pomiędzy rzeczywistymi i obliczonymi rzędnymi zawierają się w granicach $\pm 2,037$ m w stosunku do pomiaru z roku 2012. Różnice te występują w otworach położonych głównie w strefie bardzo silnego spadku zwierciadła wody na granicy wysoczyzny i doliny Wisły (w rejonie bariery odwadniającej – piezometr BP1). Dokładne odwzorowanie kształtu zwierciadła wody w tej strefie jest bardzo trudne, gdyż niewielkie przesunięcie otworu skutkuje znaczną różnicą w położeniu zwierciadła wody.

Wysoki stopień dopasowania modelu do rzeczywistych warunków potwierdzają niskie wartości dwóch kluczowych miar statystycznych: średniego błędu bezwzględnego RMS (Root Mean Squared) wynoszącego tylko około 0,98 m oraz jego znormalizowanej względnej wartości (Normalized RMS) wynoszącej tylko około 4,6% (Rys. 7). Należy jednocześnie zwrócić uwagę, że różnice między wartościami zmierzonymi, a obliczeniowymi (tj. błąd modelu) mają rozkład normalny (Rys. 8).



Rys. 7. Wykres i statystyki modelu hydrogeologicznego w rejonie składowiska „Zielona”



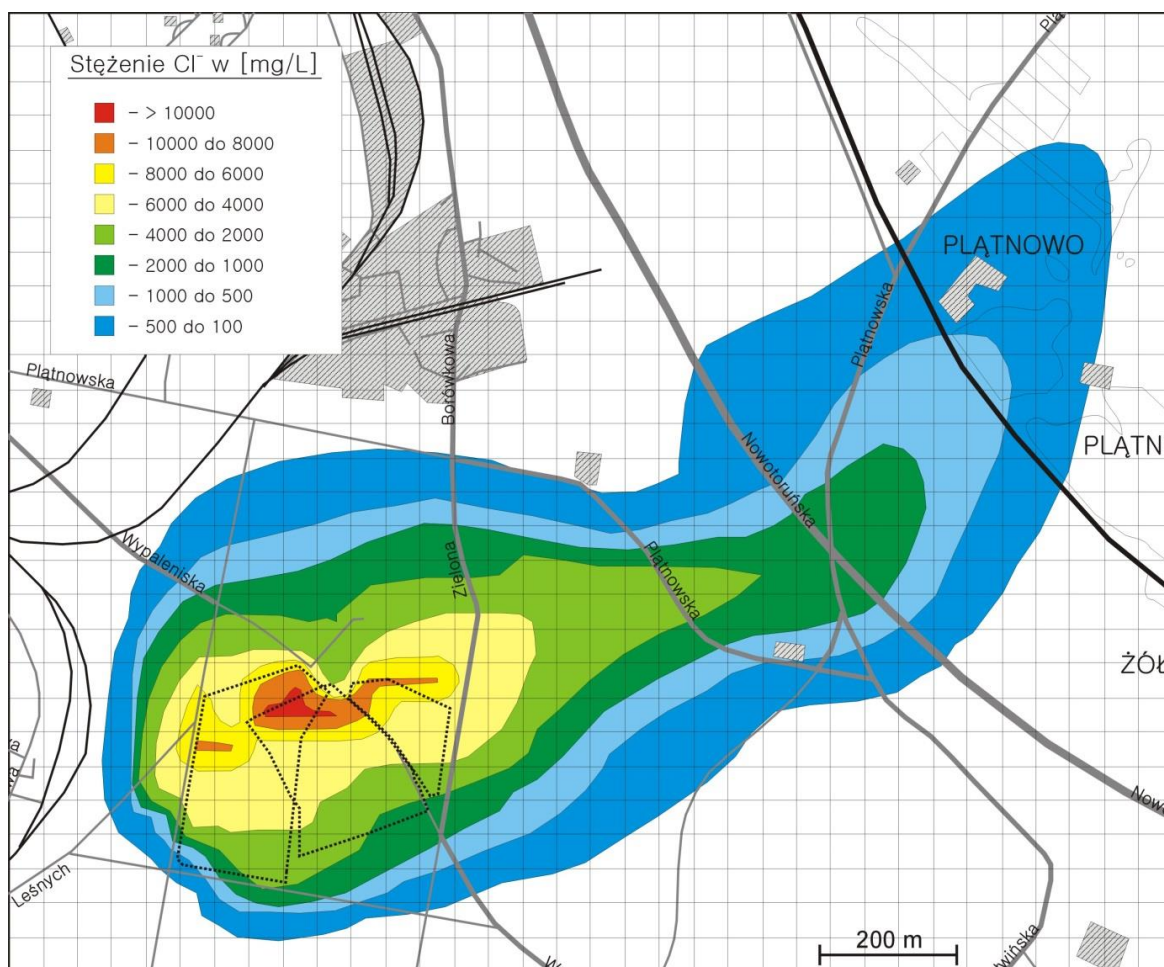
Rys. 8. Histogram rozkładu odchyłeń pomiędzy wartościami obliczonymi na modelu a zmierzonymi w piezometrach w rejonie składowiska „Zielona”

Głównym celem wykonania modelu prognostycznego migracji zanieczyszczeń jest odwzorowanie kierunków rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń ze składowiska odpadów przemysłowych „Zielona”. Z uwagi na bardzo skomplikowane warunki hydrogeologiczne omawianego obszaru, problematyka migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych jest bardzo złożona.

Dla potrzeb modelowania migracji zanieczyszczeń w środowisku gruntowo – wodnym wykorzystano numeryczny model hydrogeologiczny wspomnianego obszaru. Aby odwzorować rzeczywiste warunki migracji substancji organicznych i nieorganicznych w warstwie wodonośnej wykonano 3 scenariusze modelu migracji, które mają na celu przedstawienie zróżnicowanego charakteru rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w odniesieniu do ich właściwości fizyko – chemicznych. Modelowanie migracji zanieczyszczeń było prowadzone z wykorzystaniem silnika obliczeniowego MT3DMS v.5.1., a ognisko zanieczyszczeń zasymulowano warunkiem brzegowym dla migracji Constant Concentration.

Pierwszy, najgorszy scenariusz zakłada migrację zanieczyszczeń składników konserwatywnych, tj. nie ulegających jakimkolwiek reakcjom z fazą ciekłą (wodą) i stałą

(gruntem) w trakcie przemieszczania się w strumieniu wód podziemnych. W charakterze składnika konserwatywnego (niereaktywnego) wybrano do badań modelowych jony chlorkowe (Cl^-), migrujące w środowisku wodnym z prędkością wody (Rys. 9).

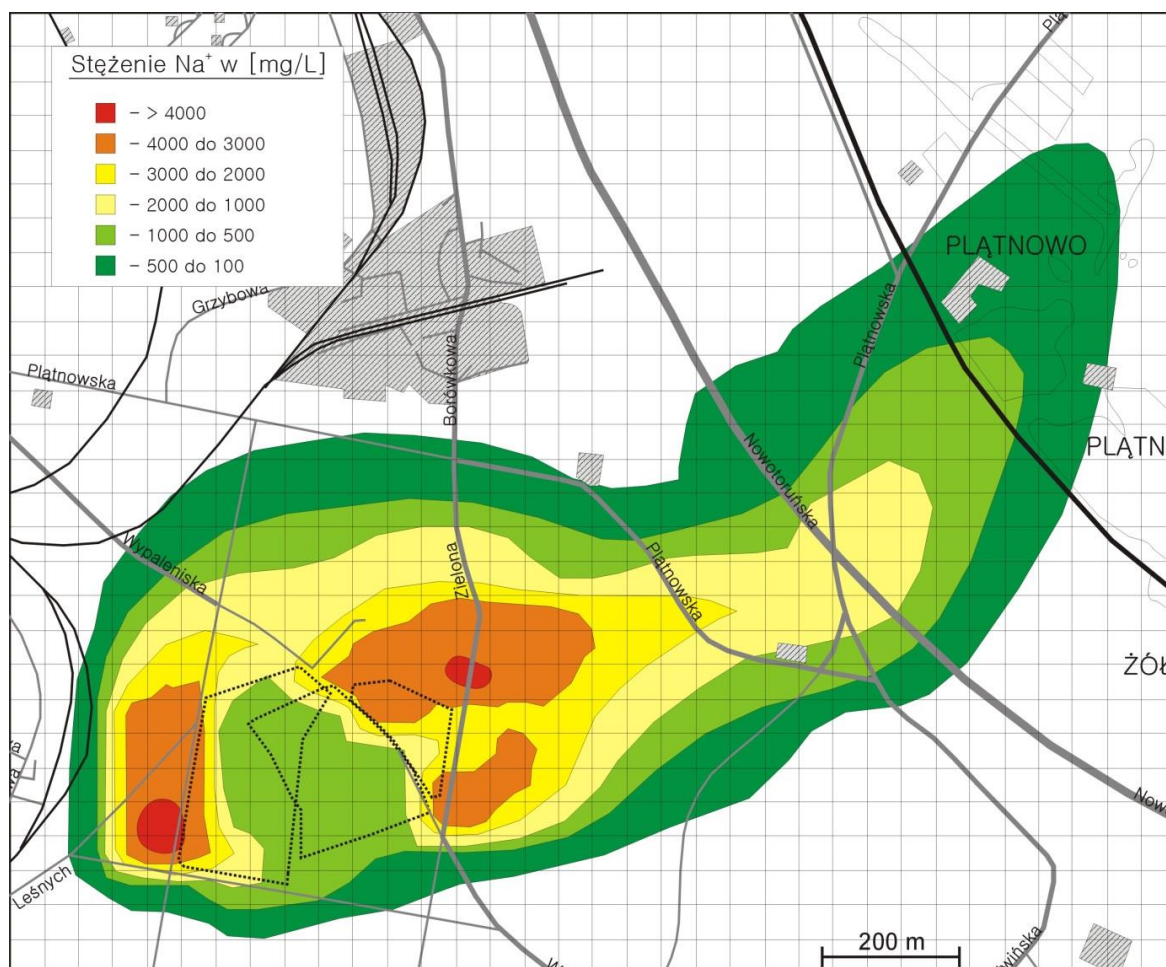


Rys. 9. Mapa migracji chlorków (Cl^-) w rejonie składowiska odpadów „Zielona”
(chmura zanieczyszczeń reprezentuje $t = 18250$ dni, tj. 50 lat = stan na chwilę obecną)

Uzyskany zasięg wytypowanych składników konserwatywnych odpowiada maksymalnemu zasięgowi chmury zanieczyszczeń ze składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” w Zakładach Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy, przy czym na Rys. 9 zaprezentowano zasięg izolinii stężenia chlorków 100 mg/L, co przekracza ponad 5 razy tło hydrogeochemiczne (9 do 18 mg/L). Stężenie zanieczyszczeń Cl^- w ognisku zadano na poziomie 5000, 8000 oraz 10000 mg/L, zgodnie ze zróżnicowaniem ładunku zdeponowanego na składowisku odpadów przemysłowych „Zielona”.

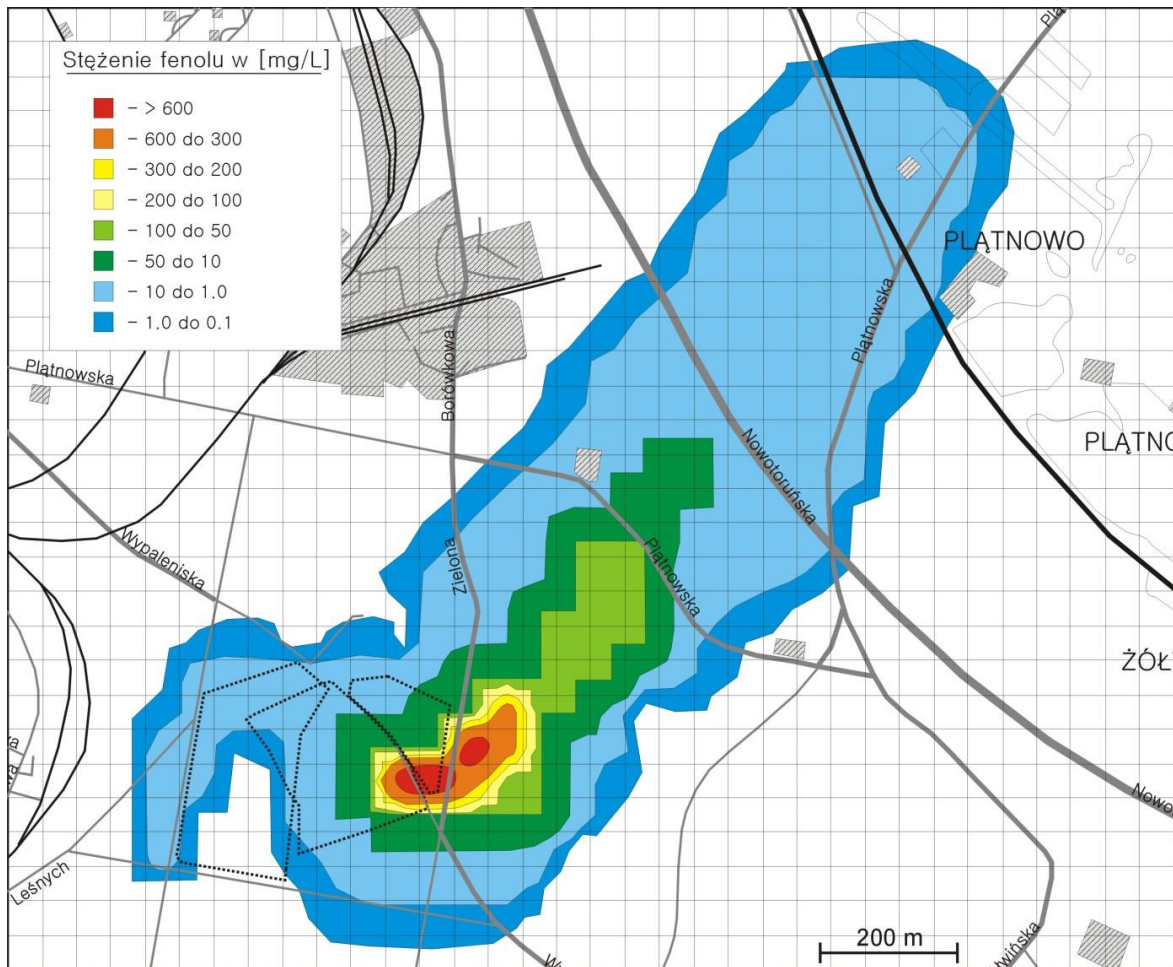
Drugi scenariusz modelowania transportu masy w wodzie podziemnej zakłada migrację zanieczyszczenia, która ulega w strumieniu wód podziemnych procesowi sorbowania na fazie stałej (gruncie). W charakterze składnika zdolnego do sorpcji wybrano do badań modelowych sód (Na^+) (Rys. 10). Zasięg chmury zaprezentowano dla stężenia sodu 100

mg/L, przekraczającego około 25 razy tło hydrogeochemiczne (3,37 do 4,71 mg/L). Stężenie zanieczyszczeń Na^+ w ognisku zadano na poziomie 3500 i 4500 mg/L.



