

3. POLIGON BADAWCZY

3.1. KRYTERIA WYBORU POLIGONU BADAWCZEGO

Matematyczny model transportu masy dla strefy aktywnego oddziaływania ogniska zanieczyszczeń na wody podziemne wymaga uprzednio wyznaczenia parametrów hydrodynamicznych oraz parametrów migracji zanieczyszczeń.

Dotychczas prowadzone badania wskazują, że nieeksploatowane komunalne składowiska odpadów stałych powodują stabilną w czasie iniekcję ładunków zanieczyszczeń dopływających do warstwy wodonośnej (H.J. Ehrig, 1982; H.C. Robinson i in., 1982; T.W. Assmuth, T. Strandberg, 1993; C.W. Fetter, 1993; M.N. Krug, R.K. Ham, 1997; P. Kjeldsen, M. Christophersen, 2001; J. Surmacz-Górska, 2001).

W celu oceny składu chemicznego takich zanieczyszczeń P. Kjeldsen i M. Christophersen (2001) wytypowali na terenie Danii 106 nieeksploatowanych składowisk, w pobliżu których znajdowały się 323 piezometry, łącznie interpretowano 837 analiz. Składowiska charakteryzowały się raczej niewielkimi rozmiarami (50 000–500 000 m³), a ich wiek zawierał się w przedziale od 10 do 40 lat. Na podstawie zebranych danych badacze ci potwierdzili, iż odcieki ze składowisk odpadów komunalnych charakteryzują się jednolitymi parametrami fizykochemicznymi, o stabilnych koncentracjach zanieczyszczeń (tab. 3.1).

Zbliżone wyniki z badań przeprowadzonych na terenie 43 składowisk w Finlandii uzyskali T.W. Assmuth i T. Strandberg (1993). Również H.J. Ehrig (1982), H.C. Robinson i in. (1982) oraz C.W. Fetter (1993), wyznaczając charakterystyczne zakresy wskaźników zanieczyszczeń odcieków ze składowisk w Niemczech, Anglii i USA, uzyskali porównywalne wartości (tab. 3.2).

Przytoczone wyniki badań, dokumentujące stabilny skład chemiczny odcieków ze starych składowisk komunalnych, pokazują, że dobrym poligonem badawczym dla identyfikacji i odwzorowania procesów decydujących o migracji zanieczyszczeń w warstwie wodonośnej jest strefa ich oddziaływania. Najbardziej reprezentatywne dane do odwzorowań modelowych można uzyskać z opróbowania strefy nasyconej, szczególnie na kierunku przepływu wód podziemnych od składowiska.

Głównym kryterium przyrodniczym przy wyznaczaniu poligonu badawczego było znalezienie obszaru o stosunkowo jednorodnej budowie warstwy wodonośnej oraz możliwościach jednoznacznie zdefiniowania warunków hydrogeologicznych. Kryterium techniczne to istnienie w tym obszarze nieeksploatowanego składowiska odpadów komunalnych oraz możliwość bezpośredniego opróbowania poziomu wodonośnego w odległości do kilkuset metrów od granicy składowiska. Długość i sposób posadowienia filtrów w piezometrach znajdujących się w obrębie strefy zanieczyszczonej powinna umożliwić opróbowanie warstwy wodonośnej na różnych głębokościach.

Odwzorowanie przepływu chmury zanieczyszczeń w warstwie wodonośnej w warunkach ruchu nieustalonego wymaga wyjaśnienia przyczyn zmian stężeń w funkcji czasu. W przypadku wysypisk komunalnych po zakończonej eksploatacji amplitudę ładunków zanieczyszczeń przedostających się do warstwy wodonośnej kształtują przede wszystkim czynniki geogeniczne, których identyfikacja jest zdecydowanie łatwiejsza.

Tabela 3.1

Średnie wartości oraz odchylenia standardowe wybranych parametrów fizykochemicznych odcieków ze starych składowisk na terenie Danii (P. Kjeldsen, M. Christophersen, 2001)

Parametr	Liczba obserwacji	Procent wykrycia	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
pH	131	100	7,0	0,51
Wapń [mg/dm ³]	90	100	280	210
Magnez [mg/dm ³]	79	100	60	77
Sód [mg/dm ³]	96	100	210	370
Potas [mg/dm ³]	85	100	140	320
Żelazo og. [mg/dm ³]	80	100	76	380
N-NH ₃ [mg/dm ³]	104	100	110	190
Mangan [mg/dm ³]	77	100	3,5	8,1
Chlorki [mg/dm ³]	117	100	360	750
Wodorowęglany [mg/dm ³]	61	100	4100	16000
Siarczany [mg/dm ³]	88	100	150	220
Metan [mg/dm ³]	17	100	22	60
BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]	35	100	44	120
TOC [mg C _{org} /dm ³]	32	100	130	430
CHZT [mg O ₂ /dm ³]	85	100	320	550
Benzen [mg/dm ³]	62	55	22	65
Toluen [mg/dm ³]	63	49	38	240
Ksylen [mg/dm ³]	63	73	210	2000
Etylobenzen [mg/dm ³]	10	60	30	46
Naftalen [mg/dm ³]	27	70	34	140
Chloroform [mg/dm ³]	14	50	0,39	0,38
1,1,1-trichloroetan [mg/dm ³]	20	60	3,3	15
Tichloroetylen [mg/dm ³]	23	40	5,6	44
Tetrachloroetylen [mg/dm ³]	23	57	3,2	16
Fenole [mg/dm ³]	76	82	23	87
Krezole [mg/dm ³]	37	78	17	98
Ołów [mg/dm ³]	58	93	70	460
Cynk [mg/dm ³]	35	89	670	4500
Kadm [mg/dm ³]	55	27	6,8	11
Chrom [mg/dm ³]	30	90	76	320
Miedź [mg/dm ³]	29	97	70	300
Arsen [mg/dm ³]	20	85	16	32
Nikiel [mg/dm ³]	35	83	130	370
Rtęć [mg/dm ³]	35	26	5,2	8,3

T a b e l a 3.2

Charakterystyczne zakresy wskaźników zanieczyszczeń odcieków ze składowisk w Niemczech, Anglii i USA (H.J. Ehrig, 1982; H.C. Robinson i in., 1982; C.W. Fetter, 1993)

Parametr	Niemcy	Anglia	USA
pH	6,1–8,0	6,2–7,4	5,4–7,2
Suma składników rozpuszczonych [mg/dm ³]	–	–	2180–25 900
CHZT [mg O ₂ /dm ³]	3000–22 000	66–11 600	1120–50 500
BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]	180–13 000	<2–8000	100–29 200
TOC [mg C _{org} /dm ³]	–	21–4400	427–5890
N-NH ₃ [mg/dm ³]	741	5–730	26–557
P _{całk.} [mg/dm ³]	5,7	<0,02–3,4	0,3–117
Cl [mg/dm ³]	2–119	70–2780	180–2650
Fe [mg/dm ³]	15–925	0,1–380	2,1–1400
Mn [mg/dm ³]	0,7–24	0,3–26,5	0,03–25,9
Ca [mg/dm ³]	80–1300	165–1150	200–2100
Mg [mg/dm ³]	250–600	12–480	120–780

Badania wykazały, że nieeksploatowane składowiska miejskie nawet przez 50 lat mogą oddziaływać na wody podziemne, gdyż przez ten długi okres przebiegają procesy mineralizacji oraz wymywanie substancji zmineralizowanych z wysypisk (H. Byczyński, T. Błaszcyk, S. Witczak, 1979).

Jako poligon badawczy spełniający wymienione kryteria wybrano strefę oddziaływania składowiska odpadów komunalnych Otwock, położoną w międzyczeczu Wisły i Świdra.

3.2. CHARAKTERYSTYKA OGNISKA ZANIECZYSZCZEŃ – SKŁADOWISKO OTWOCK

Składowisko odpadów komunalnych w Otwocku jest zlokalizowane w zachodniej części miasta, w dzielnicy Świdry Wielkie. Jest to składowisko w fazie poeksploatacyjnej, nadpoziomowe, jednakże lokalnie jego podstawa może sięgać 2–4 m p.p.t. Korpus składowiska jest wyniesiony ponad otaczający teren o ok. 12,5 m w części południowej i ok. 5,5 m w części północnej. Zajmuje ono powierzchnię ok. 2,8 ha.

Składowanie odpadów komunalnych rozpoczęto w 1961 r. Początkowo było to tzw. dzięki składowisko; po legalizacji obiekt stał się miejscem składowania stałych odpadów komunalnych z gmin: Otwock, Karczew, Józefów, Wiązowna i Celestynów. Składowano tu odpady komunalne będące mieszaniną bardzo wielu materiałów – odpady domowe związane z bytowaniem ludzi, odpady z obiektów użyteczności publicznej, odpady uliczne, gruz z remontów i rozbiórki budynków, odpady wielkogabarytowe, w tym meble, lodówki, pralki, telewizory itp. (E. Koda, D. Mamełka, 2001). Eksploatację obiektu zakończono w 1991 r., a następnie w latach 1996–1998 na podstawie wykonanych projektów technicznych przeprowadzono rekultywację (ryc. 3.1).



Ryc. 3.1. Składowisko odpadów komunalnych w Otwocku

W ramach prac rekultywacyjnych ze zdeponowanego tam materiału została ukształtowana bryła składowiska, którą następnie pokryto 30–50 cm warstwą kompostu (z kompostowni Radiowo), a miejscami humusu. W kolejnym etapie prac warstwa organiczna została obsiana mieszanką traw. Dzięki temu nie występuje tu wcześniej stwierdzane zjawisko wtórnej emisji pyłów do atmosfery. Ponadto wokół obiektu wykonano rów opaskowy, a na koronie składowiska 8 odwiertów (studni) służących do biernego odgazowywania składowiska. Jakość trwających dwa lata prac rekultywacyjnych oceniono jako dobrą i zmierzającą do zmniejszenia uciążliwości obiektu na środowisko (E. Koda i in., 1999a).

Dotychczas prowadzone badania (*op. cit.*) wykazały, że emisja biogazu nie jest uciążliwa dla otoczenia, po stronie zawietrznej stwierdza się brak zapachu, natomiast przy studniach zapach jest bardzo słaby. Uwzględniając nie tylko oddziaływanie zapachowe, ale również na podstawie analizy stężeń dwutlenku węgla, amoniaku, siarkowodoru i aerozolu mikrobiologicznego stwierdzono, że niekorzystny wpływ składowiska na skład powietrza jest niewielki (Rozp. Min. Środowiska, 2002).

W 1999 r. w ramach oceny oddziaływania na środowisko tego składowiska wykonano badania gleb (5 próbek), wód powierzchniowych (3 próbki) i podziemnych (5 próbek) (E. Koda i in., 1999a). W latach 1999–2000 wykonano 9 piezometrów (z których jeden został zlikwidowany) w celu oceny wpływu składowiska na środowisko gruntowo-wodne (E. Augustyniak i in., 1999; E. Koda i in., 1999b). Obecnie obiekt podlega lokalnemu monitoringowi, który obejmuje badania wód powierzchniowych w trzech punktach oraz wód gruntowych w ośmiu piezometrach. Składowisko nie powoduje degradacji gleb oraz wód powierzchniowych. Zawartość metali ciężkich w glebach w promieniu 100 m od składowiska odpowiada naturalnym wartościom wynikającym z tła geochemicznego regionu, kwalifikując ten teren jako przydatny do użytkowania rolniczego (E. Koda i in., 1999a, E. Koda., D. Mamełka, 2001; E. Koda i in., 2002).

Zagrożeniem dla środowiska wód podziemnych są wody infiltrujące w strefie składowiska. Następuje wzmożone wymywanie zanieczyszczeń i ich transport zgodnie z kierunkiem strumienia filtracyjnego wód podziemnych, w kierunku północno-zachodnim (do rzeki Świder).

3.3. GRANICE POLIGONU, ORGANIZACJA ORAZ ZAKRES BADAŃ TERENOWYCH

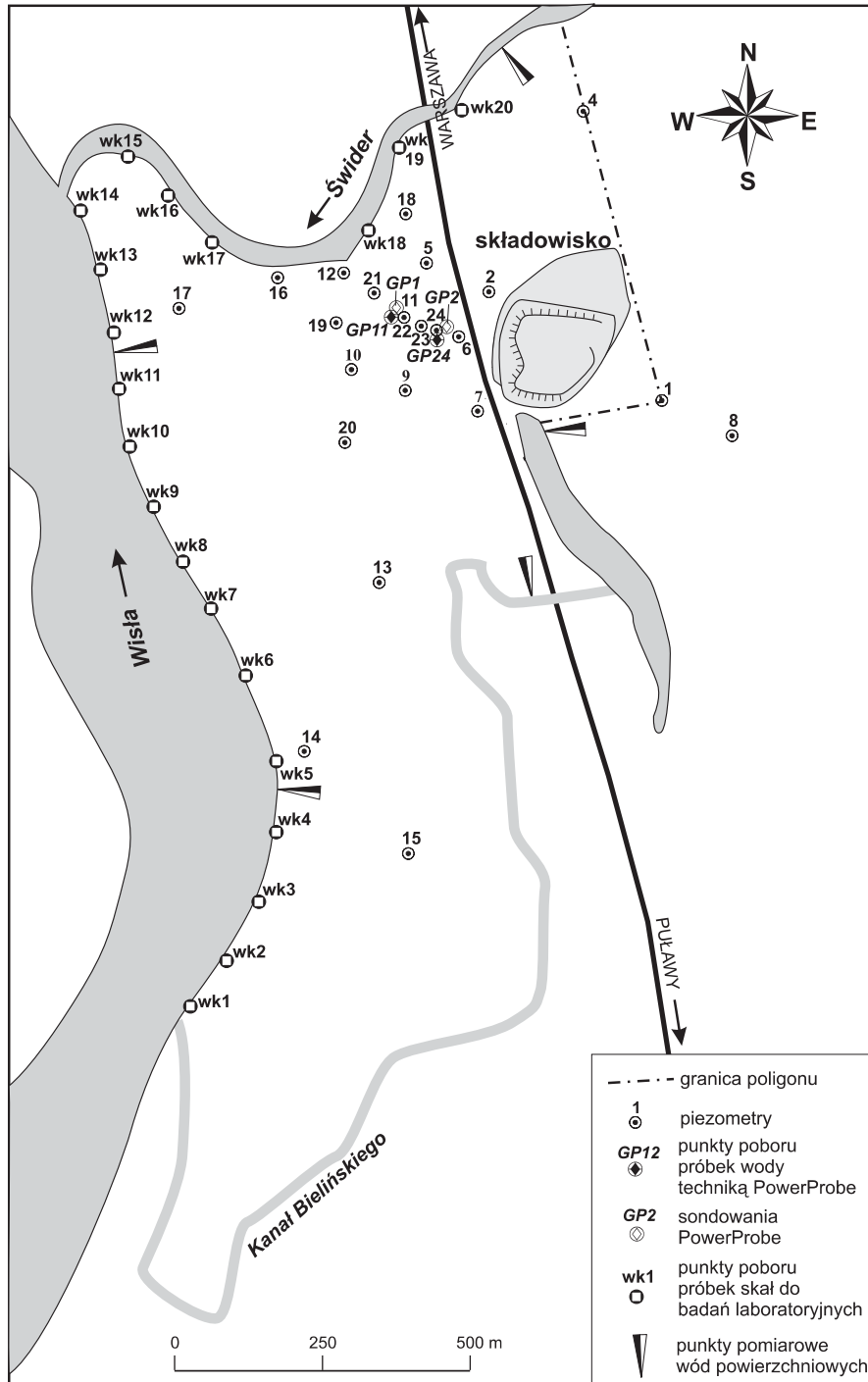
Wokół składowiska utworzono poligon badawczy w celu jakościowej i ilościowej oceny procesu migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych. Poligon objął swym zasięgiem bezpośrednio otoczenie składowiska, a jego granice nawiązują do naturalnych stref hydrodynamicznych (cieków oraz zbiorników wód powierzchniowych), umożliwiających jednoznaczne wyznaczenie warunków brzegowych. Od północy granicę wyznacza koryto Świdra, od zachodu koryto Wisły, a od południa i wschodu Kanał Bielińskiego oraz niewielkie jezioro w starorzeczu Wisły. Dalej granicę poprowadzono na wschód od składowiska odpadów, od północnego krańca jeziora do brzegu Świdra. Poligon w tak zdefiniowanych granicach obejmuje niewielki fragment doliny Wisły o powierzchni około 2 km².

