

## **DOROTA PIETRUCIN**

### **Migracja zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w środowisku wodnym, na przykładzie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” w Zakładach Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy**

#### **STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ**

Migracja zanieczyszczeń w obszarach przemysłowych, silnie przeobrażonych przez działalność antropogeniczną, jest procesem o znacznym stopniu skomplikowania. Czynnikiem 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 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.

Zakłady chemiczne należą do obiektów o potencjalnie najwyższym stopniu zagrożenia dla środowiska gruntowo-wodnego. Prowadzona w ich obrębie produkcja substancji chemicznych, zarówno nieorganicznych jak i organicznych, o często 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 znaczny stopień ich zanieczyszczenia przez substancje zarówno nieorganiczne jak i organiczne.

Praca doktorska prezentuje metodyczne rozwiązanie problemu migracji zanieczyszczeń w środowisku wodnym. Zagadnienie to nie ogranicza się bowiem do wykonania symulacji komputerowych dla numerycznego modelu hydrogeologicznego obszaru badań. Główne znaczenie w tym względzie mają pracochłonne i szczegółowe badania terenowe, a także zrozumienie i dokładne odwzorowanie struktury geologicznej obszaru. W ramach pracy podjęto zaawansowane badania warunków hydrogeologicznych, a przede wszystkim procesów hydrogeochemicznych zachodzących w warstwie wodonośnej. Całościowa analiza wszystkich wyników badań pozwoliła na opracowanie wiarygodnego modelu migracji zanieczyszczeń w środowisku gruntowo - wodnym. Takie podejście pozwala na opracowanie i zaprojektowanie optymalnych scenariuszy remediacji środowiska gruntowo-wodnego dla poszczególnych ognisk i chmur zanieczyszczeń, znajdujących się na obszarze ZCh „Zachem” w Bydgoszczy.

Pierwszym etapem pracy doktorskiej była szczegółowa analiza profilu produkcyjnego zakładów, dla rozpoznania spodziewanych substancji zanieczyszczających. Nie bez znaczenia dla tego zagadnienia pozostaje skomplikowana historia tego zakładu. Zakłady Chemiczne „Zachem” zostały bowiem założone w miejscu pruskiej wytwórni materiałów wybuchowych Dynamit-Aktien Gesellschaft (DAG) Fabric Bromberg zbudowanych w czasie trwania II wojny światowej. Podstawowymi produktami przeznaczonymi do zadań militarnych III Rzeszy Niemieckiej były nitroceluloza ( $C_6H_7N_3O_{11}$ ), proch bezdymny oraz nitrogliceryna ( $C_3H_5N_3O_9$ ), trotyl ( $C_7H_5N_3O_6$ ), dinitrobenzen ( $C_6H_4N_2O_4$ ), pociski V1, jak również bomby lotnicze, pociski artyleryjskie oraz ładunki prochowe. Pod rządami polskimi, po roku 1948 produkowane były początkowo materiały strzałowe dla górnictwa, a następnie dla potrzeb wojskowych oraz cywilnych trotyl ( $C_7H_5N_3O_6$ ), pentryt ( $C_5H_8N_4O_{12}$ ) i tetryl ( $C_7H_5N_5O_8$ ). Produkowano również barwniki, półprodukty barwnikarskie, pigmenty oraz fenol ( $C_6H_6O$ ), a także dinitrotoluen (DNT  $C_7H_6N_2O_4$ ), nitrobenzen ( $C_6H_5NO_2$ ), anilinę ( $C_6H_7N$ ) oraz wyroby z przetworzonego PCW.