Rys. 10. Mapa migracji sodu (Na^+) w rejonie składowiska odpadów „Zielona”
(chmura zanieczyszczeń reprezentuje $t = 18250$ dni, tj. 50 lat = stan na chwilę obecną)

Trzeci scenariusz dostosowany został do migracji charakterystycznych substancji organicznych występujących w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona”, które prócz migracji w strumieniu wód podziemnych i procesowi sorpcji ulegają także rozpadowi w warstwie wodonośnej. W charakterze takiej substancji organicznej wybrano fenol, występujący w znacznych stężeniach w rejonie składowiska (Rys. 11). Średnia zawartość frakcji węgla (wg badań zgodnych z PN-ISO 14235:2003), badana na 5 próbkach gruntu, wynosiła 1,0%. Podczas modelowania migracji zanieczyszczeń fenolu, przyjęto wartości odpowiednio: $K_d = 0,0121$; $K_{oc} = 1,21$ oraz $K_{ow} = 1,92$ na podstawie danych literaturowych (Montgomery, 2000) i zweryfikowano na modelu zarówno na etapie kalibracji, jak i weryfikacji. Stężenie fenolu zadane w ognisku wynosi 400 i 850 mg/L, a stała dyspersji $DI = 100$ m.



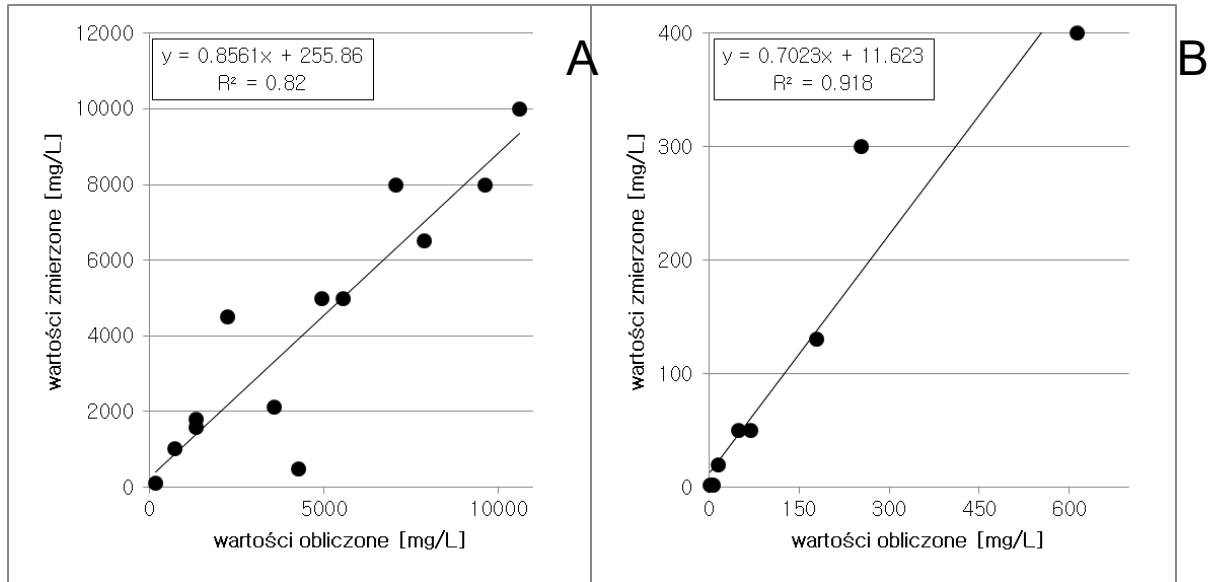
Rys. 11. Mapa migracji fenolu w rejonie składowiska odpadów „Zielona”
(chmura zanieczyszczeń reprezentuje $t = 18250$ dni, tj. 50 lat = stan na chwilę obecną)

Kalibracji oraz weryfikacji 3 modeli migracji zanieczyszczeń w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” dokonano na podstawie rzeczywistych pomiarów terenowych w piezometrach, wykonanych podczas badań hydrogeologicznych w roku 2012

Interpretacja wyników badań modelowych, wskazuje, iż migracja substancji nieorganicznych odbywa się równolegle, a zasięgi chmur zanieczyszczeń są podobne. Jony chlorkowe migrują zatem jednocześnie z sodem. Ta sama chmura, o charakterze silnie zróżnicowanym w swoim obrębie, jest jednocześnie zanieczyszczona współwystępującymi w środowisku gruntowo – wodnym substancjami organicznymi, w tym fenolem.

Najistotniejszy jednak wynik modelowania, został osiągnięty przez rozwiązanie zadania odwrotnego. Z uwagi na bardzo skomplikowane warunki hydrogeologiczne omawianego obszaru oraz współwystępowanie substancji organicznych i nieorganicznych, bardzo istotnym aspektem jest pozyskanie parametrów charakteryzujących warstwę wodonośną, w której odbywa się migracja, a które są wymagane przez programy wykorzystywane w procesie modelowania. Parametry, których pomiar był niemożliwy w terenie uzyskano podczas kolejnych iteracji na modelu. W ten sposób uzyskano wartości: współczynników filtracji utworów przepuszczalnych, ładunków zanieczyszczeń zdeponowanych w ognisku

oraz parametrów migracyjnych K_d i K_{oc} . Parametrów opisujących proces migracji nie da się bowiem odtworzyć podczas badań laboratoryjnych (tj. testy batch, badania kolumnowe) z uwagi na problem skali.



Rys. 12. Wykresy i statystyki dopasowania wartości zmierzonych i obliczonych na modelu migracji zanieczyszczeń w rejonie składowiska „Zielona”

A: substancja nieorganiczna (Cl⁻ - wartości zmierzone, jako średnia arytmetyczna w słupie wody),
 B: substancja organiczna (fenol)

7. Charakterystyka ognisk zanieczyszczeń na terenie dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy

Omawiany obszar badań ma powierzchnię około 2000 ha. Aktualnie, teren zajmowany przed rokiem 1992 przez Zakłady Chemiczne „Zachem”, jest zarządzany przez Syndyka – prawnego następcy Infrastruktury Kapuściska S.A. postawionej w stan likwidacji. Na obszarze tym swoje siedziby ma szereg samodzielnych podmiotów gospodarczych. W niniejszym opracowaniu pojęcie - obszar Zakładów Chemicznych „Zachem” - jest więc terminem historycznym i umownym, odnoszącym się do terenu zajmowanego przez Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy przed rokiem 1992. Cały ten obszar wymaga natychmiastowego objęcia badaniami z uwagi na wysoki potencjał zagrożenia środowiska gruntowo – wodnego. Badania należy prowadzić również poza granicami Zakładów, aż do rzeki Wisły i jej lewobrzeżnego dopływu Brdy, które stanowią lokalną i regionalną bazę drenażu wód podziemnych.

Czynnikiem szczególnie wyróżniającym obszary przemysłowe, takie jak Zakłady Chemiczne „Zachem” w Bydgoszczy, jest powstawanie przez dekady licznych ognisk zanieczyszczeń na relatywnie małej powierzchni. Ogniska zanieczyszczeń istniejące od wielu lat, jak składowiska przemysłowe, komunalne, osadniki czy stawy sedymentacyjne, wydatnie zwiększają ładunek zanieczyszczeń infiltrujących przez strefę aeracji do wód podziemnych. Duża ilość elementów infrastruktury przemysłowej mającej potencjalnie negatywny wpływ na stan środowiska naturalnego powoduje, że cały obszar przemysłowy jest zazwyczaj traktowany jako teren zagrażający środowisku wodnemu i stanowi obszarowe ognisko zanieczyszczeń. Przy dokładniejszym rozpoznaniu terenu nierzadko stwierdza się występowanie kilku chmur zanieczyszczeń, często nakładających się na siebie, jak również stref, gdzie wody charakteryzują się stosunkowo dobrą jakością.

W toku przeprowadzonej inwentaryzacji składowisk odpadów przemysłowych na terenie Zakładów Chemicznych, na podstawie studiów literaturowych, skatalogowano 17 ognisk zanieczyszczeń (Tab. 1). Istnieją informacje o dodatkowych składowiskach, których dokumentacje są tylko fragmentaryczne lub uległy zniszczeniu. Nieznana jest jednak lokalizacja ani geneza składowisk, będących wynikiem depozycji nieorganizowanej.

Przy inwentaryzacji składowisk odpadów przemysłowych dokładnie analizowano ich lokalizację składowiska, rok założenia jak również rodzaje deponowanych odpadów uwzględniając selektywne ich składowanie. Wiedza ta pozwala na określenie stref występowania zanieczyszczonych wód podziemnych, rozpoznanie stopnia ich zanieczyszczenia oraz określenie przyczyn jego występowania. Ponadto możliwa jest klasyfikacja typów zanieczyszczeń oraz ocena ich względnej skali zagrożeń i szkodliwości.

Na tle przeprowadzonych badań, składowisko odpadów przemysłowych „Zielona” stanowi ognisko zanieczyszczeń o największym potencjale skażenia środowiska gruntowo – wodnego. Należy zatem traktować je jako wytypowane do szczegółowego rozpoznania z uwagi na: skomplikowaną historię depozycji odpadów o silnej toksyczności,

współwystępowanie substancji organicznych i nieorganicznych, złożone procesy hydrogeologiczne oraz znaczny zasięg zanieczyszczenia.

Tabela 1. Zinventaryzowane składowiska na terenie Zakładów Chemicznych

Lp.	Składowiska odpadów przemysłowych		Rok założenia	Składowane odpady
1.	Doły szlamowe (Wydział WT-12)		1962	Szlamy i smoły poprodukcyjne z Wydziału WT-12
2.	Składowisko popiołu i szlamu solankowego (EC II)		1974	Popiół i pył ze spalania węgla w elektrociepłowni i szlam solankowy
3.	Staw sedimentacyjny osadów poneutralizacyjnych z EPI		1977	Gips zanieczyszczony związkami organicznymi
4.	Doły składowe w rejonie syntezy I i II (składowisko przy ul. Lisiej)		1972	Siarczyn sodu pofenolowy (I) oraz odpady z produkcji barwników i półproduktów barwnikarskich, smoły TDI i TDA, odpady toksyczne (II)
5.	Plac hałdowy szlamu anilinowego i 3 osadniki szlamu anilinowego		1950	Szlam poredukcyjny anilinowy oraz odpady z Wydziału WT-12
6.	Osadniki mułu ze stacji ujęcia wody przemysłowej	Odstojniki żelbetowe wód popłucznych z filtracji	1940 - 1945	Osad z filtrów
		Odsączalnia mułu z odstojników wyłożona płytami		
7.	Składowisko ogólnozakładowe przy ul. Zielonej		1956	Odpady z produkcji barwników w postaci szlamu poredukcyjnego, ponitracyjnego, smoły podestylacyjnej, szlamy węgla aktywnego, gips i kreda. Odpady z produkcji tworzyw sztucznych – poliwinil, żelowane kleje (Izokol), odpady po systemach ciekłych
8.	Plac spalań (Żółwin)		1950	Nitrozwiązki z osadników pochodzące z produkcji organicznej, opakowania nie nadające się do użytku, nadlewy z kształtek formowanych, papier odpadowy po blokach PUR, gumowe powłoki, worki po kwasie adepinowym
9.	Plac spalań (ul. Zielona)		1984 - 1994	-
10.	Centralny zbiornik uśredniania ścieków		1977	Osady powstałe w wyniku mieszania ścieków
11.	Izolowane Składowisko Osadów (ISO)		1987 - 1991	Osady z Centralnego Zbiornika Uśredniania Ścieków
12.	Składowiska popiołów elektrociepłowni Bydgoszcz (właściciel inny niż ZCh)		-	-
13.	Pola lrygowane – wylewisko ścieków komunalnych (właściciel inny niż ZCh)		-	-
14.	Plac spalań (Glinki/Dąbrowa)		-	-

Dane zestawione na podstawie (Narwojsz, 1989)

W niniejszym opracowaniu, używana jest nazwa składowisko „Zielona” w odniesieniu do kompleksu bezimiennych składowisk, tj. (1) nieczynne wyrobisko funkcjonowało jako składowisko odpadów niebezpiecznych, głównie paku pofenolowego z produkcji fenolu oraz kleju Rezokol, (2) składowisko odpadów niebezpiecznych przekształcono w latach 1984 – 1994 na plac spalań odpadów innych niż niebezpieczne, niebezpiecznych z produkcji specjalnych (odpadowe nitrozwiązki) oraz wypalanie urządzeń i armatury wygumowanej oraz (3) Izolowane Składowisko Odpadów (ISO).



Rys. 13. Lokalizacja składowisk odpadów przemysłowych na terenie ZCh „Zachem”

Legenda: 1 - Doły szlamowe (Wydział WT-12), 2 - Składowisko popiołu i szlamu solankowego (EC II), 3 - Staw sedimentacyjny osadów poneutralizacyjnych z EPI, 4 - Doły składowe w rejonie syntezy I i II (składowisko przy ul. Lisiej), 5 - Plac hałdowy szlamu anilinowego i 3 osadniki szlamu anilinowego, 6 - Osadniki mułu ze stacji ujęcia wody przemysłowej: Odstojniki żelbetowe wód popłucznych z filtracji (a), Odsączalnia mułu z odstojników wyłożona płytami (b), 7 - Składowisko ogólnozakładowe przy ul. Zielonej, 8 - Plac spalań (Żółwin), 9 - Plac spalań (ul. Zielona), 10 - Centralny zbiornik uśredniania ścieków, 11 - Izolowane Składowisko Osadów (ISO), 12 - Składowiska popiołów elektrociepłowni Bydgoszcz, 13 - Pola lrygowane – wylewisko ścieków komunalnych, 14 - Obszar poddany zanieczyszczeniu toluenodiaminą i toluenodiiizocyjanian (TDA i TDI), 15 - Dawny magazyn propylenu, 16 - Obszar instalacji dinitrotoluenu (DNT) [pkt. 14-16 wg RDOŚ], 17 - Soczewka nitrobenzenu.