Przygotowanie poligonu do badań wymagało stworzenia sieci punktów pomiarowych wód podziemnych i powierzchniowych (ryc. 3.2). Badania prowadzono w 23 piezometrach ujmujących płytkie wody podziemne na głębokości od 3,5 do 6,5 m p.p.t. Sieć piezometrów posłużyła do pomiarów głębokości występowania zwierciadła wód podziemnych oraz do poboru próbek wody do oznaczeń fizykochemicznych. Pomiarów głębokości do zwierciadła wód gruntowych wykonano z dokładnością do 1 cm. Bezpośrednio w terenie wykonywano pomiary temperatury, pH, przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) oraz potencjału utleniająco-redukcyjnego (Eh) wód podziemnych (ryc. 3.3). Łącznie wykonano 660 pomiarów. Pomiary temperatury wykonywano natychmiast po poborze próbki za pomocą termometru rtęciowego z dokładnością do 0,1°C. PEW, pH oraz Eh mierzono naczyniem przepływowym uniemożliwiającym dostęp powietrza atmosferycznego. Do pomiaru pH użyto mikrokomputerowy pehametr CP-315 firmy ELMETRON z elektrodą zespoloną, szklano-chlorosrebrową, czujnikiem temperaturowym i automatyczną kompensacją do temperatury 25°C. Urządzenie kalibrowano przed każdym opróbowaniem za pomocą buforów z ważnym atestem chemicznym. Po wyposażeniu pehametru w elektrodę platynową możliwy był pomiar potencjału utleniająco-redukcyjnego.

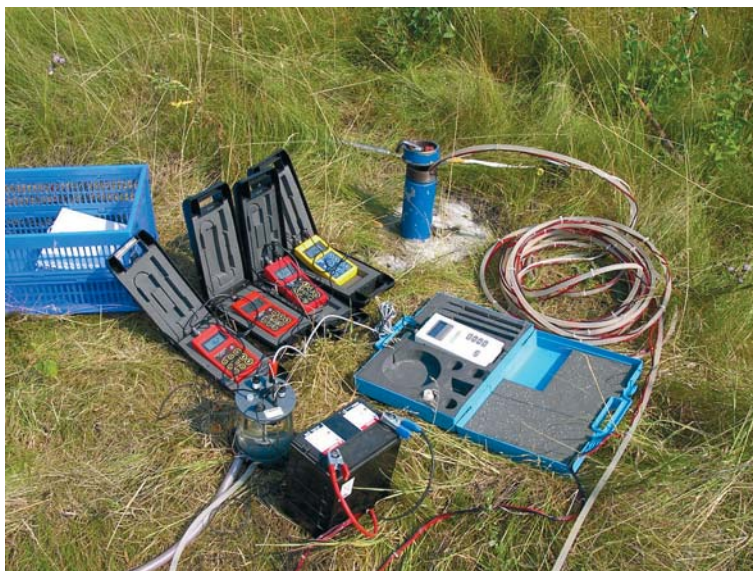
Przewodność elektrolityczną właściwą mierzono mikrokomputerowym konduktometrem CC-317 firmy Elmetron z elektrodą zespoloną, czujnikiem temperaturowym i automatyczną kompensacją temperatury (25°C).

W celu rozpoznania parametrów fizykochemicznych wód podziemnych występujących w głębszych strefach badanej warstwy wodonośnej przeprowadzono jednorazowe opróbowanie metodą PowerProbe (ryc. 3.4). Technika ta pozwala na pobór próbek wody z różnych głębokości bez konieczności wykonywania stałych piezometrów. Opróbowanie polega na wcisnięciu na żadaną głębokość kolumny rur zakończonej filtrem. Wciskanie wykonywane jest za pomocą prasy hydraulicznej zamontowanej na platformie samochodu. Filtr próbnika jest zamknięty w trakcie wciskania. Po osiągnięciu żądanej głębokości następuje otwarcie filtra i za pomocą pompy perystaltycznej jest pobierana próbka wody. Łącznie do oznaczeń pobrano w ten sposób 8 próbek wody z przedziału głębokości 6–14 m p.p.t. (ryc. 3.5).

Do sieci pomiarowej włączono także punkty reperowe wód powierzchniowych zlokalizowane na Świdrze, Wiśle, Kanale Bielińskiego oraz na jeziorze przylegającym do składowiska od południa. W punktach tych pomierzono rzędną zwierciadła wód powierzchniowych oraz pobrano próbki do oznaczeń fizykochemicznych. Bezpośrednio w terenie wykonywano pomiary temperatury, pH, Eh i PEW w sposób analogiczny jak w przypadku wód podziemnych. Zbiór danych otrzymany na podstawie pomiarów wykonanych w opisanej sieci punktów posłużył do budowy i kalibracji numerycznego modelu transportu masy.



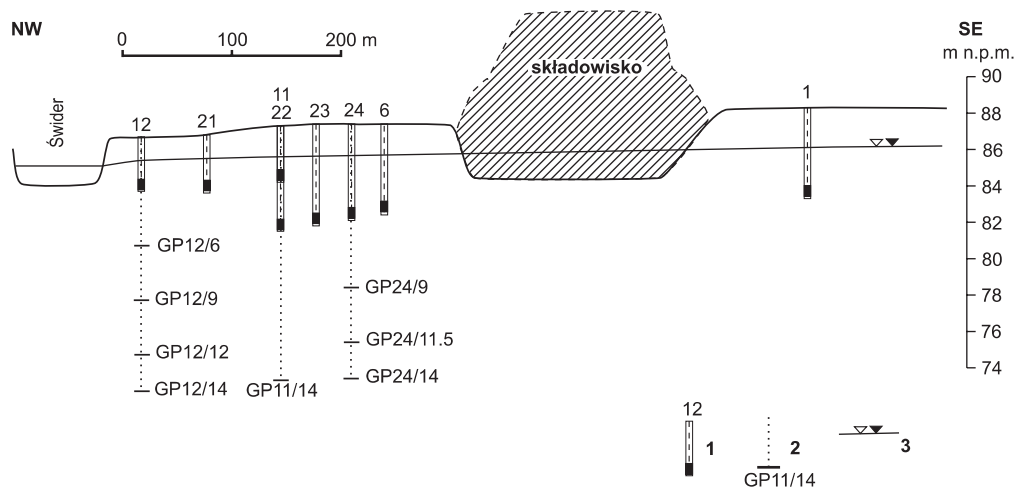
Ryc. 3.2. Organizacja sieci punktów pomiarowych



Ryc. 3.3. Terenowe pomiary parametrów fizykochemicznych wód



Ryc. 3.4. Profilowanie osadów czwartorzędowych w sąsiedztwie składowiska (sonda PowerProbe)



Ryc. 3.5. Schemat rozmieszczenia punktów pomiarowych wód podziemnych w otoczeniu składowiska

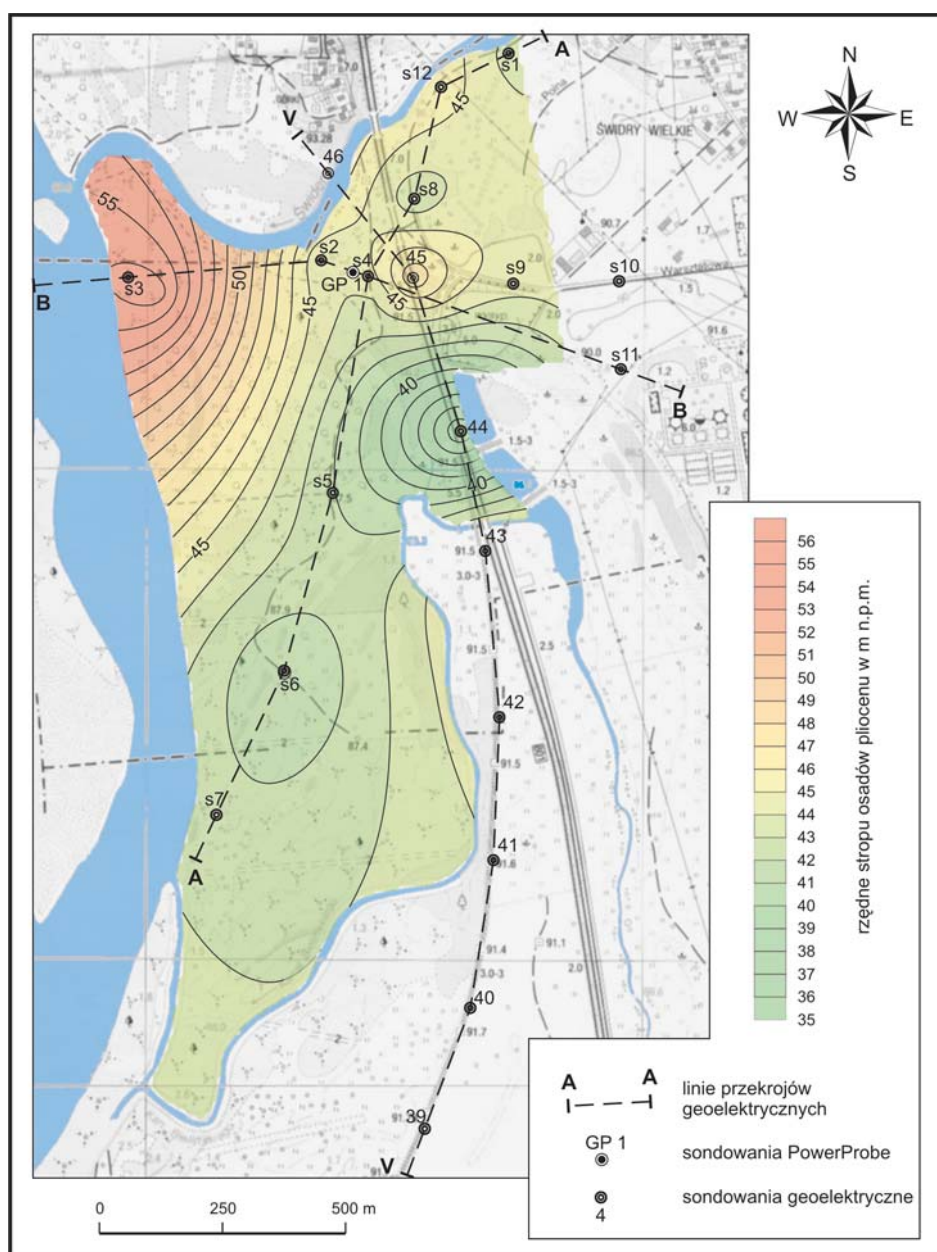
1 – piezometry wraz z głębokością zafiltrowania, 2 – punkty poboru próbek techniką PowerProbe (11/14 – numer punktu/głębokość poboru próbki [m]), 3 – zwierciadło wód gruntowych

Wszystkie piezometry oraz punkty pomiarowe wód powierzchniowych zostały zaniwelowane geodezyjnie. Pozwoliło to na wykreślenie map hydroizohips oraz dostarczyło wiarygodnych danych do kalibracji modelu numerycznego. Prace niwelacyjne przeprowadzono niwelatorem optycznym, używając dwóch czterometrowych łat wyposażonych w libelle. Pomiary prowadzono zgodnie z zasadami metody niwelacji „ze środka” (A.W. Różycki, 1990). Zastosowanie tej metody pozwala na wyeliminowanie błędów wynikających z krzywizny Ziemi, a także na częściowe uniknięcie błędów refrakcji oraz błędów wynikających z niezbyt dokładnego zrektyfikowania niwelatora. Niwelator na stanowisku ustawiano dwukrotnie, dublując odczyty wykonywane na każdej z łat. Uzyskiwano w ten sposób dwie wartości różnicy wysokości, które bezpośrednio w terenie uśredniano, o ile nie stwierdzono rozbieżności większej od 3 mm. Wszystkie pomiary wykonywano w ciągach, które odniesiono do geodezyjnych punktów dowiązania.