Z początkiem lat '60 ubiegłego wieku testowano w Zakładach doświadczalne instalacje produkcji izocyjanianów, dienów i poliwęglanów. Prowadzono prace studialne dla budowy kompleksu poliuretanowego. W następnej dekadzie zainwestowano w produkcję elastycznych pianek poliuretanowych, instalacje elektrolizy solanki, fosgeny ( $CCl_2O$ ), dinitrotolenu (DNT  $C_7H_6N_2O_4$ ), toluenodiaminy (TDA  $C_7H_{10}N_2$ ), toluenodiizocyjanianu (TDI  $C_7H_6N_2O_2$ ) i epichlorohydryny (EPI  $C_3H_5ClO$ ) oraz pianek poliuretanowych sztywnych i kształtek z pianek PUR dla przemysłu motoryzacyjnego.

Profil produkcji Zakładów Chemicznych ewoluował przez dekady uwzględniając potrzeby rynku oraz sytuację polityczno-ekonomiczną kraju. Podstawowe i najważniejsze produkty

wytwarzane w Zakładach, aż do ich likwidacji w roku 2013, obejmowały toluenodiiizocyjanian (TDI), chlorek allilu ( $C_3H_5Cl$ ), epichlorohydrynę (EPI), kwas solny (HCl), wodorotlenek sodu (NaOH) i podchloryn sodu ( $NaClO$ ).

Produkcja szerokiego wachlarza substancji zarówno organicznych jak i nieorganicznych w ZCh „Zachem” nie pozostała bez wpływu na stan zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego. Substancje zanieczyszczające były stwierdzane w przeszłości i są obecnie wykrywane w obrębie wszystkich komponentów środowiska naturalnego, w tym w szczególności w gruntach i wodach podziemnych. W pracy doktorskiej skupiono się na problematyce zanieczyszczenia wód podziemnych w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona”.

Kluczowym etapem w zrozumieniu migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych jest opracowanie wiarygodnego modelu konceptualnego. Jednym z decydujących czynników determinujących warunki migracji zanieczyszczeń w środowisku gruntowo-wodnym jest skomplikowana budowa geologiczna rejonu Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy. Najistotniejsze znaczenie w tym względzie ma występowanie w utworach piaszczystych nieprzepuszczalnych wkładek (w postaci glin zwałowych), a także dolin kopalnych oraz okien hydrogeologicznych, stanowiących strefy kontaktu pomiędzy poziomami wodonośnymi.

Złożona budowa geologiczna podłoża Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy wynika z dużej zmienności litologicznej (oraz tektonicznej) utworów czwartorzędowych. Utwory czwartorzędowe w rejonie Zakładów są reprezentowane przez osady plejstocenu, (czwartorzędu nierozdzielonego) i holocenu. Obszar badań przykryty jest kompleksem utworów czwartorzędowych o miąższości od 0 do 170 m. Rozprzestrzenienie oraz miąższość kompleksu piaszczysto – żwirowego i glin zwałowych wraz z iłami i mułkami są zróżnicowane. W dolinach rzek Wisły i Brdy dominują piaski o różnej granulacji o miąższości od kilku do kilkunastu metrów, natomiast w dolinie Wisły pokryte namułami i torfami o miąższości do 5 m. W dolinie Brdy miejscami brak osadów czwartorzędowych.

Północno-wschodnia część terasy pradolinnej charakteryzuje się kompleksem piaszczysto-żwirowym, zalegającym na plioceńskich iłach, o miąższości 15 ÷ 25 m. Kompleks ten przykryty jest nieciągłą warstwą glin zwałowych, licznie porozcinaną wkładkami piasków i mułków, o miąższości do 8 m. Nadległą warstwę stanowią piaski o różnej granulacji o miąższości do 5 m, oraz eoliczne piaski drobnoziarniste.

W granicach Zakładów Chemicznych rozpoznano występowanie dwóch czwartorzędowych dolin kopalnych, w których osady neogenu są silnie zredukowane lub nie występują. Dolina o przebiegu WSW-ENE jest najgłębszą na omawianym terenie i wcina się w utwory kredy do głębokości około 80 m (rzędna około -120 m.n.p.m.). Jest wypełniona glinami zwałowymi. Druga dolina kopalna, znacznie płytsza, o przebiegu NW-SE wypełniona jest

piaskami różnoziarnistymi oraz żwirami i wcina się do rzędnej -30 m.n.p.m. Przebieg pozostałych dolin jest nieznan, ponieważ do tej pory zostały one rozpoznane jednym lub dwoma wierceniami.