Ponadto składowiskami, jakie należy traktować również jako priorytetowe i wymagające podjęcia natychmiastowych działań naprawczych są składowisko odpadów przemysłowych przy ul. Lisiej, na którym zdeponowane są odpady związane z produkcją fenolu i kleju Rezokol, tj. siarczyn sodu zanieczyszczony fenolem. Ponadto w rejonie tym składowane były od roku 1972 (eksploatacja terenu od 44 lat) niebezpieczne substancje

organiczne w formie odpadów z produkcji barwników i półproduktów barwnikarskich, a także smoły poeksploatacyjne z produkcji TDI i TDA, w tym odpady toksyczne. Należy również zwrócić uwagę na natychmiastowe rozpoczęcie działań remediacyjnych w rejonie dawnego stawu sedymentacyjnego osadów poneutralizacyjnych z produkcji epichlorohydryny, gdzie rejon ten jest również silnie zanieczyszczony substancjami organicznymi.

Wyniki inwentaryzacji ognisk zanieczyszczeń mających realny wpływ na degradację środowiska gruntowo – wodnego zostały zestawione na Rys. 2.

W roku 2016 podobnej inwentaryzacji ognisk zanieczyszczeń, ze stwierdzonym zanieczyszczeniem środowiska gruntowo – wodnego, dokonała Regionalna Dyrekcja Ochrony Środowiska. Wyniki tej inwentaryzacji przedstawiono w tabeli 2 i na Rys. 14.

**Tabela 2. Zinwentaryzowane ogniska zanieczyszczeń na terenie ZCh „Zachem”
wg RDOŚ Bydgoszcz**

Lp.	Składowiska odpadów przemysłowych	Nr wg RDOŚ
1.	Obszar Zakładu Barwników	I
2.	Dół po odpadach barwnikarskich	II
3.	Obszar Instalacji Kompleksu Monomerów	III
4.	Centrala "zimna"	IV
5.	Rejon PURINOVA (dawny T-7300)	V
6.	Miejsce gaszenia smół z TDI - dawny mogilnik (odpady pogalwaniczne)	VI
7.	Teren elektrolizy solanki, zbiorniki solanki	VII
8.	Magazyn propylenu	VIII
9.	Składowisko popiołów i żużli EC	IX
10.	Teren zanieczyszczony - TDI/TDA	X
11.	Obszar instalacji EPI (epichlorohydryny) i staw osadowy EPI	XI
12.	Obszar składowiska SOE - staw osadowy epichlorohydryny	XII
13.	Obszar składowiska przy ul. Lisiej	XIII
14.	Obszar CSN (Centralnej Stacji Neutralizacji)	XIV
15.	Obszar trzech składowisk (dołów) szlamu anilinowego	XV
16.	Obszar instalacji DNT Dinitrotoluenu	XVI
17.	Teren "starej kotłowni"	XVII
18.	Kompleks składowisk przy ul. Zielonej/Elektrycznej	XVIII
19.	Trasa rurociągu solanki	XIX

Analiza porównawcza obu inwentaryzacji wykazała, że najgroźniejszymi składowiskami w obu zestawieniach jest składowisko odpadów przemysłowych przy ul. Zielonej oraz przy ul. Lisiej, jak również składowisko epichlorohydryny (SOE) wraz ze składowiskiem popiołu

i szlamu solankowego (EC) oraz zespół składowisk, w którego skład wchodzi plac hałdowy szlamu anilinowego i 3 osadniki szlamu anilinowego.

Z punktu widzenia zagrożenia środowiska gruntowo – wodnego, niebezpieczne są zarówno składowiska odpadów przemysłowych aktualnie eksploatowane, jak również historyczne, możliwe do identyfikacji na podstawie studiów literaturowych materiałów archiwalnych. Istotne w tym aspekcie jest uwzględnienie specyfiki Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy, zarówno pod względem asortymentu produkcji, jak również stosowanych metod technologicznych. Analizując skład chemiczny profilu produkcyjnego Zakładów, można dostrzec silną więź pomiędzy rodzajem produkcji, a zanieczyszczeniami przedostającymi się do środowiska gruntowo – wodnego, w tym w szczególności do wód podziemnych czwartorzędowego piętra wodonośnego.



Rys. 14. Lokalizacja ognisk zanieczyszczeń na terenie dawnych ZCh „Zachem” wg RDOŚ Bydgoszcz

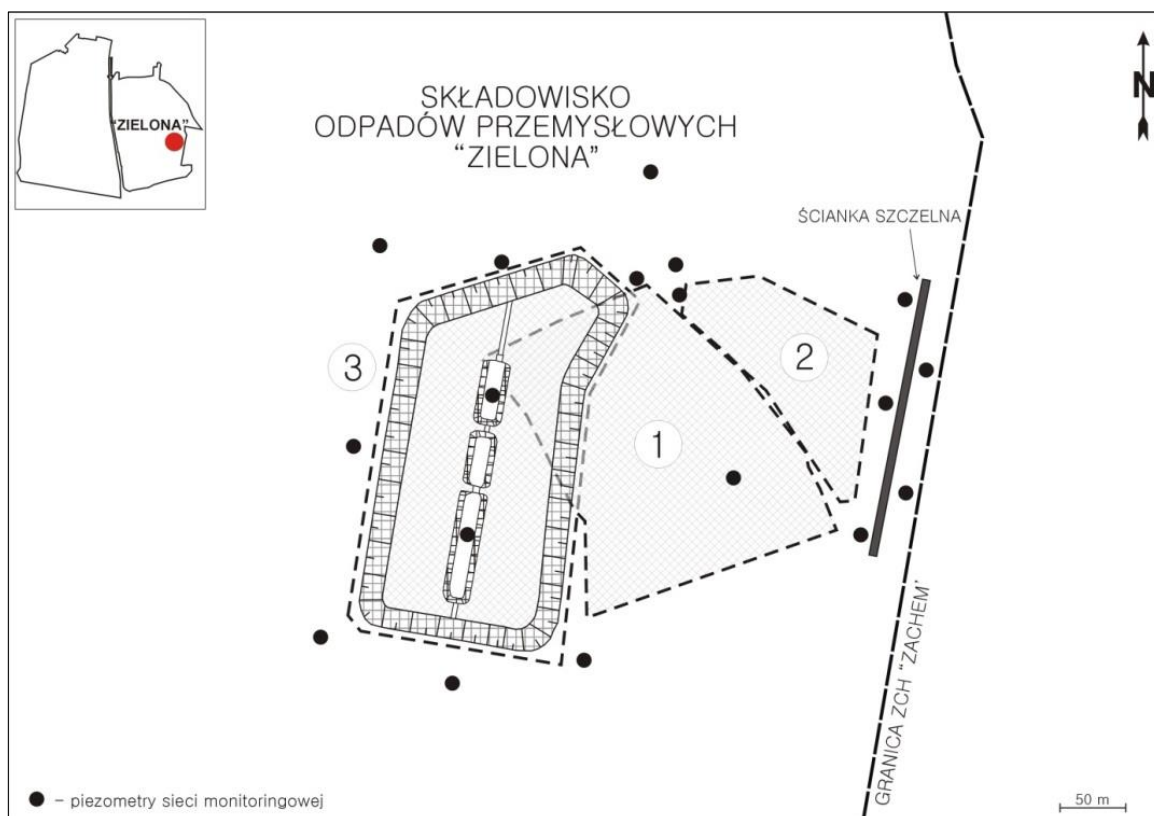
7.1. Składowisko odpadów przemysłowych „Zielona”

Charakterystyka ogniska zanieczyszczeń

Historia depozycji odpadów i działalności eksploatacyjnej w rejonie składowiska „Zielona” sięga lat 40. XX wieku. Początkowo związana była z produkcją DAG Fabrik Bromberg. Produkcję, a co za tym idzie i depozycję odpadów, po II wojnie światowej wznowiono w roku 1948. Kolejnym etapem eksploatacji terenu było wydobycie surowca

mineralnego o genezie fluwioglacjalnej, piasku. Nieznany jest jednak dokładny zasięg wyrobiska (Pietrucin, 2013b).

W latach 1960 – 1975 nieczynne wyrobisko funkcjonowało jako składowisko odpadów niebezpiecznych, głównie paku pofenolowego z produkcji fenolu oraz kleju Rezokol, w skład którego wchodził pofenolowy siarczyn sodowy, a także odpady z produkcji barwników i półproduktów barwnikarskich (nr 1 na Rys. 15). Szacuje się, iż na powierzchni 4 ha zdeponowano około 82 tys. ton odpadów (Narwojsz, 2007). Dotychczasowe składowisko odpadów niebezpiecznych przekształcono w latach 1984 – 1994 na plac spalań odpadów innych niż niebezpieczne, niebezpiecznych z produkcji specjalnych (odpadowe nitrozwiązki) oraz wypalanie urządzeń i armatury wygumowanej. W związku z brakiem izolacji podłoża, drenażu odcieków, a przede wszystkim brak zabezpieczeń chroniących powietrze przed emisją zanieczyszczeń, plac spalań został zlikwidowany. W roku 1989, na wschód od placu spalań, zapoczątkowano budowę składowiska ogólnozakładowego odpadów innych niż niebezpieczne (nr 2 na Rys. 15).



Rys. 15. Położenie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” w ZCh „Zachem”

Wszystkie odpady produkcyjne deponowane na składowisku były prawdopodobnie zmieszane z mniej licznymi odpadami z produkcji w skali półtechnicznej i z dwóch stanowisk spalania odpadów. Dostrzegalne są ślady odpadów pochodzące z produkcji związków grzybobójczych (chlorofenole) i z wymienników ciepła lub odpadów surowców (glikole).

Dopuszcza się możliwość, iż niektóre odpady były własnością innych podmiotów niż Zakłady Chemiczne „Zachem” i jego prawni poprzednicy (Narwojsz, 2007).

W latach 1987 – 1991 wybudowano Izolowane Składowisko Odpadów (ISO) na zachód od placu spalań, a częściowo na terenie dawnego wyrobiska (nr 3 na Ryc. 3). Podczas budowy, osady z obszaru ISO deponowano na składowisku ogólnozakładowym. Obiekt o powierzchni 4 ha zaprojektowano na przyjęcie odpadów o pojemności 188 tys. m³. Od roku 1992 składowisko przyjmowało osady z Centralnego Zbiornika Uśredniania Ścieków. Po uruchomieniu Centralnej Stacji Neutralizacji Ścieków (CSN) osady przetwarzano bezpośrednio do ISO, a po wprowadzeniu procesu odwirowania osadów przewożono je samochodami.

Stan zanieczyszczenia środowiska

Zgodnie z raportem *due diligence* wykonanym dla Grupy Ciech S.A. w roku 2006 wywieziono z obszaru składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” większość odpadów, pofenolowy siarczyn sodowy, odpady z produkcji barwników i półprodukty barwnikarskie oraz grys wapienny (Tab. 3).

Tabela 3. Inwentaryzacja odpadów na składowisku „Zielona” (Zachem, 1991)

	Rodzaj odpadu	Ilość odpadu [Mg]
1.	Pofenolowy siarczyn sodowy	51400
2.	Pak pofenolowy	2300
3.	Odpady z produkcji barwników i półprodukty barwnikarskie	19600
4.	Grys wapienny	3200
	RAZEM:	76500

Grupa Ciech podjęła się również likwidacji silnie zanieczyszczonych gruntów oraz eliminacji chlorofenoli w ilości 19000 Mg. Wzdłuż południowo – zachodniej części składowiska „Zielona” wykonano remediację *ex situ*, polegającą na oczyszczeniu wydobytego gruntu poza rejonem występowania zanieczyszczeń. Należy jednak zwrócić uwagę, że prowadzone przez pracowników AGH w Krakowie od roku 2008 badania naukowe, jednoznacznie wykazały, że na omawianym składowisku w dalszym ciągu zalegają znaczne ilości odpadów, w tym przemysłowych.

Podczas szczegółowego studium historii eksploatacji i depozycji odpadów w rejonie składowiska „Zielona” wytypowano 6 podstawowych grup substancji potencjalnie zanieczyszczających. Czynniki decydującymi o przynależności do grupy były: produkty pierwotne, wraz z pochodnymi i odpadami produkcyjnymi oraz zbliżona budowa wewnętrzna związków chemicznych, warunkująca zachowanie substancji w warstwie wodonośnej. W środowisku gruntowo – wodnym rejonu składowiska wyróżniono grupy zanieczyszczeń:

- fenol, wraz z pochodnymi związku oraz produktami rozpadu w środowisku wodnym,

- chlorofenole, związane z produkcją związków grzybobójczych oraz w mniejszej skali środków chwasto- i owadobójczych. Dopuszcza się także możliwość depozycji tych substancji na składowisku w wyniku składowania odpadów innych podmiotów niż Zakłady Chemiczne „Zachem” w Bydgoszczy,
- pak pofenolowy, (tj. odpad bezpostaciowy) związany bezpośrednio z produkcją fenolu oraz kleju Rezokol (żywicy fenolowo – formaldehydowej),
- siarczyn sodu, będący odpadem z produkcji fenolu, a w związku z tym silnie zanieczyszczony tą substancją organiczną,
- glikole, których pochodzenie związane jest z odpadami surowców poprodukcyjnych lub z wymienników ciepła,
- barwniki i półprodukty barwnikarskie, związane bezpośrednio z produkcją pigmentów i barwników na terenie Zakładów; do grupy tej zalicza się przede wszystkim takie substancje jak anilina i chloroanilina.

Chmura zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych migrujących w czwartorzędowych wodach podziemnych ze składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” rozciąga się w kierunku północno- wschodnim i sięga za „ujęcie barierowe”. Szacuje się, że objętość zanieczyszczonych wód podziemnych wynosi około 6 mln m³. Skład chemiczny wód podziemnych jest bardzo złożony. Głównymi substancjami organicznymi, zanieczyszczającymi wody w tym rejonie, i jakie udało się w toku badań oznaczyć bezdyskusyjnie są: fenol C₆H₅OH, anilina C₆H₅NH₂, toluidyna CH₃C₆H₄NH₂, chloroanilina ClC₆H₄NH₂, oktylofenole CH₃(CH₂)₇C₆H₄OH i estry oktylofenolooksyetylenowe, hydroksybifenyle C₁₂H₁₀O oraz difenylosulfon C₁₂H₁₀O₂S. Wszystkie te substancje mają charakter kancerogenny, mutagenny i toksyczny. Ponadto w wodach podziemnych w rejonie składowiska „Zielona” występują bardzo wysokie stężenia (niespotykane na świecie) adsorbowlanych substancji chloroorganicznych (tzw. AOX), w tym PCE i TCE (tetrachloroeten oraz trichloroeten). Wykryto również zanieczyszczenie wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi, w tym naftalen, antracen, piren, fluoren, fenantren oraz fluoranten. Ponadto wysokie stężenia substancji nieorganicznych stwierdzono dla wszystkich jonów głównych w wodach podziemnych (Cl, HCO₃, SO₄, Ca, K, Mg, Na), a także metali m.in. żelaza, manganu, arsenu, baru, cynku i niklu.