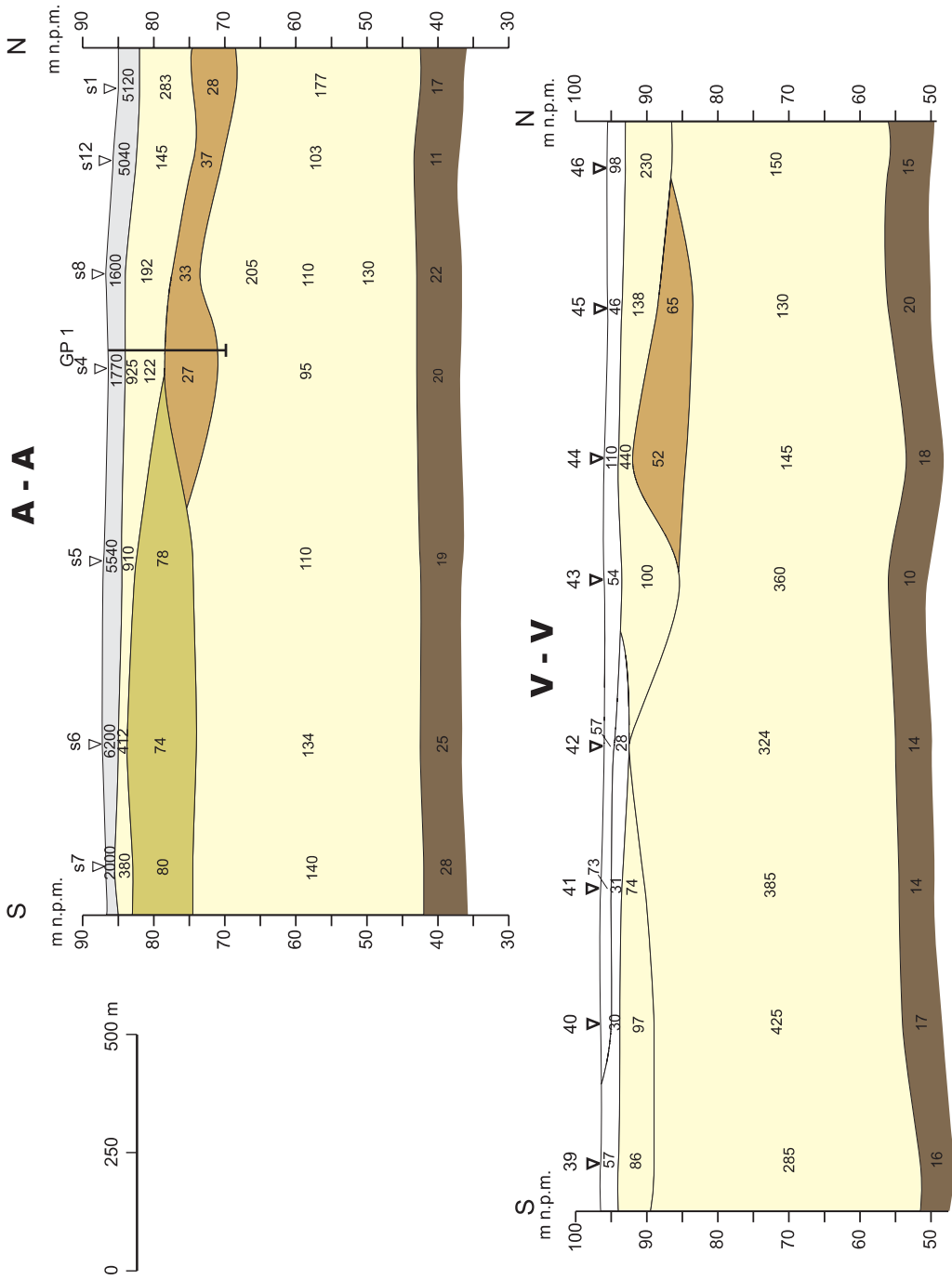
3.4. PRZYRODNICZA CHARAKTERYSTYKA TERENU BADAŃ

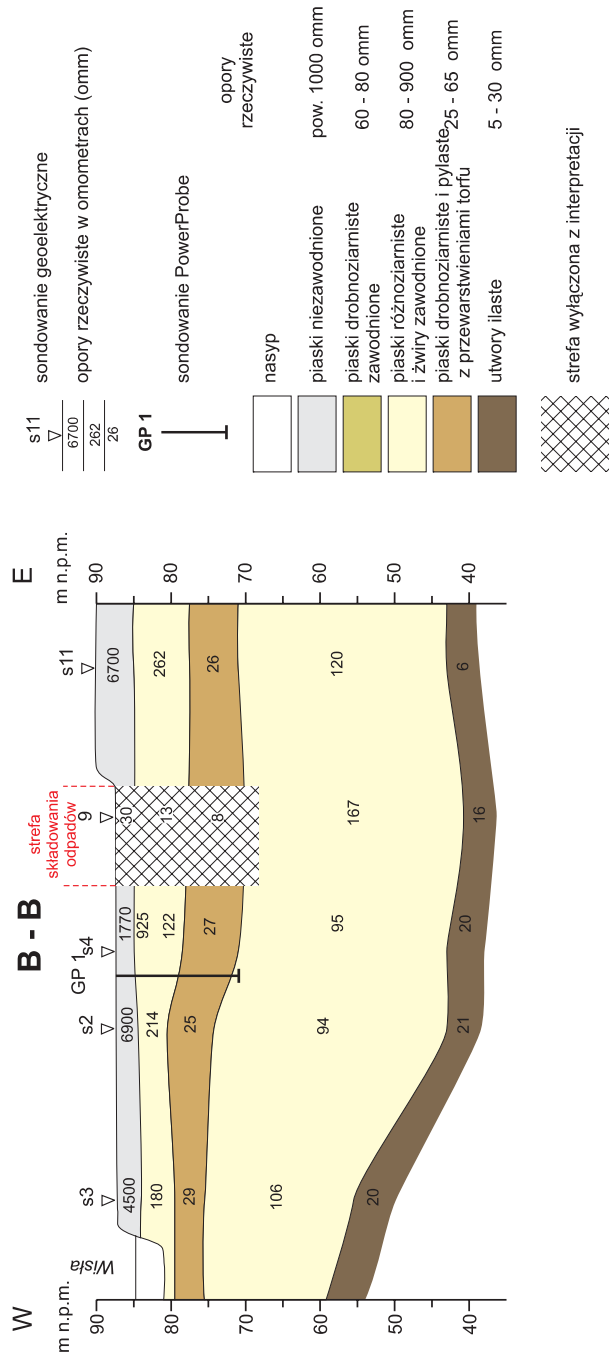
3.4.1. Geologiczne środowisko wód podziemnych

Badaną warstwę wodonośną stanowią utwory plejstocenu i holocenu wypełniające dolinę Wisły. W jej bezpośrednim podłożu występują osady pliocenu, reprezentowane głównie przez bezwapienne, tłuste, pstre ły. Wśród osadów ilastych występują liczne soczewki i wkładki mułków oraz piasków, zwykle bardzo drobnoziarnistych (na pograniczu frakcji pyłu). Miąższość osadów pliocenu zmienia się od kilkudziesięciu do 150–160 m. W powierzchni stropowej osadów pliocenu występują liczne deniwelacje o genezie erozyjnej i glaciektonicznej. W konsekwencji badana warstwa wodonośna charakteryzuje się zróżnicowaną miąższością.



Ryc. 3.6. Mapa stropu osadów plicenu





Ryc. 3.7. Przekroje geoelektryczne z interpretacją geologiczną

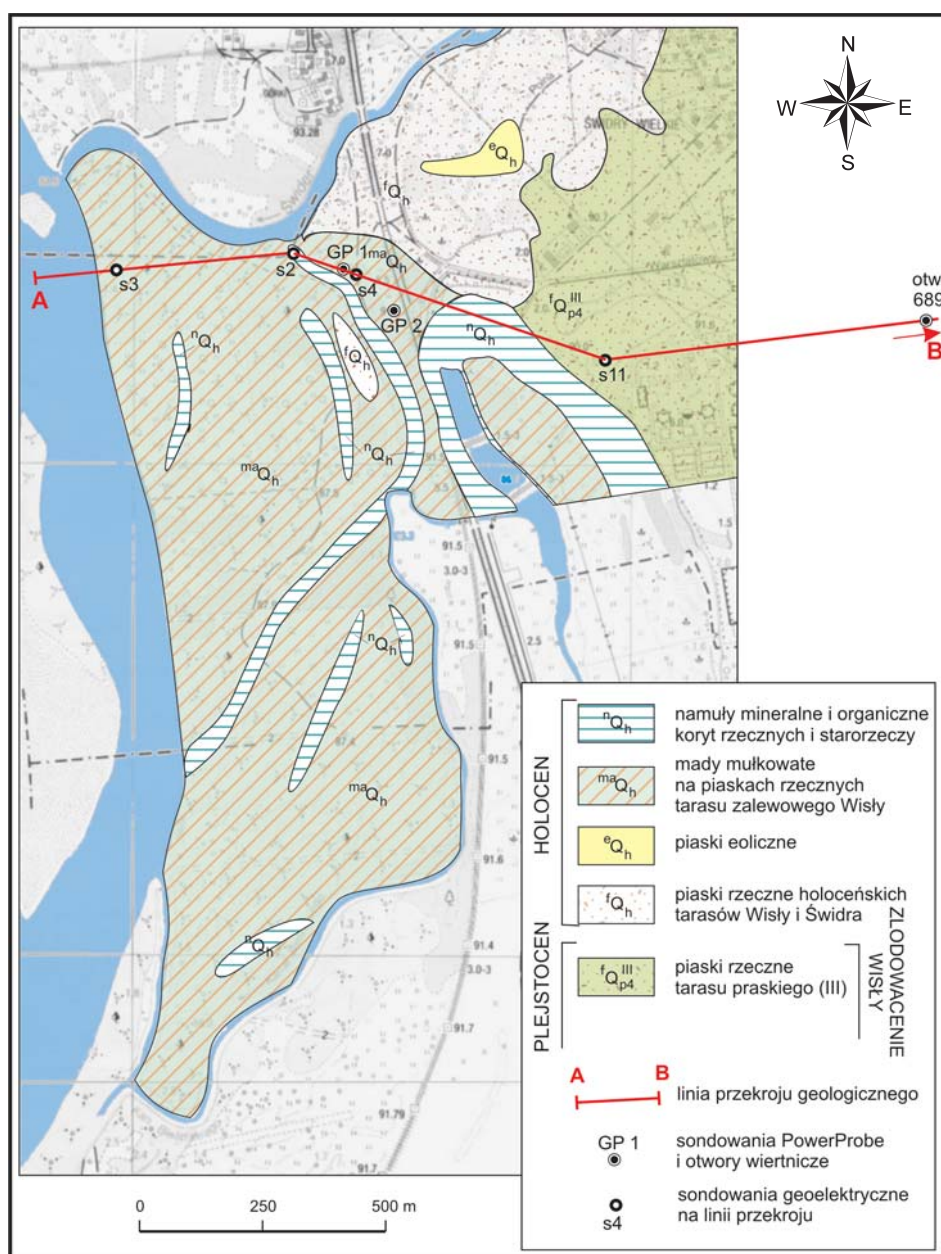
W celu określenia rzędnej stropu utworów plicocenu przeprowadzono pomiary geofizyczne metodą elektrooporową. Wykonano 12 sondowań zgrupowanych w dwóch ciągach pomiarowych: A–A o przebiegu SSW–NNE i B–B o przebiegu W–E (ryc. 3.6). Odległość między sondowaniami wynosiła od 150 do 400 m. Pomiary pozwoliły na uszczegółowienie archiwalnych (ciąg pomiarowy V–V, ryc. 3.6) wyników badań wykonanych przez Przedsiębiorstwo Badań Geofizycznych (B. Jagodzińska, 1968). Pomiary przeprowadzono w układzie symetrycznym Schlumbergera. Maksymalny rozstaw elektrod zasilających wyniósł 250 m, co pozwoliło na przebadanie warstw do głębokości około 70 m. Pomiary wykonano aparaturą stałoprądową PMG-102. Linię prądową AB zasilano z przetwornicy o napięciu do 400 volt. Krzywe oporów pozornych zostały zinterpretowane ilościowo za pomocą programu komputerowego INCEL. Wyniki interpretacji zostały odniesione do archiwalnych profili wierceń zlokalizowanych w bezpośrednim sąsiedztwie badanego obszaru (otwór 689 o głębokości 55 m p.p.t. i Karczew IG 4 o głębokości 65 m p.p.t. – Bank Hydro). Do interpretacji wykorzystano również profil litologiczny sondowania PowerProbe GP 1 o głębokości 16 m.

Badania geofizyczne dostarczyły danych o oporności osadów występujących powyżej ilów plicieńskich (ryc. 3.7). W strefie przypowierzchniowej stwierdzono występowanie warstwy osadów o oporach właściwych od około 1000 do kilku tysięcy omometrów. Rozkład oporów odpowiada zasięgowi występowania niezawodnionych piasków drobno- i średnioziarnistych. Miąższość tej warstwy wynosi od 1,5 do około 3 m. Poniżej stwierdzono występowanie zawodnionych piasków drobnoziarnistych o oporach z zakresu 60–80 omm. Powszechnie jest także występowanie zawodnionych piasków różnoziarnistych i żwirów o opornościach z przedziału 80–900 omm. W obrębie tych utworów zinterpretowano również warstwę niskooporową (25–65 omm) o miąższości dochodzącej do 12 m. Sondowanie GP 1 wykazało, że występują tu zawodnione piaski drobnoziarniste i pylaste z przewarstwieniami torfów.

Niskie opory właściwe (8–30 omm) zaobserwowano także w strefie składowania odpadów i jej bezpośrednim otoczeniu. Wartości oporności właściwej pomierzone w tej strefie nie odwzorowują naturalnej zmienności litologicznej. W strefie przypowierzchniowej zmierzono oporność samych odpadów. Natomiast poniżej strefy składowania obniżenie oporności elektrycznej ośrodka jest spowodowane występowaniem silnie zanieczyszczonych wód podziemnych. Z tego powodu zdecydowano się na wyłączenie omawianej strefy z interpretacji.

Pomiary geofizyczne udokumentowały także przebieg stropu warstwy niskooporowej na głębokości od 30 do 47 m p.p.t. Na podstawie archiwalnych profili wierceń warstwę tę powiązano z osadami plicocenu. Wartości oporów mieszczą się tu w granicach od 10 do 28 omm i wyraźnie kontrastują z oporami uzyskanymi dla wyżej zalegających osadów piaszczysto-żwirowych. Na podstawie rzędnej stropu osadów plicocenu określonej dla poszczególnych sondowań zinterpretowano przebieg powierzchni stropowej ilów w granicach badanego obszaru (ryc. 3.6). Osady plicieńskie występują najbliżej powierzchni terenu przy ujściu Świdra do Wisły (rzędna powyżej 56 m n.p.m.). W kierunku południowym i wschodnim rzędna powierzchni stropowej wyraźnie się obniża, osiadając lokalnie wartość poniżej 36 m n.p.m.

Sekwencję osadów czwartorzędowych na badanym obszarze rozpoczynają zalegające bezpośrednio na iłach pstrych utwory interglacjału mazowieckiego. Są to ponad 20-metrowej miąższości osady facji aluwialnej (S.Z. Różycki, 1972; Z. Sarnacka, 1992). Gliny zlodowaceń południowopolskich w dolinie Wisły w okolicy Otwocka zachowały się tylko lokalnie w obniżeniach stropu osadów plicocenu. Osady aluwialne interglacjału mazowieckiego charakteryzują się znacznym udziałem materiału gruboziarnistego, reprezentowanego w profilach wierceń Gassy–Kopyty 1 i Karczew IG 4 (Bank Hydro) przez żwiry oraz otoczaki skał lokalnych. Ponad warstwami żwirów i otczaków leżą piaski grubo- i średnioziarniste, lokalnie z wkładkami mułków.