Złożona budowa geologiczna rejonu Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy implikuje skomplikowane warunki krążenia wód podziemnych. Sytuacja ta szczególnie widoczna jest w czwartorzędowym piętrze wodonośnym. Generalny kierunek przepływu wód odbywa się ku regionalnym bazom drenażu, ku północnemu-wschodowi do rzeki Wisły i ku północy do jej lewobrzeżnego dopływu Brdy. Przez Zakłady Chemiczne przebiega bowiem lokalny wododział wód podziemnych, a ich strumień rozdziela się na fragmenty dopływające do wspomnianych rzek.

Utwory budujące czwartorzędową warstwę wodonośną związane są genetycznie z interglacją mazowiecką i utworami fluwioglacjalnymi. Są to utwory o silnie zróżnicowanej granulacji od piasków pylastych po żwiry. Zasilanie warstwy odbywa się poprzez przesiąkanie wody podziemnej z warstwy nadległej, przypowierzchniowej oraz infiltrację opadów atmosferycznych. Główny obszar zasilania znajduje się na południowym-zachodzie od granicy Zakładów Chemicznych, na obszarze pokrytej wydmami terasy pradolinnej. Zwierciadło wody podziemnej ma charakter swobodny, lokalnie lekko naporowy. Strumień wody rozdziela się i płynie w kierunku północnym, ku Brdzie, wzdłuż osi doliny kopalnej wypełnionej piaskami i żwirami oraz w kierunku wschodnim i północno-wschodnim ku dolinie Wisły. Kierunki przepływu wód podziemnych w warstwie wodonośnej zaburzone są przez strefy o zwiększonej przewodności, ujęcie wody „S”, które wytwarza lokalny lej depresji, jak również strefy, w których omawiana warstwa nie występuje.

Dokładne rozpoznanie położenia wszelkich elementów wpływających na kierunki przepływu jest kluczem do wiarygodnego odwzorowania struktury geologicznej, a następnie warunków hydrogeologicznych na modelu. Modelowanie komputerowe z tego punktu widzenia, jest weryfikacją lub potwierdzeniem zrozumienia przez jego autora analizowanego systemu wodonośnego. Błędy popełnione na tym etapie mają fundamentalne znaczenie dla wiarygodności modelu migracji zanieczyszczeń. Powszechność stosowania modeli niesie za sobą zagrożenie, związane z posługiwaniem się narzędziem obliczeniowym przy niedostatku wiedzy hydrogeologicznej.

Stworzenie numerycznego modelu hydrogeologicznego, a następnie modelu migracji substancji chemicznych jest trzecim, podstawowym etapem charakteryzowania procesu migracji zanieczyszczeń na obszarach przemysłowych. Głównym celem wykonania modelu prognostycznego migracji zanieczyszczeń jest odwzorowanie kierunków rozprzyskiwania się zanieczyszczeń z ogniska zanieczyszczeń występującego na terenie Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy. Z uwagi na bardzo skomplikowane warunki hydrogeologiczne

omawianego obszaru oraz współwystępowanie substancji organicznych i nieorganicznych omawiany przypadek jest stosunkowo bardzo trudny. Należy uwzględnić procesy towarzyszące migracji badanej substancji, tj. adwekcję, dyfuzję, dyspersję, sorpcję, a w szczególności jej rozpad. Bardzo istotnym aspektem jest pozyskanie parametrów charakteryzujących warstwę wodonośną, w której odbywa się migracja, a które są wymagane przez programy wykorzystywane w procesie modelowania. Wartości w omawianym przypadku zostały zmierzone bezpośrednio w terenie i/lub uzyskane podczas kolejnych iteracji na modelu. Parametrów opisujących proces migracji nie da się bowiem odtworzyć podczas badań laboratoryjnych (tj. testy batch, badania kolumnowe) z uwagi na problem skali.