Oceny stopnia zanieczyszczenia środowiska gruntowo – wodnego dokonano na podstawie rzetelnej analizy materiałów archiwalnych, badań terenowych, badań modelowych, jak również na interpretacji analiz chemicznych, wykonywanych od roku 2012 z metodyką opróbowania dostosowaną do skomplikowanych warunków panujących na terenie dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy – wykonano około 1600 oznaczeń substancji organicznych oraz 13000 oznaczeń substancji nieorganicznych.

Tabela 4. Zestawienie wybranych stężeń substancji chemicznych w rejonie składowiska „Zielona”

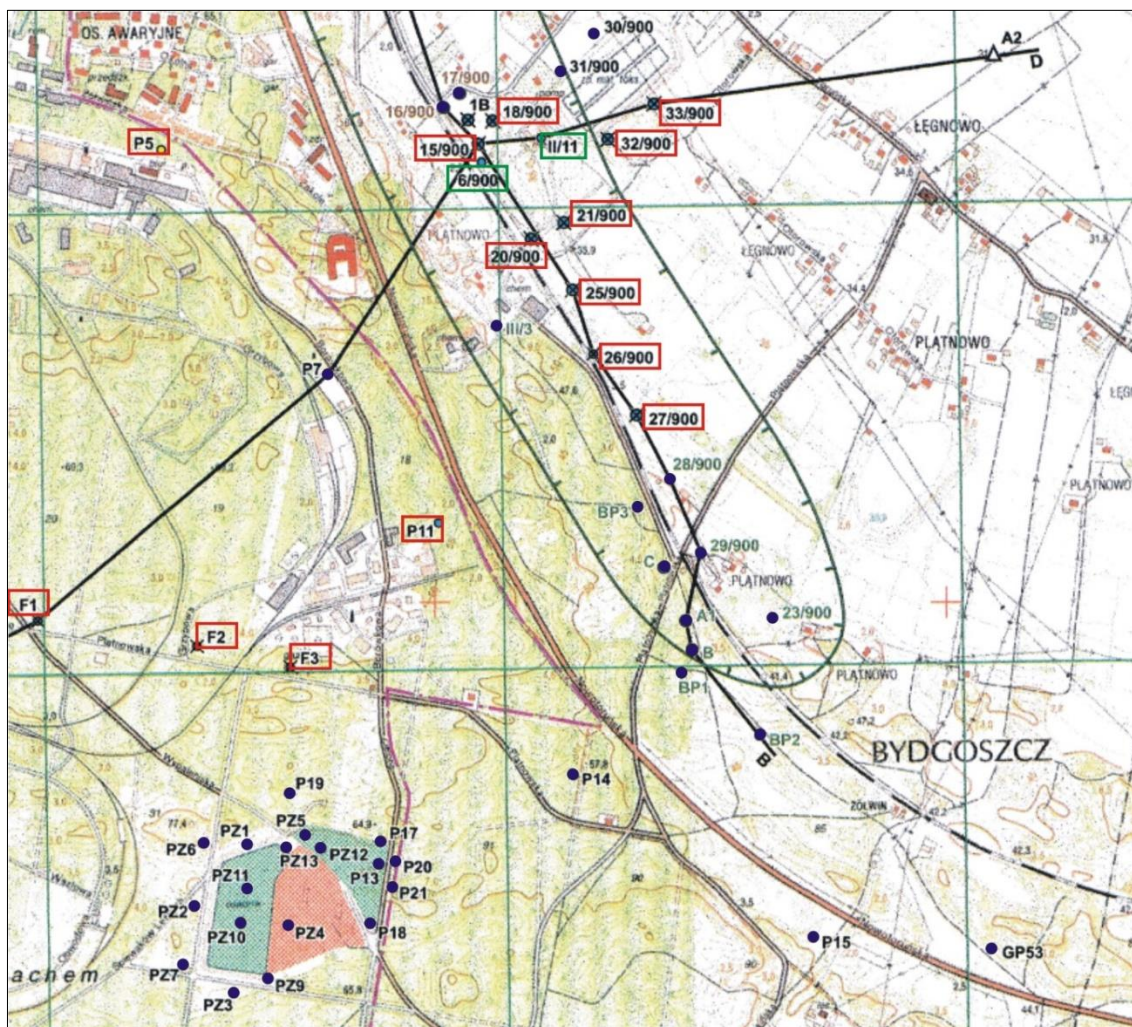
Lp.	Substancja chemiczna	Najwyższe oznaczone stężenie[mg/L]	Dopuszczalne stężenie* [mg/L]	Przekroczenie
SUBSTANCJE ORGANICZNE (wybrane)				
1.	Suma WWA	0,0191	0,0001	× 191
2.	Węgiel organiczny ogółem (TOC)	1620	Bez nieprawidłowych zmian	+ ∞
3.	Fenol	613	Brak (nie oznacza się) Substancja zakazane w wodach pitnych: toksyczne, mutagenne, kancerogenne	+ ∞
4.	Anilina	1,92	j.w.	+ ∞
5.	Chloroanilina	0,37	j.w.	+ ∞
6.	Toluidyna	7,99	j.w.	+ ∞
7.	Oktylofenole i estry oktylofenolooksyetylenowe	1,8	j.w.	+ ∞
8.	Hydroksybyfenyle	92,41	j.w.	+ ∞
9.	Difenylosulfon	0,63	j.w.	+ ∞
10.	Suma AOX	5,38	j.w.	+ ∞
SUBSTANCJE NIEORGANICZNE (wybrane)				
11.	Chlorki	10969	250	× 44
12.	Żelazo	800	0,200	× 4000
13.	Mangan	15	0,050	× 300
14.	Siarczany	7822	250	× 31
15.	Sód	4405	200	× 22
16.	Arsen	0,2362	0,010	× 24
17.	Bor	3,5252	1,0	× 4
18.	Bromki	10,5520	0,010	× 353
19.	Chrom	1,7829	0,050	× 36
20.	Ołów	0,0119	0,010	× 1,2
21.	Rtęć	0,0245	0,0010	× 25
22.	Nikiel	1,1214	0,020	× 56
23.	Selen	0,2866	0,010	× 29
PARAMETRY FIZYKO-CHEMICZNE				
24.	Mętność	Całkowita	Akceptowalna przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian	Dyskwalifikacja
25.	Smak	Trucizna	j.w.	Dyskwalifikacja
26.	Zapach	Chemiczny, ostry	j.w.	Dyskwalifikacja
27.	Barwa	Czarna	j.w.	Dyskwalifikacja
28.	Przewodność elektryczna	28200	2500 [μS/cm]	× 11

* wg Dyrektywy Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998 r.
w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi

W związku z przedstawionymi powyżej wynikami analiz chemicznych oraz z uwzględnieniem wykonanych badań wymywalności odpadów zdeponowanych na składowisku oraz materiału znajdującego się w strefie aeracji pod składowiskiem odpadów przemysłowych „Zielona” oszacowano dla wybranych składników organicznych obecnych w środowisku zanieczyszczeń (Tab. 5):

Tabela 5. Ilość zanieczyszczeń substancjami chemicznymi w rejonie składowiska „Zielona”

Substancja chemiczna	Ilość zdeponowana na składowisku [kg]	Ilość w bryle składowiska [kg]	Ilość w strefie aeracji [kg]	Ilość w chmurze zanieczyszczeń (w wodach podziemnych) [tony]
				(bez części ISO)
AOX	279	168	111	ponad 18 (!)
Fenol	328	197	131	ponad 488 (!)
Difenylosulfon	188	113	75	ponad 0,6 (!)



Rys. 16. Sieć monitoringowa w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona”

Legenda: kolor niebieski – piezometry czynne, czerwony – piezometry zlikwidowane, zielony – wymaga sprawdzenia

Stopień rozpoznania

Pełnemu rozpoznaniu poddano w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” lokalną budowę geologiczną, warunki hydrogeologiczne oraz analizę stanu hydrogeochemicznego w rejonie składowiska, aż po ujęcie barierowe i rzekę Wisłę. Ponadto wykonany został numeryczny model hydrogeologiczny oraz model migracji zanieczyszczeń.

Kluczowym etap w rozpoznaniu obszaru badań stanowi opróbowanie wód podziemnych. Rozpatrując stopień rozpoznania rejonu badań, należy również każdorazowo dokonać rzetelnej oceny reprezentatywności sieci monitoringowej wód podziemnych. Na poniższej rycinie (Rys. 16) zaznaczono piezometry czynne, zlikwidowane i wymagające weryfikacji. Znając wybieg chmury zanieczyszczeń migrującej ze składowiska w kierunku bariery odwadniającej, i dalej w kierunku Wisły, można zauważyć, że piezometr P14 jest niewystarczający dla pełnej oceny stanu chemicznego wód w środkowej części chmury.

Podczas pomiarów wdrożono przestrzenne opróbowanie 3D, z uwzględnieniem zmienności w poziomie (x,y), jak i w pionie (z). Opróbowanie wykonano techniką ‘low flow’ tj. z małym wydatkiem pompowania rzędu 0,5 ÷ 1,0 L/min z wykorzystaniem pompy perystaltycznej Eijkelkamp. Ponadto w każdym piezometrze o pełnym zafiltrowaniu wykonano ciągłe pomiary parametrów fizykochemicznych (PEW, T) w słupie wody z użyciem sondy Solinst TLC model 107. Każdorazowo wyniki weryfikowano *in situ* na powierzchni terenu, po wypompowaniu próbek wody podziemnej poprzez pomiary PEW, Eh, T i pH. Próbkę wód podziemnych pobrano z wszystkich dostępnych piezometrów, studni wierconych, studni kopanych, a także ze zbiornika ISO, rowów odwadniających, drenów oraz stawów zostały pobrane i poddane analizom chemicznym zarówno nieorganicznym jak i organicznym. Łącznie wykonano około 1600 oznaczeń substancji organicznych i około 13000 nieorganicznych.

Holistyczne podejście do badań hydrogeologicznych, pozwoliło na rzetelną analizę skomplikowanych procesów hydrogeochemicznych, w tym zachodzących pomiędzy składnikami organicznymi i nieorganicznymi. Zidentyfikowano następujące procesy: (a) rozpad materii organicznej w warunkach dostępności tlenu, (b) rozpad materii organicznej w warunkach ograniczonej dostępności tlenu, (c) zróżnicowanie form specyjalnych pierwiastków, (d) dehalogenację, (e) denitryfikację i desulfatyzację oraz (f) specyficzne reakcje rozpadu charakterystycznych związków organicznych.

Aktywność składowiska

Analiza migracji zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w środowisku wodnym sprowadza się do oceny wielkości emisji zanieczyszczeń, zarówno w przeszłości, w warunkach aktualnych oraz prognozowanych w przyszłości. W celu oceny wielkości aktualnej emisji zanieczyszczeń, wykonano otwory geologiczno – inżynierskie przez składowisko odpadów przemysłowych i strefę aeracji do zwierciadła czwartorzędowych wód podziemnych. Próbkę odpadów i gruntów pobierano wraz ze zmianą litologii, a następnie poddano badaniu wilgotności. Analiza wilgotności wskazuje, że geomembrany

nie zatrzymują wód infiltracyjnych, stąd składowisko odpadów przemysłowych „Zielona” jest ogniskiem ciągle aktywnym w odniesieniu do emisji zanieczyszczeń, o realnym potencjale zagrożenia środowiska gruntowo – wodnego, zarówno przez zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne.

Niebezpieczeństwo wymywania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych wzrosło istotnie w związku z dokonaną w roku 2014 kradzieżą kilkuset ton zdeponowanego odpadu. Wytworzyło to nieckę na powierzchni terenu o wymiarach około 20 × 50 m (10 arów), w obrębie której bezpośrednio odsłonięciu uległa warstwa wtórnie zrekrytalizowanego siarczynu sodowego Na₂SO₃ zanieczyszczonego fenolem. Opad atmosferyczny rozpuszcza odpad, co intensyfikuje proces infiltracji substancji do gruntu i wód podziemnych.

W związku z dużą rozpuszczalnością siarczynu sodu (932 g/L w 20°C) ługowanie warstwy odpadu przez wody atmosferyczne zachodzi z bardzo dużą intensywnością. Zjawiska geomorfologiczne zachodzące w strefie odsłonięcia, są podobne do obserwowanych dla krasu solnego. W dzień niecki tworzą się liczne zapadliska, zaś w warstwie siarczynu formują się kanały krasowe.

Pobrane podczas wierceń próbki poddano badaniu wymywalności zanieczyszczeń zgodnie z normą PN-EN 12457-2:2002. Testy wykonano na 24 próbkach, przy L/S=2 lub L/S=10 w zależności od ilości dostępnego materiału. Następnie dla uzyskanych eluatów wykonano analizy chemiczne dla określenia stężeń składników organicznych i nieorganicznych, w zakresie identycznym jak wykonany dla wód podziemnych. Wyniki badań pozwoliły na określenie pionowej zmienności zanieczyszczeń występujących w strefie aeracji.

Powyżej przytoczone wyniki ewidentnie wskazują, iż stwierdzenie, że rozpatrywane składowisko jest aktywne w perspektywie przedostawania się ładunku zanieczyszczeń do środowiska jest na pewno słuszne.

Podsumowując, z hydrogeologicznego punktu widzenia, rozpoznanie chmury zanieczyszczeń jest pełne i nie wymaga uszczegółowienia. Znane są poszczególne stężenia substancji, a także ich transformacje środowiskowe. Brak jest jakiegokolwiek rozpoznania dotyczącego stopnia chemicznego zanieczyszczenia gleb i ziemi oraz powietrza glebowego w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona”.

Schemat postępowania dla potrzeb remediacji

W związku z pełnym rozpoznaniem hydrogeologicznym i geologicznym, jak również znajomości procesów hydrogeochemicznych warunkujących transformacje chemiczne w górotworze, spełnione są wszystkie wymagania potrzebne dla projektowania scenariusza remediacyjnego składowiska odpadów przemysłowych „Zielona”. Aktualnie zaprojektowany scenariusz należy zatem dostosować do możliwości finansowych wykonawcy i wymagań formalno – prawnych. Wstępny scenariusz remediacyjny obejmuje analizę migracji chmury zanieczyszczeń, z uwzględnieniem możliwości ograniczenia ich rozprzestrzeniania się. Podjęcie procesu usuwania zanieczyszczeń z warstwy wodonośnej

skutkuje zmniejszeniem obszaru zanieczyszczonego, a dodatkowo prowadzi do poprawy stanu środowiska naturalnego. Proponowany scenariusz remediacyjny obszaru badań obejmuje 3 etapy działań naprawczych, począwszy od zastosowania metody odpompowania zanieczyszczeń z ich jednoczesnym oczyszczeniem (ang. pump-and-treat) oraz z barierą reaktywną i systemem przesłon izolacyjnych kontrolujących kierunek migracji zanieczyszczeń (ang. funnel-and-gate), następnie w razie potrzeb wykorzystane zostaną techniki uzupełniające. Końcowy etap obejmuje procesy samooczyszczania środowiska wodnego - metodę MNA (ang. monitored natural attenuation), z możliwością intensyfikacji poprzez elementy wspomagania procesów samooczyszczania (ang. enhanced monitored natural attenuation).