Ryc. 3.8. Mapa litologiczno-stratygraficzna

W granicach poligonu bezpośrednio na osadach interglacjału mazowieckiego zalegają utwory aluwialne interglacjału eemskiego, reprezentowane przez piaski rzeczne średnio- i różnoziarniste z domieszką żwirów i otoczków. Osady te mają niewielką miąższość dochodzącą do około 8 m.

Powyżej osadów interglacjału eemskiego występują osady zlodowacenia wisły. W okresie tym na opisywanym odcinku doliny Wisły zostały ostatecznie uformowane tarasy nadzalewowe – najwyższy otwocki oraz niższe – falenicki i praski. W granicach poligonu badawczego sekwencję osadów stadiału głównego otwiera poziom otoczków tarasu otwockiego, leżący na utworach interstadiału Broerup (torfy). Frakcja osadów maleje następnie w górę profilu do piasków średnio- i drobnoziarnistych. Osady kolejnych cykli sedymentacji rzecznej (tarasy falenicki i praski) zostały włożone w aluwia tarasu otwockiego. Są to typowe żwiry i piaski rzeczne o różnej granulacji. Piaski drobno- i średnioziarniste odsłaniają się na powierzchni tarasu praskiego, którego fragment obejmuje wschodnią część obszaru badań. Ze schyłkiem okresu zlodowacenia wisły należy wiązać także piaszczyste osady tarasu nadzalewowego Świdra.

Przeważającą część poligonu badawczego stanowi powierzchnia tarasu zalewowego Wisły (ryc. 3.8, 3.9), zbudowana z osadów holocenijskich facji korytowej i powodziowej oraz utworów facji jeziornej akumulowanych w licznych starorzeczach. Osady tarasu zalewowego są włożone w utwory tarasów nadzalewowych i leżą bezpośrednio na piaskach rzecznych stadiału głównego zlodowacenia wisły. Sekwencję osadów holocenu rozpoczynają żwiry i otoczki, a następnie szare, warstwowane piaski średnioziarniste z domieszką frakcji gruboziarnistej i żwirowej, przechodzące zwykle ku górze w jasnożółte piaski drobnoziarniste. Wykształcenie litologiczne tych osadów jest bardzo zbliżone do podścielających je piasków plejstocenijskich, przez co brak jest wyraźnej granicy stratygraficznej. M.D. Baraniecka (1972, 1992) szacuje miąższość piasków rzecznych tarasu zalewowego Wisły w rejonie Otwocka na 2 do 7 m. Piaski te występują najczęściej pod pokrywą mąd, wykształconych w formie ilów i mułków ilastych (czasem z większą domieszką frakcji pyłowej), osiągających w granicach poligonu badawczego miąższość od kilkudziesięciu do 150 cm. Na powierzchni tarasu zalewowego występują także liczne zagłębienia porzuconych koryt rzecznych i starorzeczy. Są to zwykle piaski humusowe o zmiennej frakcji, niekiedy z dużą zawartością fragmentów drewna. Starorzecza występujące na badanym obszarze wypełniają zwykle mułki o genezie jeziornej, z widocznym niekiedy warstwowaniem. W osadach zarastających starorzecza obserwuje się zazwyczaj podwyższony udział substancji organicznej. Część zagłębień pozostaje wypełniona wodą, tworząc nadal czynne środowisko sedymentacji osadów typu jeziornego.

Powierzchnia tarasu zalewowego jest współcześnie modelowana przez procesy akumulacji i erozji. Akumulacja jest związana głównie z okresami wyżówek, w trakcie których dochodzi do nadbudowywania osadów facji powodziowej. Jednocześnie powierzchnia tarasu jest intensywnie niszczonej przez erozję boczną, powodując stałe podcinanie brzegu rzeki. Z materiału usuwanego przez erozję boczną usypywane są mielizny i nasypy śródkorytowe, a lokalnie niższy taras zalewowy.

3.4.2. Warunki hydrogeologiczne

3.4.2.1. Wodoprzepuszczalność ośrodka

Współczynnik filtracji jest podstawowym parametrem hydrogeologicznym charakteryzującym wodoprzepuszczalność ośrodka. Przestrzenny rozkład współczynnika filtracji (niejednorodności warstwy) ma kluczowe znaczenie dla poprawności modelowych obliczeń przepływu wód

podziemnych. Niejednorodność warstwy wodonośnej oceniono na podstawie archiwalnych wyników badań oraz oznaczeń własnych wykonywanych w warunkach terenowych i laboratoryjnych. Materiały archiwalne dotyczyły głównie wyników próbnych pompowań przeprowadzonych w studniach zlokalizowanych w rejonie Otwocka i ujmujących wody z plejstoceńskich osadów wypełniających dolinę Wisły. Wykorzystano także wyniki oznaczeń współczynnika filtracji osadów trudno przepuszczalnych wykonywanych *in situ*.

Podłoże trudno przepuszczalne (pliocen)

Bezpośrednie podłoże badanej warstwy wodonośnej stanowią osady pliocenu. Tworzą one około 30-metrowej miąższości pakiet skał trudno przepuszczalnych, wykształconych głównie w postaci ilów i ilów pylistych z przewarstwieniami mułków i piasków drobnoziarnistych. Oznaczenia współczynnika filtracji ilów plioceńskich były prowadzone w dolinie Wisły, na poletku doświadczalnym Stegny (R. Kaczyński i in., 2000). Osady pliocenu występują tu pod nakładem serii aluwialnych osadów plejstocenu, czyli w warunkach zbliżonych do obserwowanych w Otwocku. Badania współczynnika filtracji były prowadzone *in situ* za pomocą sondy pomiarowej BAT. Wartości współczynnika filtracji określone dla ilów plioceńskich na poletku doświadczalnym Stegny mieszczą się w granicach $2,5 \cdot 10^{-11} - 1,6 \cdot 10^{-10}$ m/s ($2,2 \cdot 10^{-6} - 1,4 \cdot 10^{-5}$ m/d). Zgodnie z klasyfikacją skał ze względu na wodoprzepuszczalność (J. Dowgiałło i in., 2002) osady pliocenu należy zaliczyć do praktycznie nieprzepuszczalnych. Badania modelowe prowadzone dla rejonu niecki mazowieckiej (T. Macioszczyk, 1997) wykazały jednak, że mimo niewielkiej przepuszczalności ilów odgrywają one istotną rolę w zasilaniu mioceńskiego i oligoceńskiego poziomu wodonośnego. Zatem osady pliocenu należałoby traktować jako środowisko trudno przepuszczalne, w którym potencjalnie może zachodzić bardzo powolny proces filtracji. Jednocześnie osady te charakteryzują się wysoką pojemnością wymiany kationowej (12–39 cmol+/kg – B. Grabowska-Olszewska red., 1998), dzięki czemu stanowią skuteczną barierę dla zanieczyszczeń przenikających z powierzchni terenu.

Wobec niskiej wodoprzepuszczalności ilów pliocenu oraz ich dobrych właściwości izolacyjnych przyjęto, że strop tych osadów wyznacza powierzchnię graniczną dla strefy potencjalnej migracji zanieczyszczeń ze składowiska. Założenie to uzasadnia odniesienie obliczeń transportu masy wyłącznie do przestrzeni zajmowanej przez dobrze przepuszczalne osady plejstocenu i holocenu.

Osady rzeczne i rezydualne (plejstocen)

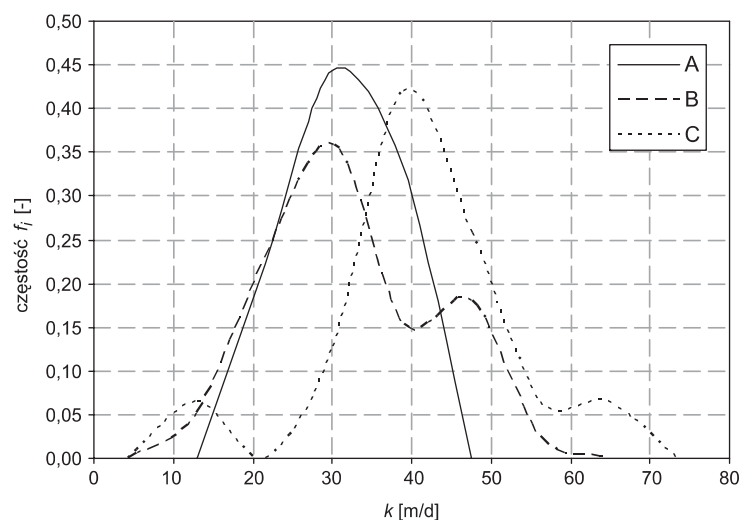
Do oceny przestrzennego rozkładu wartości współczynnika filtracji w głębszych strefach badanej warstwy wykorzystano archiwalne wyniki próbnych pompowań wykonanych w 79 otworach studziennych z rejonu Otwocka. Zebraną populację wyników podzielono na trzy subpopulacje, traktując każdą z nich jako niezależną próbę losową. Kryterium podziału stanowiła głębokość zafiltrowania otworu studziennego. W subpopulacji A znalazły się otwory, zafiltrowane w przedziale głębokości 10–20 m p.p.t., co odpowiada w przybliżeniu głębokości występowania piasków i żwirów rzecznych interglacjału emskiego (ryc. 3.9). Otwory subpopulacji B zostały zafiltrowane w przedziale głębokości 20–30 m p.p.t. i ujmują wody z utworów interglacjału mazowieckiego (piaski i żwiry rzeczne). Subpopulacja C odnosi się do otworów najgłębszych, ujmujących wody podziemne ze spągowej części badanej warstwy wodonośnej (30–45 m p.p.t.). W strefie tej występują osady gruboklastyczne, głównie żwiry i piaski gruboziarniste z otoczakami, rezydualne i rzeczne, datowane na interglacjał mazowiecki.

Średnie wartości współczynnika filtracji dla każdej z wyróżnionych subpopulacji (tab. 3.3) wskazują na dobrą wodoprzepuszczalność ośrodka (Z. Pazdro, B. Kozerski, 1990). Stosunkowo

Tabela 3.3

Statystyki opisowe rozkładu współczynnika filtracji uzyskane na podstawie archiwalnych wyników próbnych pompowań

Subpopulacja	Przedział głębokości	N	\bar{k}	Mediana	Minimum	Maksimum	SD	%RSD	Skośność	Granice przedziału ufności $1-\alpha = 0,95$	
										dolna	górna
	[m]	[m/d]	[m/d]	[m/d]	[m/d]	[m/d]	[m/d]	[m/d]	[m/d]	[m/d]	
A	14–20	9	31,9	32,6	22,6	42,8	7,1	22,3	0,09	26,4	37,3
B	20–30	39	32,3	31,3	16,4	58,2	10,5	32,4	0,49	28,9	35,6
C	30–45	31	42,0	40,3	13,5	69,1	12,5	29,6	0,02	37,5	46,6



Ryc. 3.10. Porównanie rozkładów empirycznych współczynnika filtracji uzyskanych dla różnych stref głębokościowych: A – 10–20 m p.p.t., B – 20–30 m p.p.t., C – 30–45 m p.p.t.

niewielkie rozproszenie wyników wokół wartości oczekiwanej przekłada się na niskie wartości odchylenia standardowego SD i współczynnika zmienności $\%RSD$. Rozkłady empiryczne we wszystkich subpopulacjach odbiegają nieco od normalnego i charakteryzują się niewielką skośnością dodatnią (ryc. 3.10). Najwyższe wartości współczynnika filtracji związane są z subpopulacją C, reprezentującą najgłębszą część badanej warstwy. W składzie granulometrycznym utworów występujących w tej strefie zaznacza się podwyższony udział frakcji żwirowej i kamienistej, co musi się przekładać na ich wyższą wodoprzepuszczalność.

Aluwia współczesnych tarasów Wisły (plejstocen+holocen)

Wartości współczynnika filtracji w strefie przypowierzchniowej badanej warstwy określono na podstawie badań własnych wykonywanych w warunkach laboratoryjnych i bezpośrednio w terenie (*in situ*).

Badania laboratoryjne przeprowadzono dla 30 próbek skał pobranych na obszarze poligonu badawczego Otwock z przedziału głębokości 1,3–14,5 m p.p.t. Analizowane próbki reprezentują plejstocenijskie i holocenijskie piaski średnio- i drobnoziarniste o genezie aluwialnej. Oznaczenia przeprowadzono w uniwersalnym permeametrze kolumnowym UPK-99 oraz w tzw. wysokich kolumnach, czyli w dwóch skalach wysokości próbki (długości drogi filtracji). Wysokość każdej próbki badanej w permeametrze mieściła się w granicach 10,5–12,5 cm, podczas gdy wysokie kolumny napełniano próbką do wysokości 100 cm.

Uniwersalny permeometr kolumnowy umożliwia wykonywanie oznaczeń w warunkach przepływu jednoosiowego metodami stało- i zmiennogradientową (M. Marciniak, 1999a). Zgodnie z zaleceniami producenta urządzenia badane próbki suszono w temperaturze 105°C, uśredniano, a następnie umieszczano w specjalnych cylindrach. Zagęszczenia próbek dokonano na etapie napełniania cylindrów. Naważki próbki ubijano warstwami do takiej objętości, aby ich gęstość odpowiadała naturalnej gęstości objętościowej szkieletu skalnego, określonej dla próbek skał o nienaruszonej strukturze. Przyjęta metoda oznaczeń wymagała uzyskania stanu pełnego nasycenia próbki. Osiągnięto to wykorzystując zjawisko wzniosu kapilarnego. Nasyconą próbkę obciążano, a następnie inicjowano proces filtracji poprzez zadanie wartości gradientu hydraulicznego. Wodę o temperaturze pokojowej filtrowano przez próbkę przez 2–3 godziny, przy spadku hydraulicznym zbliżonym do jedności w celu filtracyjnego zagęszczenia próbki. Po nasyceniu i zagęszczeniu próbki wykonano pomiary objętości przepływu przy różnych, lecz stałych w czasie pojedynczego pomiaru, wartościach spadku hydraulicznego (metoda stałogradientowa). Wartości współczynnika filtracji k oznaczano na podstawie pomiaru objętości cieczy V , jaka w czasie t przesączyła się przez próbkę o przekroju A i długości ΔL , przy zadanej różnicy wysokości hydraulicznej ΔH . Podstawę do identyfikacji współczynnika filtracji stanowi liniowe równanie Darcy, gdzie:

$$k = \frac{Q \cdot \Delta L}{A \cdot \Delta H}, \quad k = \frac{V \cdot \Delta L}{A \cdot \Delta H \cdot t} \quad [3.1]$$

Po obliczeniu wartości współczynnika filtracji wykonano korektę wyników do temperatury 10°C (S. Turek red., 1971):

$$k_{10} = \frac{1,359k}{1 + 0,0337T + 0,00022T_w^2} \quad [3.2]$$

gdzie:

- k_{10} – wartość współczynnika filtracji przy temperaturze wody równej 10°C [m/s],
- T_w – temperatura wody użytej w doświadczeniu [°C].