Prognozowane zasięgi chmur zanieczyszczonych wód podziemnych oraz zakresy stężeń zanieczyszczeń potraktowano jako wstępne i wymagające dalszego uszczegółowienia. Wykonane modele: konceptualny i numeryczny wymagały bowiem weryfikacji, stąd konieczne było wykonanie szczegółowych badań. Znajomość obszaru badań, rozpoznanie budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych pozwoliło na doprecyzowanie zasięgu chmury zanieczyszczeń. Najistotniejsze z tego punktu widzenia było zrozumienie procesów hydrogeochemicznych, które warunkują skład chemiczny wód podziemnych oraz rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń. Na obszarach silnie zanieczyszczonych występują dogodne warunki dla przebiegu szeregu skomplikowanych reakcji chemicznych, w tym utleniania (rozkładu) substancji organicznej w wodach podziemnych doprowadzającej do konsumpcji tlenu rozpuszczonego w wodzie i zmiany warunków na redukcyjne. Rozkład materii organicznej skutkuje również zmianą warunków pH środowiska wodnego. Powstający w reakcjach rozkładu  $\text{CO}_2$  rozpuszcza się w wodzie i lokalnie może zmienić jej odczyn pH, w kierunku bardziej kwaśnego.

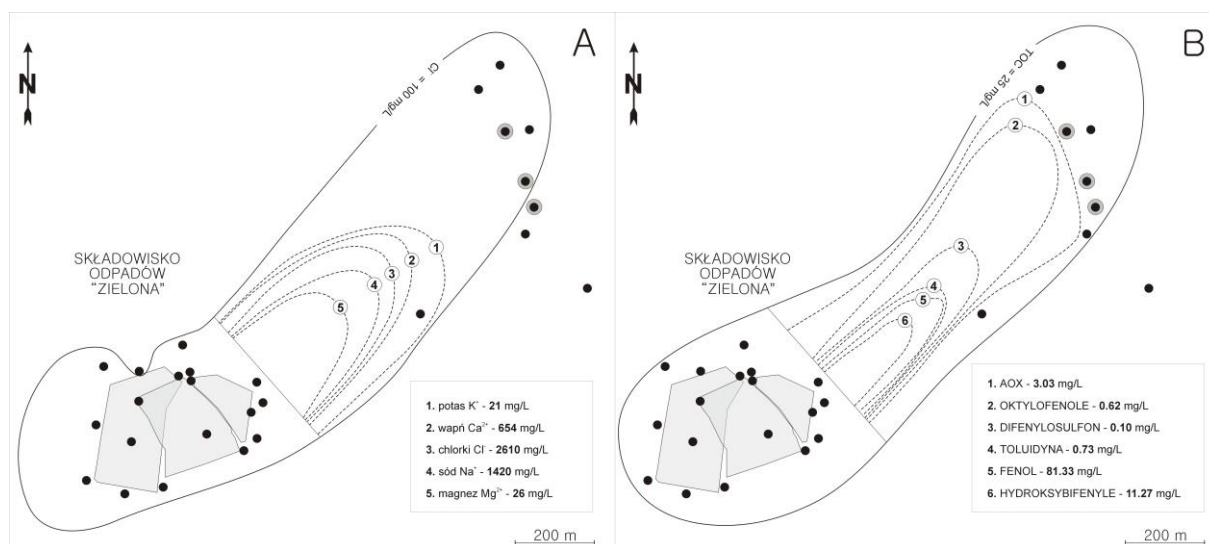
Związki organiczne migrujące w środowisku wodnym pochodzą ze składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” (substancje pierwotne), lecz jednocześnie w wyniku reakcji chemicznych z innymi związkami (nieorganicznymi i organicznymi) występującymi w obrębie chmury zanieczyszczeń ulegają przeobrażeniu. W strumieniu zanieczyszczonych wód podziemnych mogą zatem powstawać nowe związki organiczne (substancje wtórne). Z racji zróżnicowanego składu chemicznego poszczególnych strumieni zanieczyszczeń oraz odmiennych warunków pH – Eh, reakcje chemiczne zarówno rozpadu jak i powstawania nowych związków przebiegać mogą w odmiennych kierunkach, prowadząc do szerokiego spektrum produktów.