Zaleca się jednak rozpoczęcie pełnego rozpoznania stopnia zanieczyszczenia gleb i ziemi w rejonie składowiska, wraz z analizami atmogeochemicznymi, które stwierdzą możliwość ekshalacji gazów (siarkowodór, metan, dwutlenek węgla) z zanieczyszczonych wód podziemnych, przez strefę aeracji do powierzchni terenu. Założenie regularnej siatki opróbowania gleby i dalsze analizy pozwolą dokonać oceny stopnia zanieczyszczenia wierzchnich komponentów środowiska naturalnego.

Zaleca się prowadzenie dalszego monitoringu środowiska w rejonie składowiska „Zielona” obejmującego wody podziemne i powierzchniowe. Należy zwrócić uwagę na dostosowanie metodyki opróbowania tego terenu w stosunku do jego specyfiki. Wymagane byłoby również dowiercenie 2 piezometrów na wybiegu chmury zanieczyszczeń pomiędzy granicą dawnych Zakładów Chemicznych a barierą odwadniającą.

7.2. Składowisko odpadów przemysłowych „Lisia”

Charakterystyka ogniska zanieczyszczeń

Składowisko odpadów przemysłowych położone przy ul. Lisiej jest kolejnym, bardzo niebezpiecznym ogniskiem skażeń środowiska gruntowo – wodnego na terenie dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy. Położone jest w centrum obszaru badań. Głównym odpadem, deponowanym na składowisku był siarczyn sodu silnie zanieczyszczony fenolem (podobnie jak w przypadku składowiska odpadów przemysłowych „Zielona”, a także smoły poeksploatacyjne z produkcji toluenodiaminy (TDI) oraz toluenodiiizocyanianu (TDI). Historia składowiska i szczegółowe studium literaturowe wskazuje, iż pierwotnie doły szlamowe były uszczelnione i skonstruowane z płyt betonowych, płytek ceramicznych i/lub wysłane bituminami. Doły miały również system drenażowy odbierający odcieki pochodzące ze składowiska. Niestety w okresach silnej eksploatacji terenu używano materiałów wybuchowych do kruszenia składowanych odpadów, co w oczywisty sposób naruszyło konstrukcję składowiska i rozszczelniło podłoże. Należy zatem mieć na uwadze, że już z początkiem funkcjonowania składowiska odpadów przy ul. Lisiej, stanowiło ono intensywne ognisko skażenia gruntów i wód podziemnych. Zanieczyszczenia bezpośrednio infiltrowały do środowiska naturalnego.

Budowa geologiczna oraz warunki hydrogeologiczne w rejonie składowiska odpadów „Lisia” są skomplikowane. Podobnie, jak na obszarze całych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy, główną warstwą wodonośną, w której odbywa się migracja zanieczyszczeń jest piętro czwartorzędowe. Należy jednak zwrócić uwagę, że litologia jest silnie zaburzona utworami nieprzepuszczalnymi o współczynniku filtracji rzędu 10^{-9} m/s. Oznacza to, że podczas rozpatrywania rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń ze składowiska należy szczegółowo przeprowadzić analizę zarówno budowy geologicznej oraz warunków zalegania zwierciadła wód podziemnych. Ponadto w rejonie składowiska przebiega wododział czwartorzędowych, co powoduje, że część zanieczyszczeń odpływa w kierunku północnym do Brdy, a część w kierunku północno – wschodnim do Wisły.

Stan zanieczyszczenia środowiska

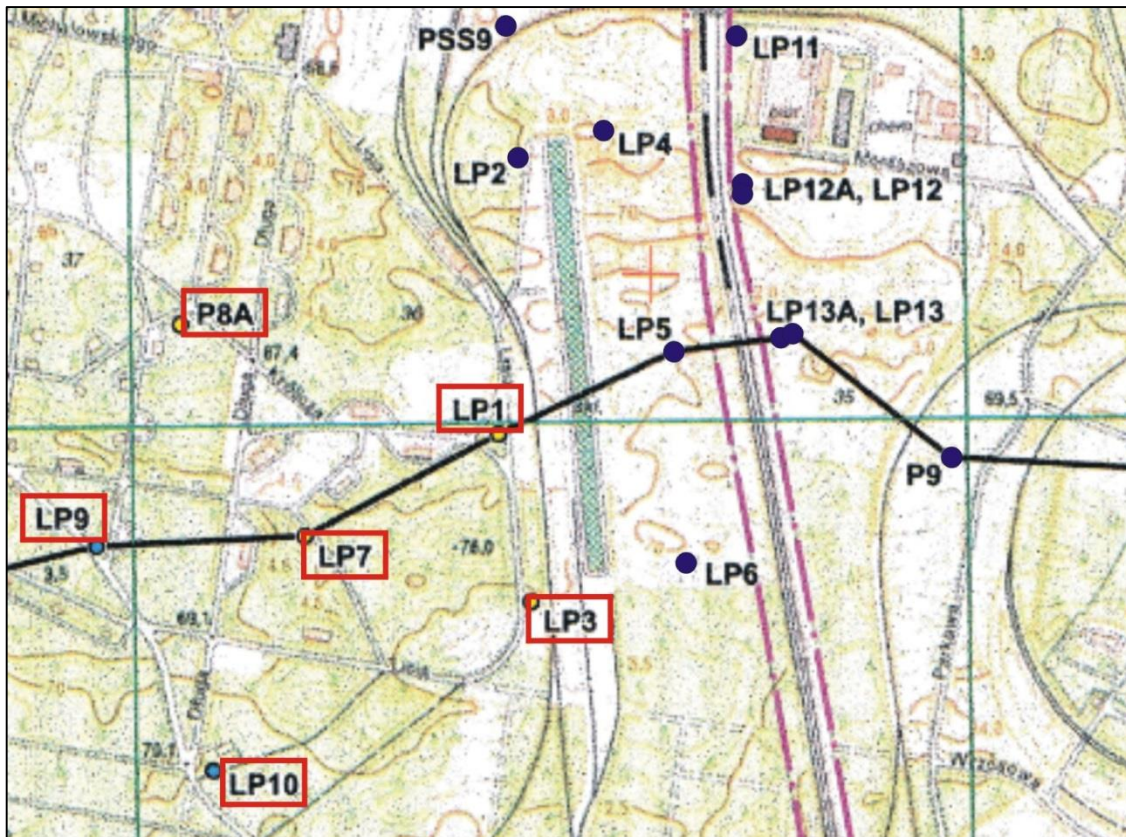
Archiwalne badania hydrogeochemiczne wykazują, że już w latach '80 ubiegłego wieku rejon składowiska odpadów przemysłowych „Lisia” wykazywał silne skażenie substancjami organicznymi i nieorganicznymi. Dominującymi zanieczyszczeniami były: fenol, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, wysoki ekstrakt eterowy, ale przede wszystkim nitrobenzen, toluidyna oraz nitrotoluen. Z substancji nieorganicznych, wysokie stężenia oznaczono dla siarczanów, sodu oraz jonów amonowych.

Zanieczyszczenia i/lub skażenia środowiska gruntowo – wodnego mogą być również skutkiem nieszczelnych sieci kanalizacyjnych ścieków przemysłowych. Bardzo istotnym aspektem, jest fakt iż teren ten użytkowany był z początkiem wieku przez zakłady DAG Fabrik Bromberg, które produkowały materiały wybuchowe dla III Rzeszy Niemieckiej. Jednymi z głównych produktów były nitrobenzen oraz nitrotoluen, co może być również przyczyną zanieczyszczenia środowiska gruntowo – wodnego na omawianym obszarze.

Podczas badań naukowych, prowadzonych na terenie dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy, dokonano jednorazowego opróbowania rejonu składowiska „Lisia”. Próbką wody z piezometru PSS8 została poddana analizie zawartości WWA, co wykazało zawartość naftalenu, acenaftenu, fluorenu i fluorantenu, przy sumie WWA 0,192 mg/L. Należy jednak zaznaczyć, że zanieczyszczenie w tym piezometrze przy braku znajomości spągu warstwy wodonośnej, w której odbywa się migracja zanieczyszczeń, może pochodzić równie prawdopodobnie ze składowiska EPI. Spośród substancji nieorganicznych, należy zwrócić uwagę na wysokie stężenia chlorków 2571 mg/L oraz siarczanów 2075 mg/L.

Stopień rozpoznania

Sieć monitoringowa rejonu składowiska przemysłowego jest bardzo ograniczona, a wyniki uzyskiwane na jej podstawie nie dają pełnego rozpoznania stanu środowiska gruntowo – wodnego. Aktualnie dostępne są piezometry LP2, LP4, LP5, PL6 oraz otwory w części wschodniej, za trakcją kolejową LP11, LP12, LP12a, LP13, LP13a oraz położony na terenie NitroChemu piezometr P9. Podczas budowy Bydgoskiego Parku Przemysłowo – Technologicznego zniszczeniu uległy punkty LP1, LP3 LP7, LP9, LP10 oraz P8 i P8a.



Rys. 17. Sieć monitoringowa w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Lisia”

Legenda: jak na Ryc. 4.

Badania przeprowadzone w roku 2012 potwierdziły, że składowisko „Lisia” jest aktywnym ogniskiem zanieczyszczeń. Mimo piezometrów, które są niereprezentatywne dla obszaru badań, wody podziemne charakteryzują się mineralizacją od 250 (w obszarze niezanieczyszczonym) do około 3500 mg/L. Obszar ten jest wyraźnie zanieczyszczony substancjami WWA, a smoły poeksploatacyjne pogrążają się w warstwie wodonośnej do spągu i migrują zgodnie z jego morfologią. Jest to smoła pełzająca po spągu warstwy i mimo braku słupa wody podziemnej w otworach, obserwowane jest wyraźne skażenie substancjami ropopochodnymi. Aktualny stan rozpoznania hydrogeologicznego obejmuje przede wszystkim regionalny model numeryczny migracji zanieczyszczeń, w tym składowiska odpadów przy ul. Lisiej, a także jednorazowe opróbowanie dostępnej sieci monitoringowej. Próbkę pobrane z otworów poddano pełnym analizom chemicznym nieorganicznym, oraz analizom organicznym obejmującymi stężenia WWA.

Aktywność składowiska

Aktywność i historia składowiska przy ul. Lisiej prawdopodobnie jest zbieżna z pozostałymi składowiskami na terenie dawnych Zakładów Chemicznych, a przede wszystkim składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” - jednakże wymaga to weryfikacji. Należy jednak zwrócić uwagę, iż badania modelowe wykonane w skali

regionalnej, wyraźnie wskazują, iż jest to sytuacja powtarzalna, a składowisko ciągle emituje zanieczyszczenia do środowiska gruntowo – wodnego.

Zanieczyszczenie gleb i ziemi, jak również powietrza glebowego nigdy nie było przedmiotem badań.

Schemat postępowania dla potrzeb remediacji

Kluczowym etapem rozpoznania stanu skażenia środowiska naturalnego w obszarze badań jest szczegółowa analiza czwartorzędowej budowy geologicznej, która jest silnie zaburzona, a ma dominujący wpływ na kierunki przepływu wód podziemnych, w tym migrację zanieczyszczeń.

Rozpoznanie hydrogeologiczne obszaru składowiska „Lisia” wymaga znacznego poszerzenia, szczególnie dokładnego kartowania hydrogeologicznego, dla dokładnego rozpoznania zalegania zwierciadła wody podziemnej. Należy zgodnie z przyjętym harmonogramem powtórzyć szczegółowe badania w sieci monitoringowej, obejmujące zarówno pomiary podstawowych parametrów fizyko – chemicznych *in situ* w wodach podziemnych, jak również opróbowanie z przyjętą, jak w przypadku składowiska „Zielona”, techniką „low flow” uwzględniającą stratyfikację stężeń zanieczyszczeń w słupie wody. Wody te należy rzetelnie zbadać w laboratorium hydrogeochemicznym, uwzględniając specyfikę terenu, tzn. ze szczególnym uwzględnieniem charakterystycznych substancji chemicznych, skażających środowisko naturalne – fenol, toluidyna, nitrobenzen, nitrotoluen i WWA.

W związku z faktem, iż sieć monitoringowa wód podziemnych jest niewystarczającą, zaleca się dowiercenie kilku piezometrów lub przynajmniej igłofiltrów – na napływie wód podziemnych z kierunku południowo – zachodniego (aktualnie park przemysłowy) oraz na kierunku odpływu ze składowiska po dokładnym określeniu propagacji chmury zanieczyszczeń. Należy również wykonać badania określające stan zanieczyszczenia gleb i ziemi, jak również pobrać próbki odpadów do badań wymywalności, które pozwolą określić faktyczną ilość odpadów, nadal zalegających na składowisku a mających znaczny wpływ na wszystkie omówione komponenty środowiska naturalnego.

Dopiero uszczegółowienie, a właściwie zebranie rzetelnych informacji o składowisku i migracji zanieczyszczeń pozwoli na skuteczne zaprojektowanie scenariusza remediacyjnego dostosowanego do indywidualnych i specyficznych warunków panujących w rejonie składowiska „Lisia”. Już teraz można jednak podjąć decyzję o likwidacji ogniska zanieczyszczeń lub przynajmniej doszczelnieniu składowiska od powierzchni, celem ograniczenia dalszego wymywania zanieczyszczeń z bryły odpadów. Uszczelnienie powierzchni jest metodą mającą na celu ograniczenie lub powstrzymanie aktywności ogniska zanieczyszczeń, jakim jest składowisko odpadów przemysłowych „Lisia”. Dotychczasowe działania nie spełniają swojego zadania, co sugeruje że proces wymywania zanieczyszczeń zdeponowanych na składowisku zachodzi w dalszym ciągu. Dla ograniczenia kosztów zastosowania tej metody, można wykorzystać lokalne utwory słaboprzepuszczalne w postaci glin czwartorzędowych (Koot i in., 2011). Warstwa utworów zapewni znaczące

ograniczenie procesu infiltracji wód opadowych. Dla zachowania aspektów estetycznych, pokrycie warstwy gliny humusem umożliwi sukcesję flory.