Dla każdej z badanych próbek wykonano serię od 6 do 15 pomiarów. Na podstawie wartości k_{10} otrzymanych z serii n pomiarów w pojedynczej próbce wyznaczono średnią wartość współczynnika filtracji k_{10} oraz odchylenie standardowe SD (tab. 3.4). Umożliwiło to wyznaczenie wartości względnego błędu oszacowania %*RSD*:

T a b e l a 3.4

Wyniki oznaczeń współczynnika filtracji w uniwersalnym permeametrze kolumnowym UPK-99

Nazwa skały*	Punkt poboru próbki**	Głębokość poboru próbki [m p.p.t.]	N	$\overline{k_{10}}$ [m/d]	SD [m/d]	%RSD [%]	Granice przedziału ufności $1-\alpha = 0,95$	
							dolna [m/d]	górną [m/d]
Pr	GP 11	6,0–7,2	14	27,8	0,95	3,42	27,26	28,40
Ps		7,2–8,4	15	27,0	0,39	1,46	26,82	27,26
Ps		8,4–9,6	14	21,9	0,74	3,39	21,41	22,29
Ps		9,6–10,8	14	15,1	0,48	3,21	14,80	15,38
Ps		10,8–12,0	14	13,6	0,29	2,12	13,42	13,76
Pd		12,0–13,2	14	4,9	0,07	1,34	4,90	4,98
Ps	GP 24	4,8–6,0	14	17,0	0,27	1,57	16,88	17,20
Ps		7,2–8,4	14	18,0	0,28	1,54	17,85	18,19
Ps		8,4–9,6	14	11,1	0,34	3,03	10,91	11,31
Ps		9,6–10,8	14	16,2	0,34	2,07	16,02	16,42
Ps		13,3–14,5	14	3,8	0,07	1,86	3,80	3,88
Ps	1	1,8–2,1	6	28,7	0,56	1,94	28,02	29,30
Ps	2	1,6–2,0	6	33,0	0,39	1,17	32,54	33,44
Ps	5	1,9–2,3	6	26,7	0,58	2,19	26,00	27,34
Ps	6	1,8–2,2	6	11,3	0,15	1,30	11,09	11,43
Ps	9	1,4–1,8	6	22,8	0,21	0,90	22,60	23,08
Ps	11	1,8–2,2	6	22,6	0,46	2,03	22,05	23,11
Pd	15	1,4–1,8	6	4,7	0,03	0,01	4,63	4,69
Ps	16	3,1–3,5	6	21,2	0,70	3,30	20,40	22,00
Ps	18	2,8–3,2	6	27,2	1,33	4,88	25,64	28,70
Ps	19	2,6–3,0	6	14,3	0,19	1,34	14,04	14,48
Ps	20	2,7–3,1	6	18,8	0,30	1,58	18,44	19,12
Ps	21	1,3–1,6	6	22,0	0,34	1,56	21,64	22,42
Ps	21	2,8–3,1	6	6,2	0,05	0,87	6,18	6,30
Ps	wk1	2,0–2,4	6	20,8	0,45	2,16	20,24	21,28
Ps	wk2	2,6–2,9	6	11,0	0,40	3,63	10,50	11,42
Ps	wk3	2,1–2,5	6	33,4	0,53	1,59	32,79	34,01
Ps	wk4	2,5–2,8	6	22,7	0,33	1,46	22,27	23,03
Ps	wk5	2,4–2,7	6	8,3	0,20	2,44	8,05	8,51
Ps	wk6	2,3–2,6	6	28,6	0,79	2,77	27,71	29,53

* Pd – piasek drobnoziarnisty, Ps – piasek średnioziarnisty, Pr – piasek gruboziarnisty

** zgodnie z ryc. 3.2 i 3.5

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{k}_{10}} \cdot 100\% \quad [3.3]$$

Średnia wartość błędu oszacowania wyniosła 2,07%. Świadczy to o niewielkim rozproszeniu wyników oznaczeń wykonanych w pojedynczej próbce wokół wartości oczekiwanej oraz o wysokiej precyzji przeprowadzonych oznaczeń.

Wartości współczynnika filtracji \bar{k}_{10} , określone na podstawie 30 oznaczeń wykonanych w permeametrze kolumnowym, mieszczą się w granicach 3,8–33,4 m/d. Średnia wartość współczynnika filtracji wyniosła 18,7 m/d, przy odchyleniu standardowym 8,5 m/d. Przekłada się to na wartość współczynnika zmienności (45%), świadcząca o umiarkowanym rozproszeniu wyników wokół wartości średniej. Przedziałowa estymacja wartości oczekiwanej w populacji generalnej przeprowadzona na podstawie statystyki t-Studenta ($1-\alpha = 0,95$; $n-1 = 29$) pozwoliła na wyznaczenie dolnej i górnej granicy przedziału ufności – 15,5 i 21,9 m/d. Przedział ten z 95-procentowym prawdopodobieństwem pokrywa wartość oczekiwaną w populacji generalnej.

Wartości współczynnika filtracji badanej warstwy wodonośnej oznaczano także w wysokich kolumnach. Oznaczenia wykonywane tą techniką wiążą się z koniecznością poboru próbek o znacznie większej objętości (około 5,0 dm³) niż w przypadku oznaczeń wykonywanych w UPK-99 (około 0,4 dm³). Dlatego 20 próbek do oznaczeń w wysokich kolumnach pobrano z odsłoneń holocenijskich piasków rzecznych w skarpach Wisły i Świdra. Zagwarantowało to reprezentatywność pobranych próbek dla wybranych wąskich przedziałów głębokości. Oznaczenia przeprowadzono w kolumnach wykonanych z pleksi, o wysokości 140 cm i średnicy wewnętrznej 7,8 cm. Kolumny napełniano próbką do wysokości $\Delta L = 100$ cm. Zagęszczenie oraz nasycenie próbki wodą nastąpiło na etapie napełniania kolumn. Piasek wprowadzono do kolumn warstwami o miąższości ok. 5 cm i zagęszczano za pomocą obciążnika zawieszono na taśmie. Następnie warstwę nasycano, wykorzystując zjawisko wzniosu kapilarnego. W kolejnym etapie w próbce inicjowano przepływ poprzez wytworzenie spadku hydraulicznego. Po ustaleniu warunków filtracji dokonywano serii pomiarów objętości przepływu. Na tej podstawie oraz po uwzględnieniu poprawki temperaturowej określono wartość współczynnika filtracji w odniesieniu do temperatury 10°C.

Wyniki oznaczeń współczynnika filtracji wykonywanych w wysokich kolumnach mieszczą się w przedziale 13,1–31,4 m/d (tab. 3.5). Średnia i odchylenie standardowe przyjmują tu wartości odpowiednio 21,8 i 4,44 m/d. Mała wartość współczynnika zmienności (20,3%) świadczy o stosunkowo niewielkim rozproszeniu wyników wokół wartości oczekiwanej. Estymacja wartości oczekiwanej w populacji generalnej przy zastosowaniu statystyki t-Studenta ($1-\alpha = 0,95$; $n-1 = 19$) pozwoliła na wyznaczenie dolnej i górnej granicy przedziału ufności (19,7–23,9 m/d).

Laboratoryjne oznaczenia współczynnika filtracji holocenijskich i plejstocenijskich piasków rzecznych wykazały, że charakteryzują się one dobrą wodoprzepuszczalnością. Średnie wartości k_{10} uzyskane na podstawie oznaczeń wykonanych na UPK-99 i w wysokich kolumnach są zbliżone. Jednocześnie rozkład wartości empirycznych dla obu populacji wyników tylko nieznacznie odbiega od normalnego. Uzasadnia to poszukiwanie reprezentatywnej dla badanych osadów wartości współczynnika filtracji w granicach wyznaczonych przedziałów ufności. Wyniki oznaczeń w wysokich kolumnach koncentrują się wokół wartości oczekiwanej, co wskazuje na stosunkowo niski stopień niejednorodności osadów holocenu. O wyraźnie wyższym rozproszeniu wyników wokół wartości średniej można natomiast mówić w przypadku oznaczeń wykonywanych na permeametrze UPK-99. Należy jednak zaznaczyć, że oznaczenia te dotyczyły także osadów drobnoziarnistych ze strefy niepełnego nasycenia.

T a b e l a 3.5

**Wyniki oznaczeń współczynnika filtracji holocenijskich piasków
średnioziarnistych w wysokich kolumnach**

Numer próbki*	Współczynnik filtracji k	
	[m/s]	[m/d]
wk1	1,77E-04	15,3
wk2	2,76E-04	23,8
wk3	2,26E-04	19,5
wk4	1,52E-04	13,1
wk5	3,63E-04	31,4
wk6	2,76E-04	23,8
wk7	2,42E-04	20,9
wk8	2,97E-04	25,7
wk9	2,55E-04	22,0
wk10	2,44E-04	21,1
wk11	1,98E-04	17,1
wk12	2,59E-04	22,4
wk13	2,65E-04	22,9
wk14	2,98E-04	25,7
wk15	3,05E-04	26,4
wk16	3,27E-04	28,3
wk17	2,25E-04	19,4
wk18	2,11E-04	18,2
wk19	2,39E-04	20,6
wk20	2,08E-04	18,0

* numer próbki odpowiada numerowi punktu na ryc. 3.2

Wyniki laboratoryjnych oznaczeń współczynnika filtracji należy traktować jako przybliżone oszacowanie tego parametru dla konkretnych punktów warstwy wodonośnej. Badania zostały wykonane na próbkach o naruszonej strukturze, przez co uzyskane wartości mogą potencjalnie odbiegać od rzeczywistych. Dlatego też zdecydowano się na weryfikację przeprowadzonych oznaczeń na podstawie badań wykonanych bezpośrednio w terenie.

Badania terenowe współczynnika filtracji przeprowadzono metodą PARAMEX (M. Marciniak, 1999b, 2002) w 13 piezometrach zlokalizowanych w otoczeniu składowiska (ryc. 3.11). Metoda PARAMEX umożliwiła oznaczenie *in situ* podstawowych parametrów hydrogeologicznych w strefie wokół badanych piezometrów. Określono wartości współczynnika filtracji, a także oceniono stan techniczny filtra i innych elementów konstrukcyjnych obudowy otworu (M. Marciniak, 2002).

Eksperyment identyfikacyjny metodą PARAMEX przeprowadzono w następujący sposób. Za pomocą specjalnego urządzenia uszczelniano górny fragment rury nadfiltrkowej. Jednocześnie

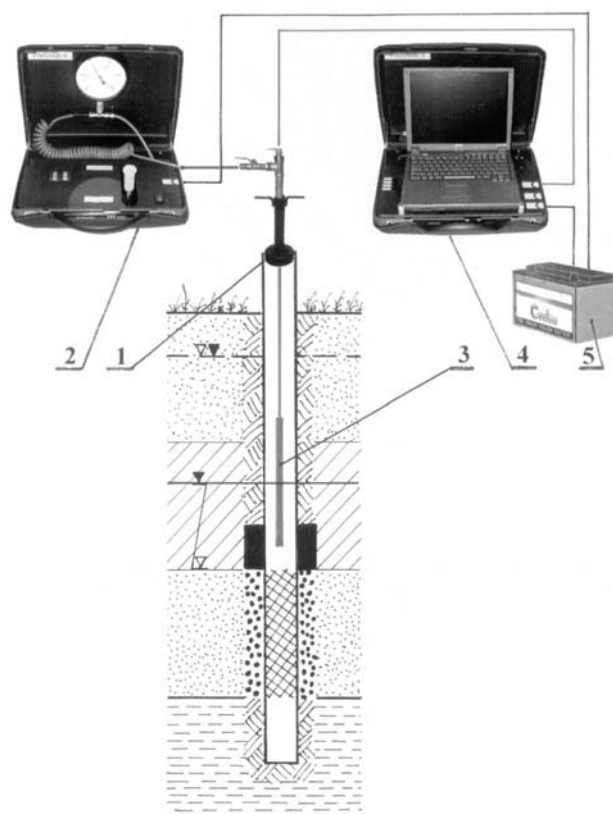


Ryc. 3.11. Piezometr 2 podczas badania metodą PARAMEX, na drugim planie widoczne składowisko odpadów

w strefie przewidywanych wahań zwierciadła wody umieszczano czujnik pomiarowy, którego zadaniem było zarejestrowanie ruchu zwierciadła wody. Do uszczelnionego otworu tłoczono za pomocą kompresora sprężone powietrze, aby wywołać obniżenie zwierciadła wody. Po zamknięciu zaworu stabilizowano położenie zwierciadła wody na obniżonym poziomie. Następnie otwierano zawór i rozprężano powietrze w otworze, co umożliwiała swobodny wznios zwierciadła wody do położenia początkowego (statycznego). Druga część eksperymentu przebiegała analogicznie, z tym że ruch zwierciadła wody wywoływano powyżej położenia statycznego. Po ponownym zamknięciu zaworu zasysano powietrze z otworu za pomocą pompy próżniowej, co powodowało podniesienie się zwierciadła wody. Po zamknięciu zaworu zwierciadło wody stabilizowało się na podwyższonym poziomie. Następnie otwierano zawór. Po rozszczelnieniu zaworu zwierciadło wody swobodnie opadało, aż do osiągnięcia położenia ustalonego (statycznego). Tempo swobodnego ruchu zwierciadła wody zależało od zdolności filtracyjnych warstwy wodonośnej.

Odpowiednie algorytmy interpretacyjne metody PARAMEX (I. Krauss, 1977; M. Marciniak, 1999b) umożliwiły wyznaczenie wartości parametrów hydrogeologicznych warstwy wodonośnej na podstawie zarejestrowanego swobodnego ruchu zwierciadła wody w piezometrze. Należy podkreślić, że wymagana jest tutaj duża dokładność rejestracji ruchu zwierciadła wody i niezbędny okazuje się zapis cyfrowy (M. Marciniak, 1999a). Na rycinie 3.12 pokazano schemat aparatury do badania piezometru opisaną metodą.

Stan techniczny badanych piezometrów nie budził zastrzeżeń, a uzyskane wartości współczynników filtracji należy przyjąć jako wiarygodne. Wyjątek stanowił piezometr 23, w którym stwierdzono nieszczelność rury nadfiltrowej. Z powodu tej nieszczelności nie udało się uzyskać dostatecznie dużej depresji początkowej zwierciadła wody podczas badania. Dlatego wartość współczynnika filtracji uzyskana w tym piezometrze została wyłączona z interpretacji.



Ryc. 3.12. Schemat aparatury do badania piezometru metodą PARAMEX (M. Marciniak, 2002)

1 – uszczelnienie, 2 – walizka pneumatyczna, 3 – sonda pomiarowa, 4 – walizka elektroniczna, 5 – akumulator

Wyniki oznaczeń współczynnika filtracji dla wszystkich piezometrów badanych metodą PARAMEX zestawiono w tabeli 3.6.