Badania hydrogeologiczne objęły analizę morfologii czwartorzędowego zwierciadła wód podziemnych. Pomiarы zalegania zwierciadła wody wykonano w około 100 otworach (piezometry, studnie) na obszarze ZCh „Zachem” w Bydgoszczy oraz obszarach przyległych. 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  $0,5 \div 1,0$  L/min z wykorzystaniem pompy perystaltycznej Eijkelkamp. Ponadto w każdym piezometrze o pełnym zafiltrowaniu wykonano ciągle pomiary parametrów fizykochemicznych (PEW, T) w słupie wody z użyciem sondy Solinst TLC. Każdorazowo wyniki weryfikowano *in situ* na powierzchni terenu, po wypompowaniu próbek wody podziemnej poprzez pomiary PEW, Eh, T i pH.

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), z wykorzystaniem m.in. atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (metoda ICP-OES) oraz spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (metoda ICP-MS). Analizy składu chemicznego dla substancji organicznych wykonano w Laboratorium Analityki Ochrony Środowiska w Bydgoszczy (akredytacja AB 621), z wykorzystaniem m.in. chromatografii gazowej.

Dodatkowe badania przeprowadzone dla chmury zanieczyszczeń wykazały, iż jest złożonym obiektem heterogenicznym, w którego skład wchodzi chmury różnych substancji zanieczyszczających, zarówno złożonych związków organicznych, jak również substancji nieorganicznych (Ryc. 1).



**Ryc. 1. Zasięgi średnich stężeń wybranych substancji nieorganicznych (A) i organicznych (B) w rejonie składowiska odpadów „Zielona”**

Najważniejszym czynnikiem wpływającym na migrację zanieczyszczeń w wodach podziemnych na obszarze ZCh „Zachem” w Bydgoszczy są skomplikowane procesy hydrogeochemiczne, w tym zachodzące pomiędzy składnikami organicznymi i nieorganicznymi. Na podstawie badań hydrogeologicznych zidentyfikowano następujące procesy: (a) rozpad

materii organicznej w warunkach dostępności tlenu, (b) rozpad materii organicznej w warunkach ograniczonej dostępności tlenu, (c) zróżnicowanie form specjacyjnych pierwiastków, (d) dehalogenację, (e) denitryfikację i desulfatację oraz (f) specyficzne reakcje rozpadu charakterystycznych związków organicznych.

Stężenia związków organicznych w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” wyrażono za pomocą TOC. Jest to parametr, który uwzględnia sumę wszystkich substancji organicznych występujących w roztworze. Hydrogeochemiczny proces rozpadu materii organicznej w warunkach dostępności tlenu sprowadza się do schematu  $\text{TOC} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ . Podczas badań wykazano wyraźną i istotną statystycznie ( $R^2 = 0.88$ ) zależność  $\text{HCO}_3^- = f(\text{TOC})$ . Proces generowania jonów  $\text{HCO}_3^-$  w wyniku rozpadu materii organicznej jest bardzo skomplikowany i generalnie zróżnicowany pod względem przestrzennym. Jednocześnie zróżnicowaniu ulega odczyn pH ( $5,72 \div 9,93$ ) wód podziemnych. Wydzielane w warunkach rozkładu substancji organicznych jony wodorowe  $\text{H}^+$  mogą wchodzić w reakcje: (a) z krzemionką  $\text{SiO}_2$  (stężenia  $0 \div 24$  mg/L), (b) z minerałami węglanowymi (np. rozproszonym kalcytem w utworach czwartorzędowych) oraz (c) adsorpcji na ziarnach kwarcu. Reakcją towarzyszącą rozpadowi materii organicznej jest utlenianie zredukowanych substancji nieorganicznych głównie jonów  $\text{Fe}^{2+}$  oraz  $\text{Mn}^{2+}$ . Tlenki ( $\text{MnO}_2$ ) i wodorotlenki ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) metali wytrącają się z roztworu i występują w fazie stałej.