7.3. Składowisko odpadów z produkcji epichlorohydryny

Charakterystyka ogniska zanieczyszczeń

W opracowaniu tym, rejon składowiska EPI tworzą staw sedymentacyjny osadów poneutralizacyjnych z produkcji epichlorohydryny (nr 3 na Rys. 13), jak również składowisko szlamu oraz popiołów pochodzących z elektrociepłowni w Bydgoszczy (nr 2 na Rys. 13). Analiza historii tych składowisk, świadczy, że znaczna ilość zanieczyszczeń przedostała się do środowiska gruntowo – wodnego podczas eksploatacji tego terenu przez dawne Zakłady Chemiczne „Zachem” w Bydgoszczy. Obiekty te położone są w centralnej części zakładów, i podobnie jak w przypadku składowiska „Lisia” leżą na wododziale czwartorzędowych wód podziemnych, co oznacza, że część zanieczyszczeń z ognisk migruje w kierunku północnym, a część północno – wschodnim. Na obszarze tym czwartorzędowa budowa geologiczna jest zaburzona, gdzie w bliskiej odległości występują utwory dobrze przepuszczalne i prawie izolujące.

Ponadto prócz podstawowych składowisk odpadów, dodatkowymi ogniskami zanieczyszczeń mogą być: rurociąg solanki z Inowrocławia, awaryjny zrzut ścieków do bezodpływowego zagłębienia pomiędzy stawem sedymentacyjnym, a dołami składowymi przy ul. Lisiej oraz wycieki z kanalizacji ścieków przemysłowych zakładów. Awaria kanalizacji pod koniec lat '80 była źródłem skażenia wody podziemnej i gruntu na terenie dawnego Wydziału Syntezy Tworzyw, a próbki pobrane w tym obszarze wykazywały pH 11, a stężenie chlorków dochodziło do 20 g/L. W latach tych składowisko popiołów było opróżniane, a popiół samochodami ciężarowymi wywożono na teren planu spalań w Żółwinie. W trakcie opróżniania składowiska popiołu szlam solankowy zrzucano prawdopodobnie do stawu sedymentacyjnego, co spowodowało zmiany chemizmu wody w stawie z odczynu pH 7,4 – 7,7 do poziomu 11,3 do 11,5. Ponadto oznaczono w wodach obecność fenoli, nitrobenzenu, toluidyny i nitrotoluenu.

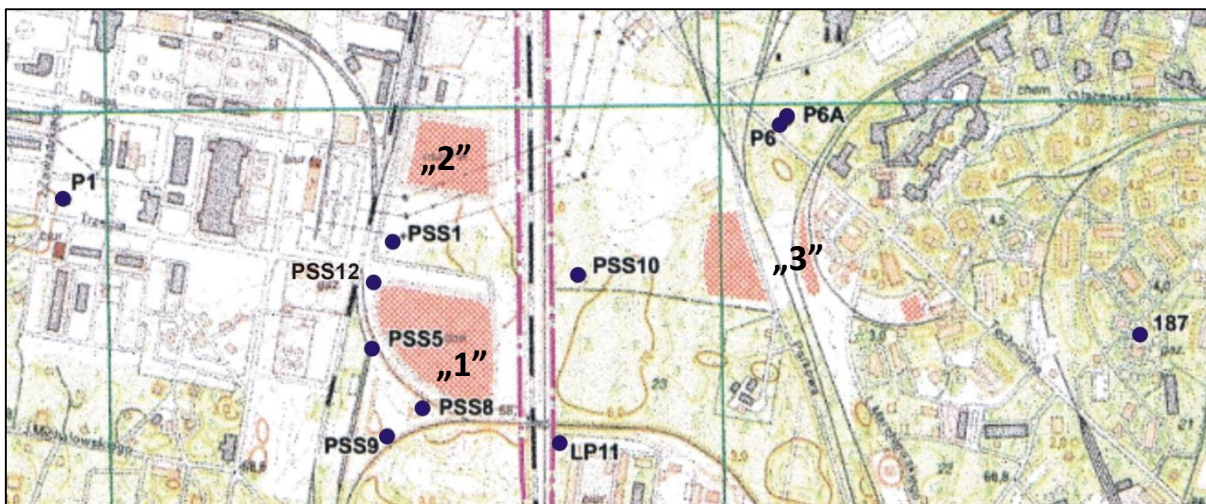
Stan zanieczyszczenia środowiska

Podobnie jak w przypadku składowiska „Lisia”, chmura zanieczyszczeń migruje w kierunku północy do Brdy i północno – wschodnim do Wisły. Są to zanieczyszczenia zarówno nieorganiczne, jak i organiczne o charakterze kancerogennym, mutagennym i toksycznym (fenole, nitrobenzen, toluidyna, nitrotoluen). Zanieczyszczeniu uległy wszystkie komponenty środowiska gruntowo – wodnego, w szczególności wody podziemne czwartorzędowego piętra wodonośnego. Stwierdzenie to opiera się na wykonanych w roku 2008 badaniach terenowych, i dalszemu modelowaniu regionalnemu, które jednak wymaga weryfikacji ze stanem obecnym.

Stopień rozpoznania

Dotychczas rzetelnie przeprowadzonymi badaniami środowiskowymi, były badania realizowane w roku 2008, które zakończono numerycznym modelem migracji zanieczyszczeń autorstwa dr inż. M. Czopa. Mapa wykazuje, iż chmury zanieczyszczeń ze składowiska EPI nakłada się z wpływem ze składowiska popiołów EC, a ich zasięg zaczyna sięgać do granicy dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy. Prócz badań modelowych, należy zwrócić uwagę, iż wszystkie pozostałe badania prowadzone na sieci monitoringowej zakładów są niewystarczalne i nie mają charakteru reprezentatywnego dla faktycznego stanu chemicznego wód podziemnych.

Wyniki badań terenowych, prowadzonych w roku 2012, przeprowadzone w piezometrach PSS10 i PSS12, wykazują, iż środowisko jest skażone, a w wodach oznaczany jest nawet arsen na poziomie nawet do 30 µg/L. Wody podziemne wykazują odczyn lekko zasadowy o przewodności elektrolitycznej właściwej do około 10000 µS/cm w piezometrze PSS12.



Rys. 18. Sieć monitoringowa w rejonie 1 - składowiska odpadów przemysłowych EPI (staw osadowy epichlorohydryny), 2 - składowiska popiołów i żużli EC oraz 3 - obszar trzech składowisk szlamu anilinowego wraz z placem spalań

Legenda: jak na Ryc. 4.

Aktualna sieć monitoringowa składa się z piezometrów PSS1, PSS5, PSS10, PSS11 i PSS12, przy czym dostępne są tylko 2 i nie leżą na wybiegu chmury zanieczyszczeń. Wykreślona podczas regionalnego modelowania chmura zanieczyszczeń wymaga weryfikacji w terenie. Nierozpoznany jest stan zanieczyszczenia gleb i ziemi wraz z powietrzem atmosferycznym.

Aktywność składowiska

Szczegółowe badania prowadzone dla składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” oraz znajomość historii eksploatacji składowisk i wynik numerycznego modelowania

regionalnego z dużym prawdopodobieństwem wskazują, iż składowisko EPI jest nadal aktywne. Oznacza to, że zanieczyszczenia w sposób ciągły od kilkudziesięciu lat przedostają się do środowiska gruntowo – wodnego, w efekcie doprowadzając do skażenia wód podziemnych. Badania te należy zweryfikować w terenie.

Schemat postępowania dla potrzeb remediacji

Zarówno budowa geologiczna, jak i warunki hydrogeologiczne w rejonie składowiska EPI są nierozpoznane. Są wynikiem interpretacji pozostałych pomiarów, bądź efektem badań modelowych. Piezometry, będące w otoczeniu składowiska nie dają żadnych wymiernych informacji. A zatem schemat postępowania dla potrzeb remediacji należy przyjąć jak dla terenów nierozpoznanych:

1. Analiza budowy geologicznej,
2. Analiza warunków hydrogeologicznych (stanu hydrogeochemicznego wraz z dynamiką wód),
3. Charakterystyka ogniska zanieczyszczeń wraz z identyfikacją substancji chemicznych używanych i produkowanych,
4. Model konceptualny przepływu wód podziemnych,
5. Model konceptualny migracji zanieczyszczeń,
6. Model numeryczny migracji zanieczyszczeń,
7. Projekt optymalnego scenariusza remediacyjnego wzbogacony szczegółowymi badaniami hydrogeochemicznymi oraz identyfikacją procesów hydrogeochemicznych warunkujących transformacje chemiczne w górotworze.

Należy jednak pamiętać, że wykonanie projektu remediacyjnego z pominięciem któregoś z powyższych punktów skutkuje błędnymi założeniami, co w efekcie może spowodować poniesienie wysokich kosztów instalacyjnych i praktycznie niezauważalną poprawę stanu środowiska naturalnego.

Aby poprawnie rozpoznać warunki hydrogeologiczne, sieć monitoringowa musi być poprawnie założona w rejonie składowiska EPI. Otwory muszą być dogłębione do spągu warstwy wodonośnej, szczególnie, że zanieczyszczenia w centralnej części zakładów mają charakter cięższych od wód podziemnych. Z metodycznego punktu widzenia, poprawnym byłoby zaprojektowanie pełnej, wspólnej sieci monitoringowej dla składowiska „Lisia”, dla składowiska EPI oraz dla składowiska szlamu anilinowego. Takie podejście umożliwi zmniejszenie kosztów zakładania sieci, szeroką obserwację zmian chemicznych w środowisku gruntowo – wodnym, jak również możliwość wydzielenia zanieczyszczeń w celu przypisania do poszczególnych chmur zanieczyszczeń mających tendencję do nakładania się.

Podobnie jak w powyższych ogniskach zanieczyszczeń, całe działania dążące do rozpoznania stanu środowiska i dalszych projektów remediacyjnych, równolegle można rozpocząć likwidację ogniska zanieczyszczeń, albo przynajmniej odcięcie możliwości infiltracji opadów atmosferycznych i wymywania zanieczyszczeń ciągle zdeponowanych na składowiskach.

7.4. Składowisko szlamu anilinowego

Charakterystyka ogniska zanieczyszczeń

Składowisko szlamu anilinowego, oznaczone nr 5 na Rysunku 2, zbudowane są z 3 dołów szlamowych o pojemności około 16000 m³, przyjmujących szlamy po oddestylowaniu aniliny, celem utraty wody. Szlamy te zawierały do 80 m³ czystej aniliny oraz śladowe ilości nitrobenzenu. Procedura eksploatacji dołów polegała na depozycji szlamu w dole, natomiast po 6 tygodniach szlamy traciły około 50% wody. Oznacza to, że bardzo duża część tych zanieczyszczeń infiltrowała do wód podziemnych, a częściowo parowała z powierzchni dołu. Następnie odpad był wybierany koparką i transportowany samochodami na hałdę o wysokości około 7 m. Rocznie na hałdzie składowano 58000 ton odpadu. Z hałdy koparką szlam ładowany był na wagony kolejowe i wywożony poza granice Bydgoszczy.

Analiza historycznych wyników badań hydrogeochemicznych wskazuje, że próbki wody w latach '80 wykazywały wysokie stężenia zanieczyszczeń organicznych, tj. 81 mg/L dla aniliny oraz 13,6 mg/L dla fenoli. Należy jednak zwrócić uwagę, że już pod koniec lat '80 zwrócono uwagę na istotność zidentyfikowania i zrozumienia procesów hydrogeochemicznych, zachodzących w warstwie wodonośnej, które mogą wpływać na produkcję nowych substancji chemicznych, które nie były dotąd wykorzystywane, deponowane, ani później oznaczane w badanych komponentach środowiska naturalnego.

Stan zanieczyszczenia środowiska

Historia składowiska szlamu poanilinowego wyraźnie wskazuje, że obszar ten uległ silnej degradacji zarówno substancjami nieorganicznymi, jak i organicznymi. Rozpoznanie zasięgu chmury zanieczyszczeń jest wykonane na podstawie interpretacji i badań modelowych, wykonanych w 2008 przez dr inż. M. Czopa. Oznacza to, że zanieczyszczenia wybiegają już poza granicę dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy, a zagrożeniu ulegają obszary zamieszkałe przez lokalną społeczność w rejonie ul. Hutniczej w Bydgoszczy. W przypadku tak groźnych (mutagennych, toksycznych i kancerogennych) substancji organicznych jakimi są anilina, fenol i nitrobenzen oraz ich produkty rozpadu w środowisku należy skupić się na jak najszybszej likwidacji, bądź ograniczeniu zagrożenia jakie niesie za sobą skażenie środowiska tymi substancjami chemicznymi.

Stopień rozpoznania

Stopień rozpoznania zanieczyszczenia środowiska gruntowo – wodnego w rejonie składowiska szlamu anilinowego bazuje na regionalnym modelowaniu numerycznym migracji zanieczyszczeń. Związane jest to z faktem istnienia przy składowisku zaledwie dwóch piezometrów P6 i P6a, przy czym P6a jest piezometrem zbyt płytkim, aby służył do monitorowania wpływu składowiska na wody podziemne. Analiza danych archiwalnych jednak wskazuje, że obszar jest silnie skażony i mimo upływu około 30 lat eksploatacji tego

terenu, problem zanieczyszczeń nie został rozwiązany na skutek działania procesów samooczyszczania, czasem zachodzących samoczynnie w środowisku gruntowo – wodnym.

Aktywność składowisk

Dobra znajomość historii eksploatacji terenu obszaru trzech składowisk szlamu anilinowego wraz z placem spalań oraz generalnej sytuacji stanu środowiska zanieczyszczenia w Zakładach Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy, można z bardzo dużym prawdopodobieństwem stwierdzić, iż omawiane składowiska są czynne. Stanowią ciągłe zagrożenie dla wód podziemnych i gruntów. W celu potwierdzenia silnego skażenia środowiska należy dokonać weryfikacji wyników numerycznego modelowania regionalnego w terenie. Do tego celu należy założyć poprawną sieć monitoringową, ponieważ aktualny stan sieci nie pozwala na dokonanie pomiarów jakości wody.

Nierozpoznany jest stan zanieczyszczenia gleb i ziemi wraz z powietrzem atmosferycznym.

Schemat postępowania dla potrzeb remediacji

Schemat postępowania dążący do zaprojektowania projektu remediacyjnego składowiska szlamu anilinowego, jest zbieżny jak dla składowiska odpadów przemysłowych EPI. Należy wykonać pełne rozpoznanie budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych postępując zgodnie z 7 głównymi punktami schematu rozwiązywania problemu zanieczyszczenia środowiska gruntowo – wodnego:

1. Analiza budowy geologicznej,
2. Analiza warunków hydrogeologicznych (stanu hydrogeochemicznego wraz z dynamiką wód),
3. Charakterystyka ogniska zanieczyszczeń wraz z identyfikacją substancji chemicznych używanych i produkowanych,
4. Model konceptualny przepływu wód podziemnych,
5. Model konceptualny migracji zanieczyszczeń,
6. Model numeryczny migracji zanieczyszczeń,
7. Projekt optymalnego scenariusza remediacyjnego wzbogacony szczegółowymi badaniami hydrogeochemicznymi oraz identyfikacją procesów hydrogeochemicznych warunkujących transformacje chemiczne w górotworze.