Oceniając uzyskane wyniki trzeba podkreślić niewielką zmienność współczynnika filtracji badanej warstwy. Wartość średnia tego parametru wyniosła dla 12 oznaczeń $5,12 \cdot 10^{-4}$ m/s (44,25 m/d) i była nieco wyższa od średnich wartości współczynnika filtracji uzyskanych w warunkach laboratoryjnych. Należy jednak podkreślić, że wartości k uzyskane w laboratorium i w terenie mają ten sam rząd wielkości, co uzasadnia wykorzystanie wyników badań kolumnowych do opisu przestrzennego rozkładu tego parametru w badanej warstwie wodonośnej. Za wykorzystaniem wyników oznaczeń laboratoryjnych do obliczeń przepływu wód podziemnych w badanym ośrodku przemawiała większa liczba wykonanych oznaczeń.

Rozkład wartości współczynnika filtracji

Podstawą oceny niejednorodności badanej warstwy były empiryczne rozkłady wartości współczynnika filtracji uzyskane dla badanych utworów wodonośnych interglacjałów mazowiec-

Tabela 3.6

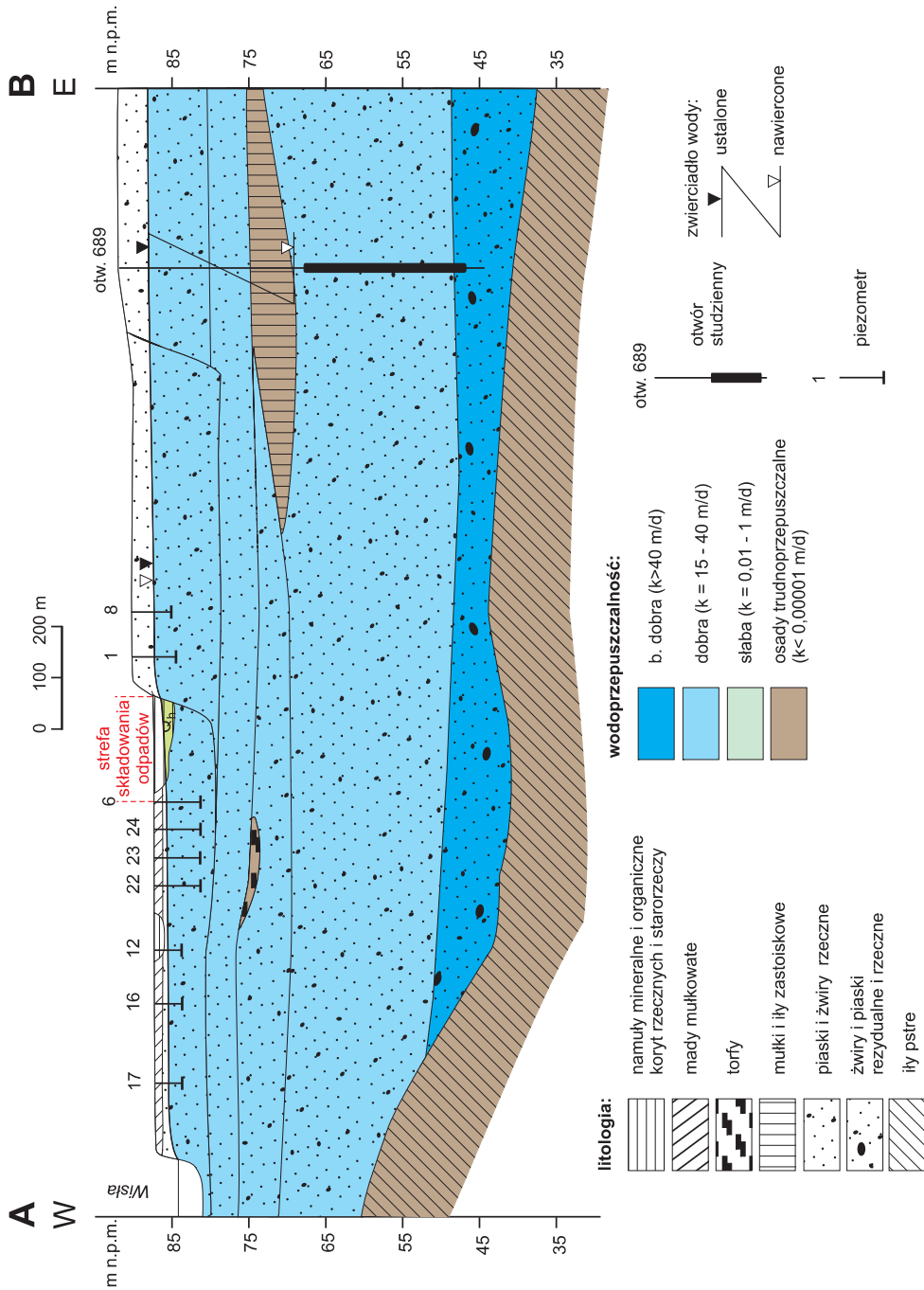
Zestawienie wyników pomiarów współczynnika filtracji metodą PARAMEX

Numer piezometru*	Rzędna punktu pomiarowego	Położenie zw. wody	Rzędna zw. wody	Głębokość	Współczynnik filtracji		
	[m n.p.m.]	[m p.p.p.]	[m n.p.m.]	[m p.p.p.]	[m/s]	[m/h]	[m/d]
1	88,27	2,40	85,87	5,00	5,66E-04	2,04	48,86
2	87,04	1,52	85,52	2,98	6,41E-04	2,31	55,38
3	87,23	1,76	85,47	3,75	6,27E-04	2,26	54,13
5	87,59	2,36	85,23	5,29	3,67E-04	1,32	31,71
6	87,40	1,99	85,41	6,18	3,68E-04	1,32	31,75
8	89,60	3,68	85,92	5,35	3,76E-04	1,35	32,44
9	87,18	1,92	85,26	2,72	4,64E-04	1,67	40,05
10	88,05	2,95	85,10	3,55	5,35E-04	1,92	46,18
11	87,31	2,12	85,19	3,12	2,08E-04	0,75	17,93
19	86,93	1,93	85,00	2,87	8,13E-04	2,93	70,24
22	87,31	2,09	85,22	6,12	6,48E-04	2,33	55,99
23	87,11	1,80	85,31	5,60	1,61E-03	5,80	139,10
24	87,33	1,97	85,36	5,88	5,36E-04	1,93	46,31

* numer punktu zgodnie z ryc. 3.2

kiego i eemskiego, zlodowacenia wisły oraz holocenu. W podłożu warstwy wodonośnej występują ility plioceńskie o bardzo małej wodoprzepuszczalności (ryc. 3.13). Współczynnik filtracji tych osadów przyjmuje wartości rzędu $10^{-6} - 10^{-5}$ m/d. Powyżej ilów zalega warstwa żwirów i piasków rzecznych i rezydualnych interglacjału mazowieckiego. Utwory te charakteryzują się bardzo dobrą wodoprzepuszczalnością. Typowe wartości współczynnika filtracji mieszczą się tu w granicach 38–47 m/d. Występujące powyżej piaski rzeczne wykazują nieco słabszą przepuszczalność. Typowe wartości współczynnika filtracji są tu nieco mniejsze i mieszczą się w zakresie 29–36 m/d. Na osadach interglacjału mazowieckiego lokalnie zachowały się osady zlodowacenia odry w postaci ilów zastoiskowych i glin zwałowych. Osady te zostały nawiercone między innymi na wschód od badanego terenu. Badania geofizyczne oraz analiza profili otworów zlokalizowanych w bezpośrednim sąsiedztwie obszaru badań wyklucza natomiast występowanie tych osadów w podłożu składowiska w Otwocku. Badane utwory wodonośne interglacjału eemskiego leżą bezpośrednio na osadach interglacjału mazowieckiego. Tworzą one kilkumetrowej miąższości sekwencję osadów aluwialnych o wodoprzepuszczalności zbliżonej do osadów rzecznych interglacjału mazowieckiego. Współczynnik filtracji przyjmuje tu wartości rzędu 26–37 m/d. W stropie tych utworów nawiercono 80-centymetrową warstwę torfów o niskiej wodoprzepuszczalności. Powyżej występuje seria osadów rzecznych zlodowacenia wisły i holocenu. Piaski te charakteryzują się dobrą przepuszczalnością, a typowe wartości współczynnika filtracji mieszczą się tu w granicach 15–24 m/d.

Osady wypełniające badany fragment doliny Wisły charakteryzują się dobrą wodoprzepuszczalnością i mimo zróżnicowanej genezy i wieku tworzą jeden poziom wodonośny. Warstwa wo-



Ryc. 3.13. Przekrój hydrogeologiczny przez badany fragment doliny Wisły

donośna ma charakter swobodny i zróżnicowaną miąższość, o której decyduje przestrzenne zróżnicowanie rzędnej stropu podścielających ilów pstrych plicenu. Warstwa posiada ograniczoną izolację od powierzchni terenu w postaci osadów facji powodziowej o miąższości od kilku do 150 cm. Dobre parametry filtracyjne ośrodka sprawiają, że stanowi on środowisko dla stosunkowo szybkiej migracji substancji rozpuszczonych w wodach podziemnych.

3.4.2.2. Pojemność wodna warstwy

Wartości **współczynników porowatości efektywnej** i odsączalności badanej warstwy wodonośnej określono techniką wysokich kolumn. Do badań pobrano 20 próbek piasków średnioziarnistych odsłaniających się w skarpach Wisły i Świdra. Procedura napełniania kolumn, a także zagęszczania i nasycania próbki była analogiczna jak w przypadku kolumnowych oznaczeń współczynnika filtracji. Wartość porowatości efektywnej określono na podstawie zależności [1.1] między prędkością Darcy q a średnią rzeczywistą prędkością filtracji v_p :

$$n_e = \frac{q}{v_p} \quad [3.4]$$

Prędkość rzeczywistą określono na podstawie średniego czasu przejścia wskaźnika przez próbkę.

Po wykonaniu oznaczeń współczynnika porowatości efektywnej próbki odsączano grawitacyjnie przez 72 godziny. Na podstawie objętości cieczy, jaka uległa odsączeniu V_w (w trakcie pomiaru uwzględniano wielkość parowania) z próbki skały o objętości V_s , określono wartość **współczynnika odsączalności** μ :

$$\mu = \frac{V_w}{V_s} \quad [3.5]$$

Wartość średnia oraz odchylenie standardowe współczynnika porowatości efektywnej wyniosły odpowiednio 0,29 i 0,02. Niska wartość współczynnika zmienności (6,9%) wskazuje na niewielkie rozproszenie wyników wokół wartości oczekiwanej. Potwierdza to także niska wartość rozstępu (0,08). Traktując otrzymaną populację wyników jako próbę losową, dokonano przedziałowej estymacji wartości oczekiwanej w populacji generalnej z zastosowaniem statystyki t-Studenta ($1-\alpha = 0,95$; $n-1 = 19$). Obliczone dolna i górna granica przedziału ufności wyniosły odpowiednio 0,28 i 0,30. Przedstawione statystyki opisowe wskazują zatem na niewielkie zróżnicowanie badanego systemu ze względu na porowatość efektywną. Jednocześnie estymowana wartość oczekiwana w populacji generalnej z 95% prawdopodobieństwem mieści się w bardzo wąskim przedziale ufności. Uzasadnia to przyjęcie stałej dla badanych osadów wartości współczynnika porowatości efektywnej do obliczeń modelowych.

W przypadku współczynnika odsączalności średnia i odchylenie standardowe w uzyskanej populacji wyników przyjmują wartości 0,178 i 0,014. Zatem także dla tego parametru współczynnik zmienności jest niski i wynosi 7,9%. Wartość współczynnika skośności jest bliska zeru (-0,04), co wskazuje na symetryczność rozkładu. Estymacji wartości oczekiwanej współczynnika odsączalności dokonano przy identycznych założeniach jak w przypadku współczynnika porowatości efektywnej. Wartości dolnej i górnej granicy 95-procentowego przedziału ufności wyniosły 0,171 i 0,184. Wysoka koncentracja wyników wokół wartości oczekiwanej daje podstawę do wy-

znaczenia reprezentatywnej dla badanego ośrodka wartości współczynnika odsączalności w granicach przedziału ufności.

Uzyskane wartości współczynników porowatości efektywnej i odsączalności (tab. 3.7) wykorzystano między innymi jako dane wejściowe do modelu przepływu. Współczynnik porowatości efektywnej był niezbędny do obliczenia średniej rzeczywistej prędkości przepływu wody w ośrodku porowatym oraz do wyznaczenia wartości współczynnika opóźnienia R . Z kolei współczynnik odsączalności charakteryzuje pojemność wodną warstwy o zwierciadle swobodnym, a jego znajomość była konieczna do obliczeń filtracji nieustalonej. Prawidłowa identyfikacja tych parametrów miała zatem kluczowe znaczenie dla opisu transportu substancji rozpuszczonych w strumieniu adwekcyjno-dyspersyjnym.

T a b e l a 3.7

Wyniki oznaczeń współczynników porowatości efektywnej n_e i odsączalności μ holocenijskich piasków średnioziarnistych

Numer próbki*	n_e [-]	μ [-]
wk1	0,30	0,17
wk2	0,31	0,19
wk3	0,32	0,19
wk4	0,28	0,15
wk5	0,35	0,20
wk6	0,27	0,16
wk7	0,27	0,17
wk8	0,29	0,17
wk9	0,30	0,19
wk10	0,29	0,17
wk11	0,28	0,18
wk12	0,31	0,19
wk13	0,31	0,18
wk14	0,29	0,17
wk15	0,27	0,16
wk16	0,30	0,19
wk17	0,31	0,20
wk18	0,27	0,17
wk19	0,28	0,17
wk20	0,28	0,18

* numery próbek odpowiadają punktom poboru zgodnie z ryc. 3.2

3.4.2.3. Zasilanie i drenaż

Opracowanie matematycznego modelu przepływu wód podziemnych wymaga, poza identyfikacją parametrów hydrogeologicznych warstwy wodonośnej, określenia wymuszeń hydrodynamicznych. Znajomość tych wymuszeń jest niezbędna do wyznaczenia warunków brzegowych modelu oraz określenia wymiany wody między modelowanym systemem a otoczeniem za pomocą członu źródłowego równania przepływu. Wymuszenia badanej warstwy kształtowane są przede wszystkim rozkładem zasilania infiltracyjnego oraz wielkością wymiany wody między systemem hydrogeologicznym a ciekami powierzchniowymi. Natężenie infiltracji efektywnej zależy głównie od warunków klimatycznych.