Brak dostępności tlenu, który zostaje w całości skonsumowany na standardowe utlenianie substancji organicznych (rozpad w warunkach dostępności tlenu), w środowisku gruntowo-wodnym nie jest barierą dla dalszego rozkładu materii organicznej. Proces przebiega w dalszym ciągu w związku z pozyskiwaniem elektronów koniecznych do utlenienia substancji organicznych z innego źródła niż atomy tlenu. Donorem elektronów są atomy metali na wysokich stopniach utlenienia, które są pierwotnie związane w postaci tlenków i wodorotlenków. Następnie metale przechodzą ponownie do roztworu w formie kationów na niższym stopniu utlenienia. W warunkach występowania w środowisku tlenków i wodorotlenków Fe i Mn, następuje ponowne uruchomienie jonów  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  do roztworu.

Reakcje rozpadu materii organicznej w warunkach dostępności tlenu, jak i przy jego braku są procesami, które zachodzą równolegle w czwartorzędowej warstwie wodonośnej rejonu składowiska odpadów „Zielona”. Jednoczesny rozpad substancji organicznych przy utlenianiu i ponownym redukowaniu substancji nieorganicznych (Fe, Mn) wpływa na wzrost efektywności jej całkowitego rozpadu.

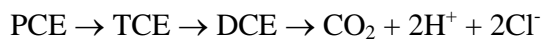
Opisu występowania poszczególnych pierwiastków w środowisku wodnym w formie zróżnicowanych specjacji dokonano na podstawie szczegółowej, przestrzennej analizy odczynu pH środowiska oraz warunków utleniająco – redukcyjnych. Odczyn pH wykazuje zmienność w

obrębie chmury zanieczyszczeń od 5,72 do 9,93, która jest wynikiem obecności CO<sub>2</sub> w wodzie podziemnej do finalnego produktu rozkładu materii organicznej w warunkach dostępności tlenu. Zróżnicowanie Eh od -129 do +179 mV jest skutkiem rozpadu materii przy braku dostępności tlenu. Zmienność potencjału redox różnicuje m.in. rozpuszczalność i mobilność metali, ponieważ może wpływać na strukturę elektronową atomów danego pierwiastka, czy też jego specjacje

Rozpad materii organicznej wpływa na zróżnicowanie pH i Eh środowiska wodnego, które z kolei przekładają się na zmiany form specjacyjnych pierwiastków występujących w wodach podziemnych rejonu składowiska odpadów przemysłowych „Zielona”. Jest to jeden z najważniejszych procesów, w których występowanie i reakcje substancji organicznych mają bezpośredni wpływ na substancje nieorganiczne.