Obszar też wymaga instalacji nowej sieci monitoringowej, która będzie obejmowała całą strefę zanieczyszczoną (wybieg chmury zanieczyszczeń) oraz ognisko zanieczyszczeń (wszystkie doły szlamowe wraz z hałdą).

Równolegle, jak w powyższych przypadkach, należy zwrócić uwagę na ograniczenie dalszego przedostawania się zanieczyszczeń do środowiska gruntowo – wodnego i/lub całkowitą likwidację ogniska zanieczyszczeń, jakim są doły szlamowe wraz z hałdą.

8. Pozostałe potencjalne ogniska zanieczyszczeń

8.1. Ogniska zanieczyszczeń w centralnej części ZCh „Zachem”

Charakterystyka ogniska zanieczyszczeń

Poza opisanymi powyżej ogniskami zanieczyszczeń środowiska gruntowo – wodnego, w centralnej części dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy położone są jeszcze 3 obiekty, wymagające działań naprawczych. Są to obszar zanieczyszczony toluenodiaminą i toluenodiizocyjanianem (nr 14 na Rys. 13), dawny magazyn propylenu (nr 15 na Rys. 13) oraz obszar instalacji dinitrotoluenu (nr 16 na Rys. 13). W niniejszym opracowaniu składowiska te omówiono łącznie, ponieważ ich podstawowa charakterystyka jest tożsama.

Historia użytkowania tych obiektów jest nieznana. Studium literatury nie wykazało też żadnych doniesień na temat awarii i niekontrolowanych ucieczek substancji chemicznych do gruntu, a co za tym idzie do wód podziemnych. Informacja jednak o produkcji toluenodiaminy, toluenodiizocyjanianu, propylenu i dinitrotoluenu jest wystarczająca, aby założyć, iż substancje te także dostawały się w odpadach zanieczyszczonych w/w substancjami do środowiska naturalnego. Substancje organiczne są silnie zagrażające zdrowiu i życiu człowieka, jak również mają degradujący wpływ na florę i faunę. Odnosząc się do wyników regionalnego modelowania numerycznego, można założyć, że chmury zanieczyszczeń z udokumentowanych ognisk zanieczyszczeń, mogą wybiegać już do granic dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy. Należy więc podjąć pilne działania naprawcze środowiska gruntowo – wodnego.

Stan zanieczyszczenia środowiska

Stan zanieczyszczenia środowiska gruntowo – wodnego w rejonie 3 omawianych ognisk zanieczyszczeń jest nieznane. Można jednak wnioskować, że zanieczyszczenie w tych obszarach ma charakter zarówno nieorganicznych i organicznych, tj. toluenodiamina, toluenodiizocyjanian, propylen i dinitrotoluen.

Stopień rozpoznania

Stopień rozpoznania zanieczyszczenia środowiska naturalnego jest znikomy. W rejonie Obszaru zanieczyszczonego TDI i TDA położony jest zaledwie 1 piezometr P1, który nie leży na kierunku potencjalnej migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych. Magazyn propylenu leży w rejonie piezometru PSS12, ale podobnie jak we wspomnianym powyżej przypadku, otwór ten nie leży na kierunku rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń. Dotychczas nie rozpoznano w tych obszarach żadnego z komponentów środowiska naturalnego. Należy pamiętać, że przy tak zmiennych warunkach hydrogeologicznych i budowy geologicznej, każdy rejon ognisk zanieczyszczeń należy rozpoznawać indywidualnie i szczegółowo.

Schemat postępowania dla potrzeb remediacji

Postępowanie prowadzące do projektu remediacyjnego dla każdego z obszarów badań należy rozpocząć od działań podstawowych. Obejmuje to oczywiście początkowe założenie sieci monitoringowej, badania hydrogeologiczne gruntu, wód podziemnych, gleb i ziemi oraz dalej postępowanie według przyjętych 7 podstawowych punktów. Dopiero pierwsze, pełne rozpoznanie obszarów ognisk zanieczyszczeń wraz z ich wpływem na środowisko pozwoli zaplanować dalsze postępowania naprawcze. Podobnie jak w powyższych przypadkach, jeśli udokumentowano przez RDOŚ Bydgoszcz występowanie zanieczyszczeń w ognisku, należy natychmiastowo podjąć działania zmierzające do ograniczenia i/lub likwidacji ogniska, aby zapobiec dalszemu przedostawaniu się zanieczyszczeń do gruntu i wód podziemnych.

8.2. Soczewka nitrobenzenu

Charakterystyka ogniska zanieczyszczeń

W północno – wschodniej części dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy, na podstawie danych archiwalnych i wywiadów terenowych, zdiagnozowano występowanie soczewki nitrobenzenu. W obniżeniu utworów słaboprzepuszczalnych zebrały się wody podziemne bardzo silnie skażone nitrobenzenem i pochodnymi, które pochodzą z wycieków z sieci kanalizacji ścieków przemysłowych, lub z hali mycia cystern. Nieznana jest jednak objętość zanieczyszczeń zgromadzonych w obniżeniu morfologicznym.

Stan zanieczyszczenia środowiska

Stan zanieczyszczenia środowiska gruntowo – wodnego stwierdzono już w latach '80, kiedy analizy chemiczne wód pobranych z piezometru P7 wykazały do 420 mg/L nitrobenzenu, 18 mg/L nitrotoluenu, 4 mg/L fenoli, a nawet do 0,4 mg/L cyjanków. Analizy wód z tego piezometru, pobrane w roku 2012 wykazały silne zanieczyszczenie, a przewodność elektrolityczna właściwa tych wód waha się od 4800 do 7400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Próbką została poddana analizie nieorganicznej, natomiast wstępna ocena organoleptyczna potwierdziła bardzo wysokie stężenia substancji organicznych, w tym nitrobenzenu (charakterystyczny migdałowy zapach) i jego pochodnych.

Stopień rozpoznania

Stopień rozpoznania zanieczyszczenia środowiska gruntowo – wodnego bazuje wyłącznie na analizach chemicznych z piezometru P7 oraz dogłębnym studium literaturowym materiałów archiwalnych. Rozpoznanie dotyczy wyłącznie wód podziemnych i gruntów. Badania należy uszczegółowić o stan chemiczny gleb i ziemi wraz z powietrzem glebowym. Wyniki testów atmogeochemicznych, pozwolą sprawdzić, czy dochodzi do ekshalacji gazów z wód podziemnych, przez strefę aeracji na powierzchnię terenu.

Schemat postępowania dla potrzeb remediacji

Oczyszczenie soczewki, o prawdopodobnie nie dużej powierzchni, a co za tym idzie objętości wód podziemnych, powinno być zadaniem o stosunkowo małej trudności. Początkowo należy przeprowadzić rozpoznanie budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych. Dodatkowo proponuje się wykonanie kilku otworów rozpoznawczych, uzupełniających informacje pochodzące z piezometru P7.

Docelowy projekt remediacyjny powinien obejmować wykonanie studni ekstrakcyjnej w środku soczewki i wypompowanie całego zanieczyszczenia zalegającego w obniżeniu morfologicznym. W związku z silnym skażeniem wód podziemnych zaleca się zrzucenie wypompowanych wód w formie ścieków do oczyszczalni, która posiada doświadczenie w usuwaniu tak wysokich stężeń substancji organicznych w ściekach. Do czasu podjęcia procesu wypompowywania nitrobenzenu (wraz z substancjami towarzyszącymi) warto jest zaizolować powierzchnię soczewki. Opad atmosferyczny spadający na powierzchnię, infiltruje przez strefę aeracji i zasila wody zgromadzone w obniżeniu bezodpływowym. Dochodzi co prawda do nieznacznego rozcieńczenia zanieczyszczenia, ale wzrasta znacznie objętość tych zanieczyszczeń. Należy mieć na uwadze, że przy nieznanym dokładnym kształcie obniżenia nie jest znany czas, kiedy dojdzie do przepiętnienia obniżenia, a następnie zanieczyszczenia zaczną się rozlewać w niekontrolowanych kierunkach, zgodnie z morfologią stropu utworów nieprzepuszczalnych. Dodatkowo niebezpiecznym jest fakt, iż w rejonie piezometru P7 występują okna hydrogeologiczne, co może oznaczać, że w przypadku „przelania się” obniżenia może dojść również do zanieczyszczenia głębszych warstw wodonośnych.

9. Wstępna lista priorytetowych ognisk zanieczyszczeń

Opracowanie i zaprojektowanie optymalnego scenariusza remediacyjnego środowiska gruntowo – wodnego dla poszczególnych ognisk zanieczyszczeń powinno być zrównoważone pomiędzy czynnikami społecznymi, środowiskowymi a ekonomicznymi. Należy również pamiętać, że poszczególne scenariusze muszą być dostosowane do indywidualnych, specyficznych warunków panujących w rejonie wybranego ogniska zanieczyszczeń. W związku z ograniczeniami ekonomicznymi, które zawsze są jednym z decydujących aspektów przy doborze technik remediacyjnych, proponuje się przyjęcie kolejności, w jakiej ze środowiskowego punktu widzenia należy podjąć priorytetowe działania naprawcze:

1. **Składowisko odpadów przemysłowych „Zielona”, w tym:**
 - a. nieczynne wyrobisko zaadoptowane na składowisko odpadów niebezpiecznych, głównie paku pofenolowego z produkcji fenolu oraz kleju Rezokol,
 - b. składowisko odpadów niebezpiecznych przekształcone na plac spalań odpadów innych niż niebezpieczne, niebezpiecznych z produkcji specjalnych (odpadowe nitrozwiazki) oraz wypalanie urządzeń i armatury wygumowanej,
 - c. Izolowane Składowisko Odpadów (ISO),
2. **Składowisko odpadów przemysłowych „Lisia”,**
3. **Składowisko odpadów z produkcji epichlorohydryny, w tym:**
 - a. docelowy staw sedimentacyjny osadów poneutralizacyjnych z produkcji EPI,
 - b. składowisko szlamu oraz popiołów pochodzących z elektrociepłowni w Bydgoszczy,
4. **Składowisko szlamu anilinowego, obejmujące 3 doły szlamowe i hałdę,**
5. **Ogniska zanieczyszczeń zlokalizowane w centralnej części Zakładów Chemicznych, w tym:**
 - a. obszar zanieczyszczony toluenodiaminą i toluenodiizocyjanianem (nr 14 na Rys. 13),
 - b. dawny magazyn propylenu (nr 15 na Rys. 13),
 - c. obszar instalacji dinitrotoluenu (nr 16 na Rys. 13),
6. **Soczewka nitrobenzenu.**

W następnej kolejności, poza listą rankingową należy jednak w miarę możliwości prowadzić działania remediacyjne środowiska gruntowo – wodnego dla ognisk

zanieczyszczeń, które w mniejszym stopniu niż w/w mają negatywny wpływ na poszczególne komponenty środowiska. W historii Zakładów Chemicznych „Zachem” znane są przypadki bezładnego składowania zanieczyszczeń bezpośrednio w dołach na powierzchni terenu. Najczęstsze punkty zrzutu zanieczyszczeń odbywały się w lasach przyzakładowych.

Problemem związanym z dawnym działaniem ZCh „Zachem”, może być także ujęcie wody pitnej „S”, które zlokalizowane jest w południowo – zachodniej części Zakładów, na napływie czystych, niezanieczyszczonych czwartorzędowych wód podziemnych. Ujęcie charakteryzuje się stałością składu chemicznego wód, znajduje się pod stałą kontrolą Powiatowej Stacji Sanitarno – Epidemiologicznej w Bydgoszczy, a eksploatowana woda nadaje się do spożycia, bez procesu usuwania żelaza i manganu. Podczas eksploatacji ujęcia „S” kilkakrotnie wykryto stężenia fenoli w wodach podziemnych. Zjawisko to zachodziło podczas zwiększonego poboru wód podziemnych na ujęciu, co bezpośrednio wiąże się ze zwiększeniem leja depresji, i doływem zanieczyszczeń z ognisk znajdujących się w większej odległości. Wskazuje to na fakt, iż mimo przeprowadzonej wnikliwej inwentaryzacji składowisk odpadów na terenie Zakładów Chemicznych „Zachem”, zidentyfikowanych jako obiekty stanowiące ogniska zanieczyszczenia środowiska wodnego, możliwe jest występowanie nierozpoznanych dotychczas ognisk. Przy czym w wyniku długotrwałej działalności Zakładów, jak również braku uporządkowanej gospodarki odpadami, szczególnie w początkowym etapie istnienia tego typu, niezidentyfikowanych ognisk może być znacznie więcej.

Kolejnym obszarem, na który należy zwrócić uwagę jest rejon aktualnego Muzeum Eksplozji, założonego na pozostałej infrastrukturze Dynamit Aktien-Gesellschaft Fabrik Bromberg, specjalizujących się w produkcji nitrocelulozy, prochu bezdymnego oraz nitrogliceryny, jak również trotylu, dinitrobenzenu, pocisków V1, bomb lotniczych, pocisków artyleryjskich oraz ładunków prochowych. Dane terenowe z podobnych obiektów, wykazują iż w pozostawionej infrastrukturze przesyłowej może się nadal znajdować do kilku tysięcy ton trinitrotoluenu.

Analizy chemiczne składników nieorganicznych, odniesione do tła hydrogeochemicznego, wskazują iż cały obszar Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy należy traktować jako zanieczyszczony, a nawet stanowiący średnioobszarowe ognisko zanieczyszczeń. Obserwuje się tu pełne zróżnicowanie wód podziemnych pod względem typu hydrogeochemicznego.

10. Uwagi ogólne na temat sieci monitoringowej dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy

Sieć monitoringowa, do której zalicza się wszystkie możliwe punkty poboru wód podziemnych na terenie Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy, obejmuje 100 punktów. Zalicza się nich piezometry, studnie ujęcia wody pitnej „S”, studnie ujęciowe w zakładach, stare studnie głębinowe o zakładach niemieckich, otwory wchodzące w skład ujęcia barierowego oraz 2 otwory przy brzegu rzeki Wisły i dreny. Obserwuje się jednak intensywny proces niszczenia piezometrów, które dają najwięcej informacji o rzeczywistym stanie zanieczyszczenia środowiska gruntowo – wodnego. Otwory te są wrywane z gruntu podczas adaptowania terenów pod nowe użytkowanie, m.in. pod Bydgoski Park Przemysłowo – Technologiczny.