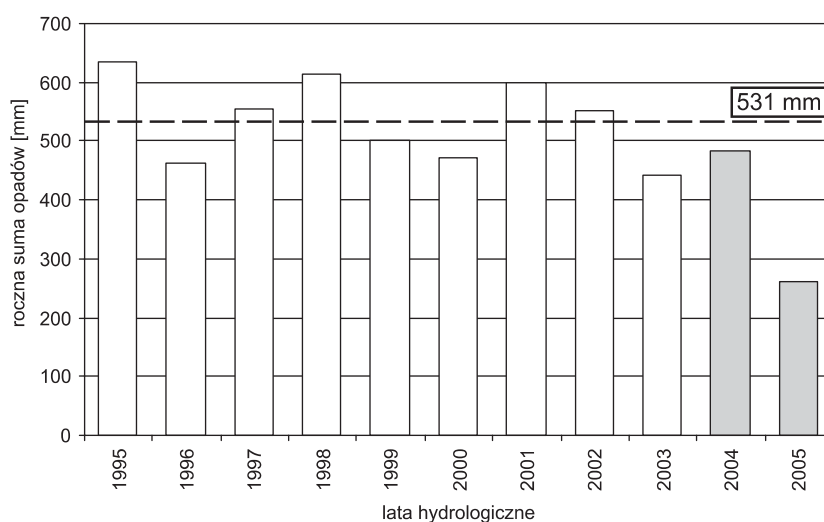
Klimat

Spośród wielu elementów charakteryzujących klimat z hydrogeologicznego punktu widzenia największe znaczenie mają opady atmosferyczne i temperatura powietrza. Charakterystyka obu tych parametrów klimatycznych została oparta na obserwacjach prowadzonych na stacji Okęcie, zlokalizowanej w najbliższym sąsiedztwie obszaru badań.

Średnia roczna **suma opadów atmosferycznych** z dziesięciolecia 1995–2004 wyniosła 531 mm (ryc. 3.14) Maksymalna roczna suma opadów atmosferycznych wyniosła 636 mm w 1995 r., zaś minimalna – 441 mm w 2003 r. W okresie badawczym (2004) roczna suma opadów wyniosła 483,4 mm (www.weatheronline.co.uk).

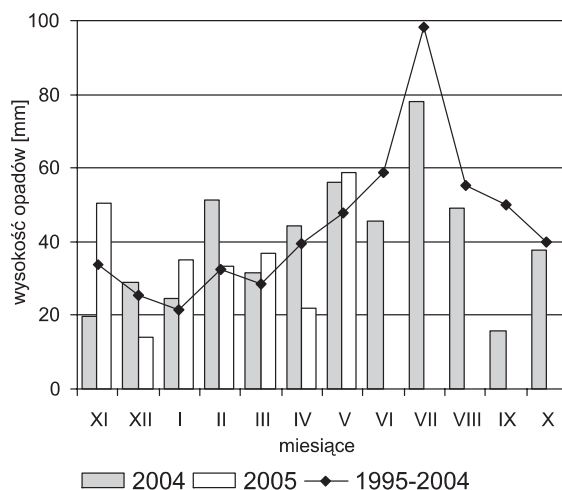
Wieloletnie obserwacje rozkładu opadów w cyklu rocznym wskazują na występowanie najwyższych wartości w miesiącach letnich, zaś najniższych w okresie zimowym (ryc. 3.15).

Analizując miesięczny rozkład opadów z okresu badawczego (lata 2004, 2005) największe odchylenia od średniej wartości z wielolecia stwierdzono we wrześniu 2004 r., gdy miesięczna suma opadów była ponadtrzykrotnie niższa (ryc. 3.15). W pozostałych miesiącach sumy opadów oscylowały wokół wartości średnich.



* dane dotyczą I połowy roku hydrologicznego 2005

Ryc. 3.14. Rozkład rocznych sum opadów atmosferycznych na tle średniej wartości z dziesięciolecia



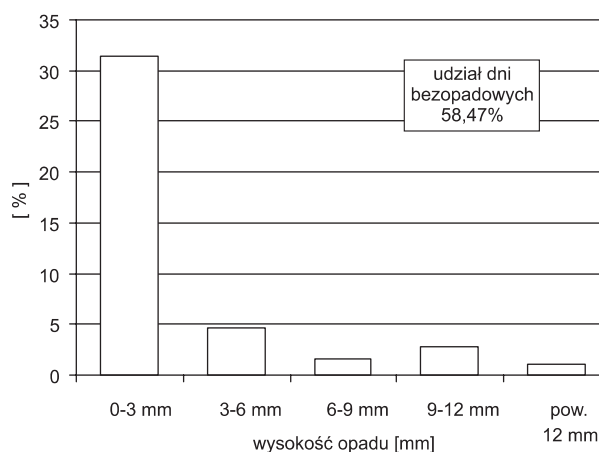
Ryc. 3.15. Porównanie średnich miesięcznych sum opadów atmosferycznych z okresu badań na tle średniej z dziesięciolecia

Wysokie sumy opadów atmosferycznych w sezonie zimowym miały znikomy wpływ na zasilenie wód gruntowych, z uwagi na ograniczoną infiltrację spowodowaną przemarzeniem gruntu, natomiast podwyższone sumy opadów w pozostałych porach roku stanowiły istotny udział w zasileniu. Z hydrogeologicznego punktu widzenia największe znaczenie ze względu na zasilenie warstwy wodonośnej mają zjawiska opadowe o wysokości przekraczającej 3 mm (J.J. Małecki, 1998). Analiza dobowych sum opadów wykazała, że w 2004 r. zdecydowanie dominowały opady poniżej 3 mm, stanowiąc ponad 30% ogólnej rocznej liczby dni z opadem (ryc. 3.16).

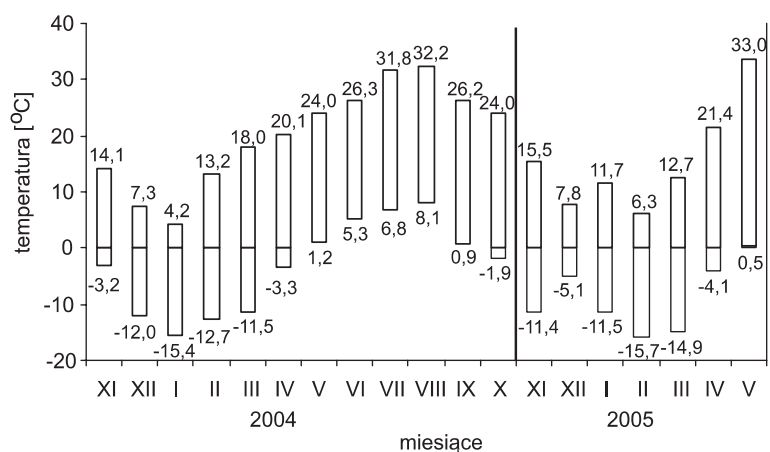
W 2004 r. najwyższe dobowe sumy opadu zostały zarejestrowane 7 kwietnia i 19 lipca; odpowiednio wynosiły 22 i 43 mm. W pierwszym i drugim kwartale 2005 r. najwyższa dobowo suma opadu stwierdzona została dwukrotnie (4 stycznia i 8 maja), w obu przypadkach wynosiła 15 mm.

Kolejnym istotnym parametrem klimatycznym dla oceny infiltracji efektywnej jest **temperatura powietrza**. W okresie badawczym ekstremalne temperatury zawierały się w przedziale od $-15,4$ do $33,0^{\circ}\text{C}$ (ryc. 3.17).

Rozkład temperatury powietrza decyduje o czasie zalegania pokrywy śnieżnej. Długotrwałe zaleganie zwałowej pokrywy śnieżnej stwier-



Ryc. 3.16. Częstotliwość dobowych sum opadów atmosferycznych o określonej wysokości w 2004 r.



Ryc. 3.17. Ekstremalne miesięczne temperatury powietrza w okresie badawczym

dzono w okresie od 24 stycznia do 17 marca 2005 r., przy czym największa jej miąższość przypadała na pierwszą połowę marca (ryc. 3.17). Dodatkowo temperatury w kolejnych dniach spowodowały topnienie miąższej pokrywy śnieżnej, a w konsekwencji wzrost natężenia zasilania infiltracyjnego wód gruntowych. W trakcie roztopów obserwowano podpiętrzenie zwierciadła wód gruntowych oraz wód powierzchniowych.

Przy ilościowej ocenie infiltracji wód opadowych niezbędne jest uwzględnienie **parowania terenowego**, procesu, który zachodzi z różną intensywnością w skali roku. Do jego oceny zastosowano metodę Konstantinowa (K. Dębski, 1963), która pozwala na obliczenie parowania dla wybranych odcinków czasu (tab. 3.8). Wartość parowania terenowego w 2004 r. wyniosła 345,6 mm. Najwyższe miesięczne wartości, przekraczające 40 mm, przypadały w sezonie letnim.

Na podstawie parowania terenowego oraz wysokości opadu oszacowano wielkość **infiltracji efektywnej**. W 2004 r. wartość tego parametru wyniosła 137,8 mm. Najwyższa miesięczna wartość infiltracji efektywnej (około 33 mm/miesiąc) miała miejsce w lipcu 2004 oraz w listopadzie 2005 r. Wysokie natężenie infiltracji efektywnej (około 20 mm/miesiąc) przypada także na okres wiosenny. W grudniu, styczniu i lutym, pomimo wysokich sum opadów w stosunku do parowania, niskie temperatury powodujące powstanie strefy przemarzania gruntu, a w styczniu i w lutym również zaleganie zwartej pokrywy śnieżnej spowodowały przerwanie infiltracji. Część wody związanej w pokrywie śnieżnej uległa natomiast infiltracji po okresie roztopów w drugiej połowie marca (ryc. 3.18).

Szacując infiltrację efektywną na podstawie różnicy opad – parowanie przyjęto pewne uogólnienia. Płaski teren o niewielkich deniwelacjach intensywnie pokryty roślinnością sprawił, że spływ powierzchniowy nawet w przypadku intensywnych zjawisk opadowych był znikomy, a wartość opadu i ewapotranspiracji decydowały o infiltracji efektywnej.

Hydrologia

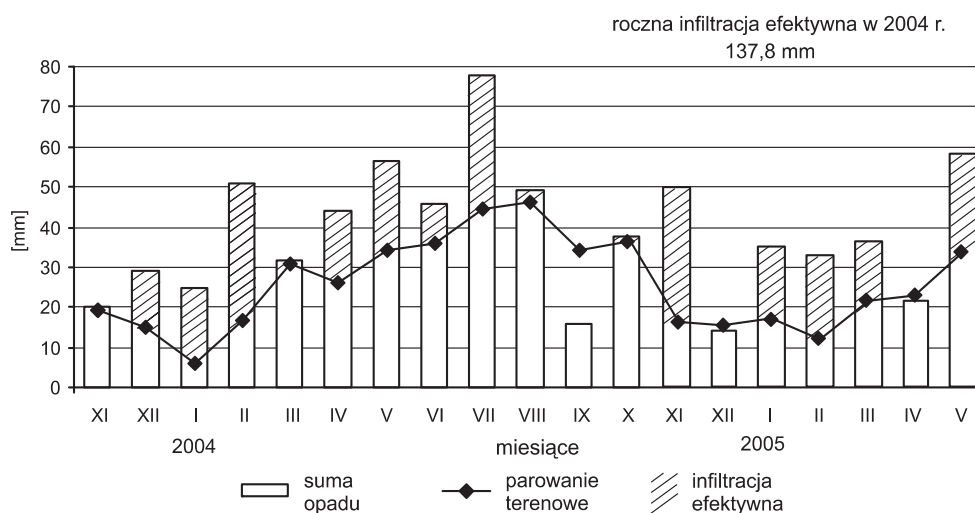
Dynamika zwierciadła wód gruntowych badanej warstwy kształtowana jest także przez wymuszenia związane z wahaniami stanów wód powierzchniowych. Wahania stanów analizowano na podstawie danych IMGW, zebranych w trzech przekrojach wodowskazowych: Puławy, Nadwilanówka i Warszawa. Porównanie stanów korespondujących dla tych wodowskazów wyka-

Tabela 3.8

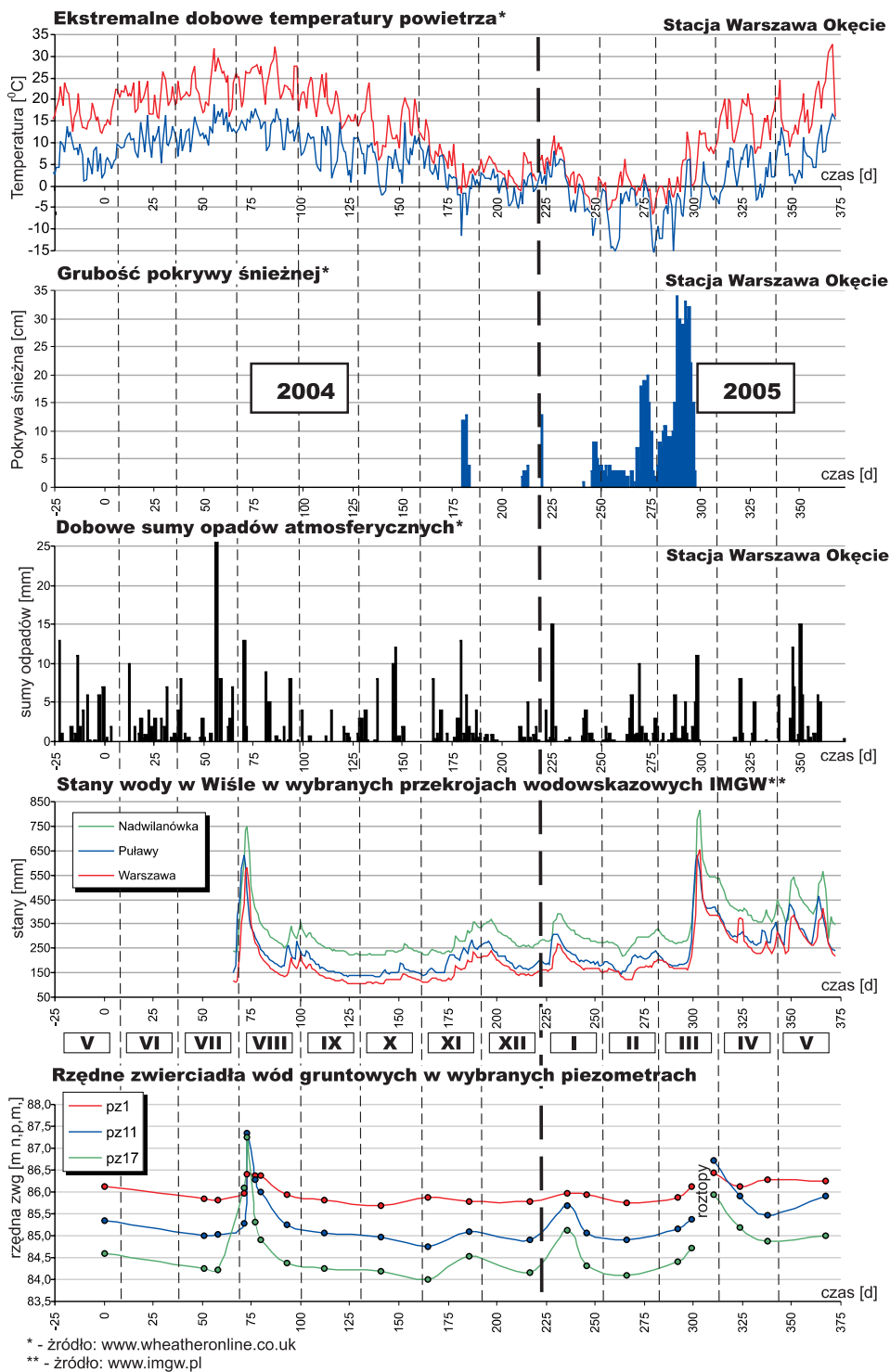
**Średnie miesięczne wartości parametrów klimatycznych w 2004 r.
zastosowane do obliczenia parowania metodą Konstantinowa**