Istotnym zanieczyszczeniem wód podziemnych w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” są chlorowane węglowodory, tj. AOX oraz zidentyfikowane składniki lotnych związków haloorganicznych VOX (grupa chlorowanych etenów i metanów). Wychodząc od klasycznego przebiegu rozpadu chlorowanych etenów na skutek redukcji dehalogenowej, przy zachowaniu podwójnego wiązania pomiędzy atomami węgla, TCE rozpada się do DCE oraz Cl<sup>-</sup>. Następnym etapem jest rozkład nietrwałych substancji DCE i VC w wyniku utleniania zarówno w warunkach dostępności jak i braku tlenu (przy obecności Fe i Mn) i natychmiastowej, całkowitej mineralizacji do CO<sub>2</sub>, jonów H<sup>+</sup> oraz Cl<sup>-</sup>. W przypadku zerwania wiązania pomiędzy atomami węgla, TCE ulega rozpadowi na dwie grupy funkcyjne CHCl- oraz CCl<sub>2</sub>-. W wyniku reakcji w roztworze o wysokich stężeniach jonów Cl<sup>-</sup> oraz H<sup>+</sup> może dochodzić do powstania chlorowanych metanów, a dokładnie TCM oraz DCM. Dodatkowo TCM ulega klasycznemu rozpadowi w warunkach tlenowych na drodze dehalogenacji do DCM oraz jonu Cl<sup>-</sup>. Produktem finalnym jest całkowita mineralizacja substancji.

Przebieg transformacji hydrochemicznych chlorowanych etenów i metanów przy obecności substancji nieorganicznych sprowadza się do schematu:



oraz  $\text{PCE} \rightarrow \text{TCE} \rightarrow (\text{TCM}) \rightarrow \text{DCM} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$ .

Następnym procesem zachodzącym w środowisku gruntowo – wodnym w rejonie składowiska „Zielona” jest denitryfikacja, tj. redukcja różnych form azotu. Proces denitryfikacji dysymilacyjnej zachodzi przy udziale bakterii beztlenowych, w którym końcowym produktem jest azot w formie gazowej N<sub>2(g)</sub>, uwalniany do atmosfery. W przypadku obecności materii organicznej w środowisku, reakcja prowadzi do redukcji związków azotowych, przy jednoczesnym utlenianiu materii organicznej. Proces denitryfikacji asymilacyjnej polega na redukcji azotanów do amin, a ostatecznym procesem redukcji specjacji azotu jest amonifikacja. Proces ten przebiega w rejonie składowiska odpadów „Zielona” w związku z wysokimi



stężeniami chloroaniliny ( $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$  – 370  $\mu\text{g/L}$ ) i aniliny ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$  – ok. 2  $\text{mg/L}$ ) oraz toluidyny ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$  – ok. 8  $\text{mg/L}$ ) w wodach podziemnych. Substancje te wykorzystywane są w procesie produkcyjnym barwników.

Bezpośredni wpływ na skład chemiczny wód podziemnych, przy zmiennych warunkach redox, wywiera proces redukcji związków siarki. Proces desulfatyzacji dysymilacyjnej zachodzi przy udziale bezwzględnych beztlenowców, wykorzystujących w procesie oddychania siarczany, jako końcowe akceptory elektronów. Końcowym produktem jest gazowy siarkowódór  $\text{H}_2\text{S}$ , uwalniany do atmosfery. Specjacje siarki w formie utlenionych siarczanów (maksymalne stężenie  $\text{SO}_4^{2-}$  ponad 7800  $\text{mg/L}$ ), w wyniku procesów redukcyjnych ( $E_h = -129$  mV na barierze odwadniającej) ulegają transformacji do siarkowodoru. Obecność siarkowodoru jest istotnym aspektem analizy stanu środowiska gruntowo – wodnego, przede wszystkim ze względu na bezpośrednie narażenie życia, a także zdrowia okolicznych mieszkańców wsi, położonych na odpływie wód podziemnych w kierunku Wisły. Proces desulfatyzacji asymilacyjnej zgodnie z założeniami teoretycznymi może prowadzić do redukcji nieorganicznych siarczanów do tioli, będących substancjami organicznymi.

Najbardziej charakterystycznym procesem hydrogeochemicznym zachodzącym w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” jest rozpad fenolu w środowisku gruntowo – wodnym. W związku z produkcją fenolu w Zakładach Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy, związek ten występuje w bardzo wysokich stężeniach do 613  $\text{mg/L}$ . Zgodnie z klasycznym modelem rozpadu fenolu powstają kwasy glioksalowy, mrówkowy i octowy. Finalnym produktem reakcji jest  $\text{CO}_2$ , który docelowo prowadzi do obniżenia pH wód podziemnych.