Dotąd sieć piezometrów była planowana indywidualnie, tworząc monitoring tylko indywidualnych ognisk zanieczyszczeń, a nie obszaru wpływu tego ogniska na środowisko naturalne. W związku jednak z nie zrozumieniem warunków hydrogeologicznych i następnie migracji zanieczyszczeń otwory te często są za płytkie i błędnie zlokalizowane. W takich przypadkach próbki wód pobierane z piezometrów dają zafałszowany obraz dobrego stanu chemicznego wód podziemnych, gdy w rzeczywistości skażenie substancjami nieorganicznymi i organicznymi jest ekstremalne, stanowiąc w Polsce obszar najbardziej zanieczyszczony. Ponadto lokalizowanie aktualnych piezometrów nie przewidywało zjawiska nakładania się chmur zanieczyszczeń z poszczególnych ognisk. W związku ze źle dobraną siecią monitoringową nie możliwe jest dokonanie poprawnej oceny granic poszczególnych chmur i kontrola ocena procesów hydrogeochemicznych.

W celu polepszenia jakości prowadzonego monitoringu czwartorzędowych wód podziemnych na obszarze dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy proponuje się, przy zachowaniu obecnie istniejących piezometrów, dowiercenie kolejnych otworów, dających pełniejszy pogląd na rzeczywiste warunki. Dla każdego indywidualnego ogniska zanieczyszczeń należy dowiercić co najmniej 1 piezometr na napływie wód niezanieczyszczonych (co pozwoli na określenie lokalnego tła hydrogeochemicznego i odniesienie do wymiernego zanieczyszczania środowiska przez indywidualne ognisko) oraz co najmniej 2 do 5 piezometrów na obrysie chmury zanieczyszczeń. Sieć taka zapewni pełną wiedzę na temat stanu wód na terenie zakładów. Ponadto należy w miejscach newralgicznych wykonać otwory obserwacyjne, dla pełniejszej diagnozy stanu. W celu obniżenia kosztów inwestycyjnych związanych z dowiercaniem kolejnych piezometrów, proponuje się zastosowanie, w obszarach gdzie to możliwe, igłofiltrów, również zapewniające pobór wód podziemnych do dalszych analiz oraz pomiar głębokości zalegania zwierciadła wód podziemnych, niezbędny dla dalszego kreślenia map hydroizohips oraz modelowania warunków przepływu.

10.1. Metodyka badań

Kluczem do rozwiązania złożonego problemu migracji zanieczyszczeń na obszarze dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy jest właściwe dostosowanie metodyki badań, do rzeczywistych warunków naturalnych. W tym celu proponuje się metodykę przyjętą i sprawdzoną podczas badań wdrożonych przy rozpoznaniu warunków w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona”, gdzie szczegółowo przebadano zarówno środowisko wodne, jak również środowisko gruntowe.

Kartowanie hydrogeologiczne każdorazowo powinno objąć analizę morfologii czwartorzędowego zwierciadła wód podziemnych. Pomiaru zalegania zwierciadła wody należy wykonywać we wszystkich dostępnych otworach piezometrycznych i studniach, jak również w nowych, potencjalnie dowieconych punktach na obszarze całych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy oraz obszarach przyległych. Podczas pomiarów zaleca się wdrożyć przestrzenne opróbowanie 3D, z uwzględnieniem zmienności w poziomie (x,y), jak i w pionie (z).

Opróbowanie wykonywane jest techniką „low flow” tj. z małym wydatkiem pompowania rzędu $0,5 \div 1,0$ L/min. Szczególną uwagę należy poświęcić, aby pobierane próby spełniały kryterium reprezentatywności dla monitorowanego systemu wodonośnego i były wiarygodne. Ponadto w każdym piezometrze o pełnym zafiltrowaniu wykonywać należy ciągłe pomiary parametrów fizykochemicznych (gł. PEW, T) w słupie wody z użyciem specjalistycznego sprzętu.

Każdorazowo wyniki należy weryfikować *in situ* na powierzchni terenu, po wypompowaniu próbek wody podziemnej poprzez pomiary PEW, Eh, T i pH przy użyciu standardowych mierników terenowych. Próbkę wody pobierano do tej pory co 1 m w obrębie słupa wody. Następnie wodę filtrowano ($0,45 \mu\text{m}$) oraz zakwaszono stężonym kwasem azotowym HNO_3 . Próbkę wód podziemnych kierowane do wykwalifikowanych laboratoriów hydrogeochemicznych należy poddać analizom chemicznym, zarówno nieorganicznym jak i organicznym.

Do tej pory pobrane próby kierowano do Laboratorium Hydrogeochemicznego Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH (akredytacja AB 1050), a także Laboratorium Analityki Ochrony Środowiska w Bydgoszczy (akredytacja AB 621). Częstotliwość opróbowania należy dostosować do indywidualnych ognisk zanieczyszczeń, ale nie rzadziej niż 1 raz na kwartał. Zakres analiz nieorganicznych powinien objąć wszystkie podstawowe jony główne (Cl, HCO_3 , SO_4 , Ca, K, Mg, Na), składniki podrzędne (NO_2 , NO_3 , PO_4 , Fe, Mn, SiO_2) oraz mikroskładniki (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Br, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hg, I, Li, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr).

Analizy organiczne powinny obejmować OWO (ogólny węgiel organiczny) i substancje wykrywane w historii składowisk w wodach podziemnych, tj. fenole, anilinę, toluidynę, chloroanilinę, difenylosulfon, nitrobenzen, dinitrotoluen, toluenodiaminę, toluenodiazocyanian, propylen i lokalnie WWA oraz cyjanki. Zakres analiz organicznych należy dostosować indywidualnie do rejonu ogniska zanieczyszczeń.

Przyjęcie jednolitej metodyki, wraz z powtarzalnością pomiarów zapewnia reprezentatywność wyników uzyskanych z sieci monitoringowej. Dlatego zaleca się ujednoczenie wszelkich działań związanych z monitorowaniem stanu chemicznego środowiska gruntowo – wodnego. Należy pamiętać, że największe i nieodwracalne błędy można popełnić na etapie poboru prób. Mają one wpływ na wszystkie następne etapy oceny stopnia zanieczyszczenia komponentów środowiska jak również tworzenia projektów remediacyjnych dla indywidualnych ognisk zanieczyszczeń.

11. Założenia dla procesów samooczyszczania środowiska

W końcowym okresie stosowania inwazyjnych metod remediacyjnych środowiska naturalnego proponuje się rozpoczęcie obserwacji procesów samooczyszczania pod kątem ich przebiegu w omawianym przypadku oraz oceny realnych możliwości dalszego polepszania stanu środowiska wodnego. Początkowe stężenie zanieczyszczeń w Zakładach Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy dla stanu aktualnego jest zbyt wysokie, aby metody samooczyszczania (ang. monitored natural attenuation) były skuteczne. Po odpompowaniu dominującej masy zanieczyszczeń oraz ograniczeniu infiltracji substancji ze składowisk stężenia zanieczyszczeń mogą spaść do poziomu odpowiedniego dla metod samooczyszczania. Łatwiejsze i mniej kosztowne jest bowiem usunięcie ze środowiska zanieczyszczeń przy wysokich stężeniach. Niskie wartości stężeń są trudniejsze do skutecznego obniżenia.

Inwazyjne systemy remediacyjne są stosunkowo kosztowne. Czynniki, które determinują koszty związane są bezpośrednio z zanieczyszczeniem (Holdem i in., 1998), tj.:

- wyznaczeniem standardów jakości wód podziemnych, jakie należy osiągnąć,
- charakterystyką substancji zanieczyszczających wraz z ogniskiem (z uwzględnieniem podstawowych właściwości jak rozpuszczalność i/lub sorpcja),
- rozpoznaniem warunków hydrogeologicznych,
- oceną zasięgu ogniska oraz chmury zanieczyszczeń,
- czasem, jaki upłynął od uwolnienia zanieczyszczeń do górotworu,
- a także związane z etapem oczyszczania:
- oceną wydajności wybranej metody oraz wdrożonego systemu, koszty konstrukcyjne,
- przewidzianymi standardami jakości wód uzyskanymi po oczyszczeniu,
- wykonaniem instalacji zrzutu i/lub oczyszczenia wypompowanych wód na powierzchni terenu,
- działaniami ograniczającymi emisję zanieczyszczeń powietrza,
- kosztami utrzymania instalacji (m. in. prąd) oraz napraw i konserwacji,
- przewidywanymi wymaganiami monitoringowymi.

Główną zaletą inwazyjnych metod remediacyjnych jest jednak relatywnie krótki czas uzyskania akceptowalnego stanu jakościowego środowiska gruntowo – wodnego.

Metody samooczyszczania są powszechnie używane i opisywane w literaturze fachowej od lat 90. ubiegłego wieku, ze względu na niskie koszty poprawy stanu zanieczyszczenia wód podziemnych. Stosuje się je najczęściej w przypadku kiedy zanieczyszczenie nie stanowi bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia człowieka. Metoda ta jest wykorzystywana w kontekście szerokiego spektrum substancji zanieczyszczających, a w szczególności związków chloroorganicznych, benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenu (BTEX) oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), a także fenoli i bifenyli oraz pestycydów i substancji nieorganicznych (Sara, 2003).

Metody samooczyszczania nie mogą stanowić poważnej alternatywy dla metod remediacyjnych. Ich stosowanie może doprowadzić do oczyszczenia środowiska tylko w bardzo długiej perspektywie czasu, a dla obiektów jak składowiska w dawnych Zakładach Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy nie daje widocznych efektów. Wdrożenie metod ma jednak sens w ostatnim okresie funkcjonowania aktywnej remediacji, gdzie przyczynia się do obniżenia poziomu zanieczyszczenia. Elementem wspomagającym ocenę skuteczności procesów samooczyszczania jest znajomość reakcji kształtujących skład chemiczny wód podziemnych lub zachodzących w chmurze zanieczyszczeń. W odniesieniu do składowiska „Zielona” kluczowe znaczenie dla rozpadu chlorowanych etenów ma obecność fenolu, co jest okolicznością sprzyjającą dla skuteczności procesów samooczyszczania (Hopkins i in. 1993). Bakterie bowiem odpowiedzialne za rozpad związków chloroorganicznych są niezdolne do pobierania energii z rozkładanych substancji, natomiast dogodnym źródłem jest fenol, którego obecność w środowisku gruntowo – wodnym kilkukrotnie przyspiesza ten proces.

12. Podsumowanie

Rejon dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy jest jednym z najbardziej zanieczyszczonych obszarów przemysłowych nie tylko w Polsce ale również na świecie. Nazwa „bomby ekologicznej” jest w tym kontekście bardzo adekwatna gdyż na omawianym obszarze występuje duże nagromadzenie ognisk zanieczyszczeń (około 20-24 szt.) a ponadto środowisko gruntowo-wodne jest zanieczyszczone substancjami o dużym potencjale toksyczności, w tym kancerogennymi.

Remediacja środowiska gruntowo-wodnego na terenie dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy jest konieczna z uwagi na dużą toksyczność zanieczyszczeń, przemieszczanie się ich w strumieniu wód podziemnych na obszary zabudowane i użytkowane rolniczo. Wysokie koszty remediacji wszystkich ognisk zanieczyszczeń powodują, że należy rozpocząć tego typu działania od obiektów stwarzających najpoważniejsze zagrożenia tj. 1) składowiska odpadów „Zielona”, 2) składowisko odpadów „Lisia”, 3) składowisko odpadów z produkcji epichlorohydryny, 4) składowisko szlamu anilinowego, 5) ogniska zanieczyszczeń zlokalizowane w centralnej części Zakładów Chemicznych oraz 6) soczewka nitrobenzenu.

Spis rysunków

Rys. 1. Schemat opróbowania 3D w rejonie składowiska odpadów „Zielona”	15
Rys. 2. Schemat lokalizacji otworów geologiczno - inżynierskich	18
Rys. 3. Schemat rozwiązania problemu zanieczyszczenia środowiska gruntowo – wodnego w skomplikowanych warunkach geologicznych i hydrogeologicznych przy występowaniu substancji organicznych i nieorganicznych (Pietrucin, 2015)	23
Rys. 4. Chmury zanieczyszczeń z ognisk położonych na terenie dawnych ZCh „Zachem” w Bydgoszczy na podstawie regionalnego modelowania numerycznego wg Czop, 2008....	29
Rys. 5. Model konceptualny budowy geologicznej w rejonie składowiska „Zielona”	31
Rys. 6. Mapa hydroizohips czwartorzędowego piętra wodonośnego w rejonie składowiska odpadów „Zielona” (wg badań modelowych)	33
Rys. 7. Wykres i statystyki modelu hydrogeologicznego w rejonie składowiska „Zielona”	34
Rys. 8. Histogram rozkładu odchyłek pomiędzy wartościami obliczonymi na modelu a zmierzonymi w piezometrach w rejonie składowiska „Zielona”	35
Rys. 9. Mapa migracji chlorków (Cl ⁻) w rejonie składowiska odpadów „Zielona”	36
Rys. 10. Mapa migracji sodu (Na ⁺) w rejonie składowiska odpadów „Zielona”	37
Rys. 11. Mapa migracji fenolu w rejonie składowiska odpadów „Zielona”	38
Rys. 12. Wykresy i statystyki dopasowania wartości zmierzonych i obliczonych na modelu migracji zanieczyszczeń w rejonie składowiska „Zielona”	39
Rys. 13. Lokalizacja składowisk odpadów przemysłowych na terenie ZCh „Zachem”	42
Rys. 14. Lokalizacja ognisk zanieczyszczeń na terenie dawnych ZCh „Zachem” wg RDOŚ Bydgoszcz	44
Rys. 15. Położenie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” w ZCh „Zachem”	45
Rys. 16. Sieć monitoringowa w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona”	49
Rys. 17. Sieć monitoringowa w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Lisia”	54
Rys. 18. Sieć monitoringowa w rejonie 1 - składowiska odpadów przemysłowych EPI (staw osadowy epichlorohydryny), 2 - składowiska popiołów i żużli EC oraz 3 - obszar trzech składowisk szlamu anilinowego wraz z placem spalań	57

Spis fotografii

Fot. 1. Grunt zanieczyszczony fenolem w rejonie składowiska „Zielona”	26
Fot. 2. Zrekrystalizowany siarczyn sodowy silnie zanieczyszczony fenolem.....	26

Spis tabel

Tabela 1. Zinwentaryzowane składowiska na terenie Zakładów Chemicznych	41
Tabela 2. Zinwentaryzowane ogniska zanieczyszczeń na terenie ZCh „Zachem” wg RDOŚ Bydgoszcz	43
Tabela 3. Inwentaryzacja odpadów na składowisku „Zielona” (Zachem, 1991)	46
Tabela 4. Zestawienie wybranych stężeń substancji chemicznych w rejonie składowiska „Zielona”	48
Tabela 5. Ilość zanieczyszczeń substancjami chemicznymi w rejonie składowiska „Zielona”	49