Zrozumienie problemu migracji substancji chemicznych w warunkach występowania substancji organicznych i nieorganicznych na obszarze Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy, jest najistotniejszym z elementów, które pozwalają na zaprojektowanie skutecznego scenariusza remediacyjnego obszaru badań. Oczyszczenie środowiska gruntowo-wodnego jest w tym przypadku szczególnie istotne, ze względu na realne zagrożenie zdrowia i życia lokalnych mieszkańców Bydgoszczy i pobliskich wsi: Otorowo, Płatnowo, Łęgnowo. Specyficzne warunki panujące na obszarze badań, tj. występowanie szerokiego spektrum zróżnicowanych substancji chemicznych, warunkuje zastosowanie specjalistycznych metod remediacyjnych dostosowanych do rodzaju zanieczyszczeń, tj. poszczególnych substancji chemicznych. Projekt optymalnego scenariusza remediacji gruntów i wód podziemnych musi być oparty na dokładnej identyfikacji reakcji i procesów chemicznych zachodzących w obrębie chmury zanieczyszczeń oraz na rzetelnym i wiarygodnym modelu ich migracji.

Najistotniejsze znaczenie dla procedury projektowania skutecznej remediacji ma określenie celu środowiskowego podejmowanych prac. Kwota ta przekłada się na wysokość

kosztów remediacji, gdzie prowadzi się redukcję stężeń zanieczyszczeń do poziomu akceptowalnego. Na podstawie doświadczeń światowych obniżenie stężenia zanieczyszczeń do poziomu pierwotnego tła może bowiem okazać się niezwykle długotrwałe bądź zbyt kosztowne.

Proponowane prace remediacyjne przekładają się na ograniczenie rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń. Podjęcie procesu usuwania zanieczyszczeń z warstwy wodonośnej skutkować będzie zmniejszeniem obszaru zanieczyszczonego, a dodatkowo doprowadzi 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), a w razie potrzeby również wykorzystanie najlepszych dostępnych technik uzupełniających. Końcowy etap remediacji obejmuje metodę MNA (ang. monitored natural attenuation), z możliwością intensyfikacji poprzez elementy bioremediacji.

Niezależnie od projektowanych i wykonanych elementów aktywnej remediacji należy zlikwidować część ISO składowiska odpadów przemysłowych „Zielona”, w tym głównie uniemożliwić gromadzenie się wód opadowych w jego obrębie.

Całkowity koszt przywrócenia środowiska gruntowo – wodnego w rejonie składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” do stanu akceptowalnego oszacowany został na około 800 mln złotych, koniecznych do poniesienia w okresie 11 lat. Wycenę oparto na założeniu odpompowania i oczyszczenia 1 objętości wód silnie zanieczyszczonych, która wynosi 6 mln m<sup>3</sup>, a następnie zastosowanie technik remediacyjnych zmierzających do intensyfikacji rozpadu substancji organicznych (utlenianie), bądź ograniczenia ich stężeń w roztworze (sorpcja oraz reakcje chemiczne).

Koszty remediacji rejonu składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” są bardzo wysokie i trudno jest oczekiwać, że zostaną zabezpieczone w całości do końca projektu. Z racji dużego potencjału zagrożenia, jaki posiada chmura, należy je podjąć jak najszybciej i zabezpieczyć nakłady choćby na wstępne działania, mające na celu skuteczne ograniczenie jej dalszego rozprzestrzeniania.

Obecnie bowiem, wobec wyłączenia bariery odwadniającej chmura zanieczyszczeń z rejonu składowiska „Zielona” ma możliwość swobodnej migracji na wykorzystywany w celach rolniczych i mieszkalnych obszar Płątowa, Otorowa i Łęgnowa.