Okres badawczy	2004 r.												2005 r.						
	XI	XII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I	II	III	IV	V
Temp. powietrza [°C]	5,0	1,0	5,1	0,0	3,5	8,7	12,0	15,8	17,9	19,0	13,5	10,0	3,8	1,6	1,0	-3,1	0,0	8,9	13,4
Prężność pary wodnej [mmHg]	6,3	4,7	2,9	4,0	4,5	5,0	6,8	8,9	11,0	11,8	8,2	7,9	5,9	5,2	4,5	3,1	3,4	4,6	7,4
Parowanie terenowe [mm]	19,2	14,9	5,9	16,8	31,0	26,1	34,4	36,0	44,6	46,2	34,2	36,3	16,2	15,5	17,4	11,8	21,7	22,8	34,1

zało, że dynamika wahań stanów wód Wisły na badanym odcinku rzeki jest kształtowana głównie w górnej części zlewni. Zatem wymuszenia związane ze zmiennością stanów należy traktować jako dodatkowy czynnik kształtujący wahania zwierciadła wód gruntowych na badanym obszarze. Porównanie dynamiki wahań wskazuje na wyraźne podobieństwo przebiegu zmienności stanów wód powierzchniowych oraz podziemnych w czasie (ryc. 3.19). Wskazuje to na istnienie potencjalnej współzależności tych zjawisk. Traktując pomierzone wartości stanów wód Wisły jako zmienną losową, a odpowiadające im wartości rzędnej zwierciadła wód gruntowych jako



Ryc. 3.18. Rozkład infiltracji efektywnej w latach 2004–2005



Ryc. 3.19. Dynamika zwierciadła wód gruntowych badanego obszaru na tle czynników klimatycznych i zmienności stanów wody w Wiśle

zmienną nielosową, przeprowadzono badanie statystyczne z zastosowaniem analizy regresji. Oszacowano także współczynniki korelacji.

Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała, że obserwowane w badanym obszarze wahania rzędnej zwierciadła wód gruntowych pozostają w ścisłym związku z dynamiką stanów wód powierzchniowych (głównie Wisły). Wysokie wartości współczynnika korelacji wskazują, że zmienność stanów wód powierzchniowych jest czynnikiem dominującym i stanowi główne wymuszenie dla przepływu wód podziemnych w badanym fragmencie warstwy wodonośnej. Dlatego też w obliczeniach modelowych filtracji nieustalanej stanowił on główne kryterium dyskretyzacji czasu.

3.4.3. Skład chemiczny wód

3.4.3.1. Metodyka i zakres oznaczeń

Analizy laboratoryjne składu chemicznego wód dotyczyły oznaczeń substancji rozpuszczonych w wodach podziemnych i powierzchniowych. Przeprowadzono oznaczenia wszystkich głównych składników wód oraz wybranych składników podrzędnych i mikroskładników. Wykonano łącznie dziewięć opróbowań w 23 piezometrach oraz 4 punktach reperowych wód powierzchniowych (ryc. 3.2). Próbkę wód w terenie pobierano do naczyń firmy Nalge wykonanych z polietylenu wysokiej gęstości, osobno na oznaczenia kationów i anionów. Przed wykonaniem oznaczeń próbki filtrowano przez sterylne filtry membranowe firmy Millipore o średnicy porów 0,45 mm (wyjątek stanowiły oznaczenia wodorowęglanów, które zgodnie z zaleceniem W.D. Weigta i J.L. Sondereggera, 2001 wykonano przed przefiltrowaniem próbek). Dodatkowo, w celu zapewnienia wszystkich wymagań analitycznych, próbki przeznaczone do analizy kationów utrwalało ultraczystym kwasem azotowym doprowadzając roztwór do $\text{pH} < 2$ (E. Bulska, 1998).

Oznaczenia anionów, a w szczególności HCO_3^- , były przeprowadzane w dniu poboru próbek. Oznaczenia kationów wykonywano w ciągu 72 godzin od momentu poboru, przy czym utrwalone próbki przechowywano w chłodziarce, spełniając wszystkie wymogi normatywne dotyczące wykonywania analiz wód (S. Witczak, A. Adamczyk, 1995).

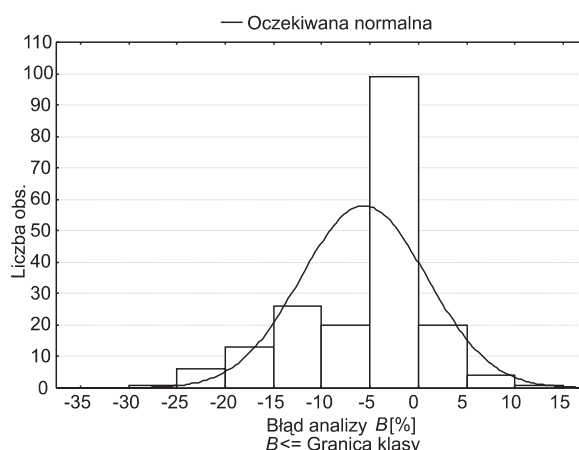
Stężenia jonów HCO_3^- oznaczano miareczkując roztwór 0,05 N HCl w obecności zieleni bromokrezylowej. Do miareczkowania chlorków wykorzystano 0,05 N roztwór azotanu srebra, używając jako wskaźnika dwuchromianu potasu. Jony azotanowe i siarczanowe oznaczano na spektrofotometrze HACH, z wykorzystaniem testów poduszkowych tej samej firmy. Zawartość w badanych wodach sodu, potasu, wapnia, magnezu, żelaza, manganu, krzemu, chromu, cynku, miedzi, ołowiu, niklu, kobaltu i strontu badano techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) ze wzbudzeniem w płomieniu (FAAS), na aparacie firmy PERKIN ELMER. Na tym samym aparacie prowadzono oznaczenia glinu metodą adsorpcji atomowej z atomizacją elektrotermiczną GFAAS. W kilku wytypowanych próbkach przeprowadzono oznaczenia ilościowe boru metodą atomowej emisyjnej spektrometrii o wzbudzeniu plazmowym sprzężonej ze spektrometrem mas (ICP-MS). Łącznie ze wszystkich piezometrów zainstalowanych na terenie poligonu badawczego oraz z wód powierzchniowych pobrano 244 próbki, na których wykonano 4417 oznaczeń. Poza oznaczeniami składników mineralnych dla dwóch cykli pomiarowych wykonano oznaczenia wskaźników organicznych: rozpuszczonego węgla organicznego DOC, chemicz-

nego zapotrzebowania na tlen $ChZT_{Cr}$, biochemicznego zapotrzebowania na tlen BZT_5 oraz azotu ogólnego N_{og} . Oznaczenia wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego. Wszystkie oznaczenia przeprowadzono metodą spektrofotometryczną, przy czym w przypadku BZT_5 wykorzystano analizator Pastel UV, a przy badaniach azotu ogólnego stosowano metodę spektrofotometryczną po fotoutlenieniu.

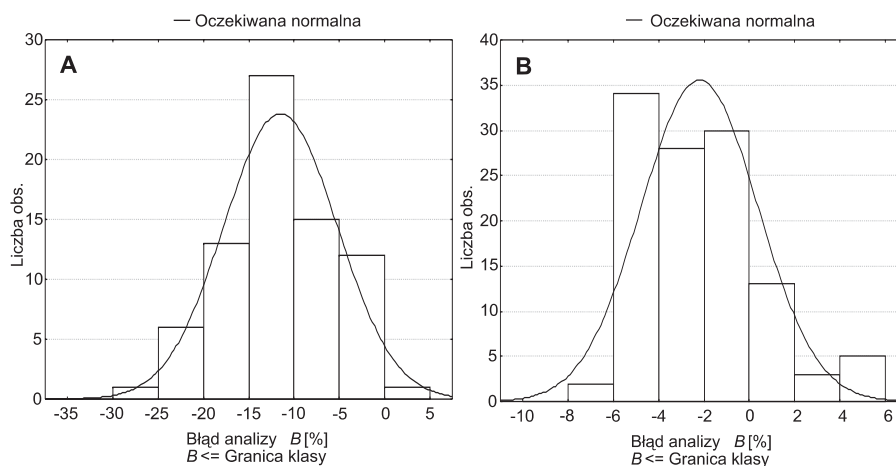
Wyniki analiz chemicznych wody często mogą być obarczone różnymi błędami, zniekształcającymi rzeczywisty obraz chemizmu. Stawia to badacza przed koniecznością oszacowania wielkości tych błędów, a tym samym przed koniecznością oceny wiarygodności analizowanych materiałów. Podstawowa metoda szacowania błędu pojedynczej analizy oparta jest na tzw. bilansie jonowym analizy. Sumy stężeń anionów ΣrA oraz kationów ΣrK , wyrażone w miliagramorównoważnikach na decymetr sześcienny wody, powinny w analizowanej próbce równoważyć się. Stąd błąd analizy B można obliczyć jako (A. Macioszczyk, D. Dobrzyński, 2002):

$$B = \frac{\sum rA - \sum rK}{\sum rA + \sum rK} \cdot 100\% \quad [3.6]$$

Empiryczny rozkład błędów wykonanych analiz chemicznych wód jest wyraźnie bimodalny (ryc. 3.20). Błędy analiz grupują się wokół dwóch maksimum lokalnych. Jedno maksimum mieści się w przedziale $-5,0-0,0\%$, czyli nie przekracza dopuszczalnych wartości błędu (PN-89/C-04638/02). Niepokojąco wysokie wartości błędów są związane natomiast z drugim maksimum (przedział $-15,0 \div -10,0\%$). W celu identyfikacji pochodzenia tych błędów dokonano podziału analizowanej populacji na dwie subpopulacje. W pierwszej z nich zgrupowano wartości błędów obliczone dla analiz chemicznych wód podziemnych pochodzących spoza strefy oddziaływania składowiska odpadów komunalnych, w drugiej – ze strefy oddziaływania składowiska. W pierwszej subpopulacji obliczone wartości błędu mieszczą się w granicach $-6,90 - 5,90\%$, a średni błąd analizy wynosi $-2,20\%$ (ryc. 3.21). Analizując rozkład bezwzględnych wartości błędu w tej subpopulacji, obliczono przeciętną wartość bezwzględną wynoszącą $2,95\%$, przy odchyleniu standardowym $1,66\%$. Na tej podstawie wyznaczono typowy przedział zmienności dla wartości



Ryc. 3.20. Rozkład empiryczny błędów analiz wód podziemnych na tle rozkładu normalnego $N(-5,64; 6,54)$

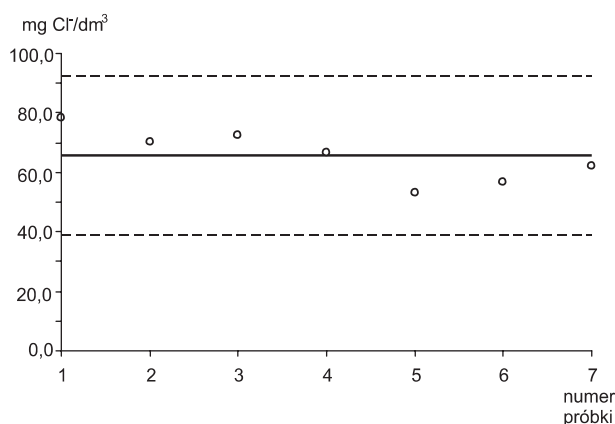


Ryc. 3.21. Rozkład empiryczny błędów analiz wód podziemnych pobranych w strefie oddziaływania składowiska (A) i poza tą strefą (B)

bezwzględnej błędą analizy jako 1,29–4,61%. A zatem analizy chemiczne próbek wód podziemnych pochodzących spoza strefy oddziaływania składowiska charakteryzują się stosunkowo niskimi wartościami błędów.

Natomiast błędy związane z analizami próbek wód podziemnych pobranych w strefie oddziaływania składowiska zwykle zdecydowanie wykraczają poza przedział wartości dopuszczalnych (ryc. 3.21). W analizowanej subpopulacji błędy te mają rozkład zbliżony do normalnego, a średnia i odchylenie standardowe przyjmują odpowiednio wartości $-11,49$ i $6,28\%$. Zdecydowana większość analiz jest obciążona błędem ujemnym, co sugeruje, że błędy te mogą mieć charakter systematyczny. Przypuszczalnie są one związane z wysoką zawartością zanieczyszczeń organicznych, stwierdzoną w wodach podziemnych w otoczeniu składowiska. T.H. Christensen i in. (2001) wskazują, że w tego typu środowisku mogą występować lekkie kwasy tłuszczowe (aniony). Związki te wiążą protony podczas miareczkowania roztworu kwasem solnym, co utrudnia interpretację wyników. W przypadku obecności kwasów tłuszczowych w roztworze, przeliczenie HCl zużytego do miareczkowania wyłącznie względem HCO_3^- prowadzi do zawyżenia otrzymanych stężeń tego jonu. W oczywisty sposób musi się to przekładać na wzrost wartości błędą analizy.

W monitoringu osobnym zagadnieniem jest statystyczna kontrola jakości danych hydrochemicznych. Dokładny opis metodyki postępowania przy tego typu kontroli został przedstawiony w pracy J. Szczepańskiej i E. Kmiecik (1998). W monitoringu wód podziemnych prowadzonym na obszarze poligonu badawczego Otwock przy ocenie jakości danych posłużono się procedurą kart kontrolnych. Metoda ta polega na sporządzeniu specjalnych wykresów w układzie kartezjańskim, gdzie na osi rzędnych odkłada się wartość mierzonego parametru, a na osi odciętych – numer próbki lub jednostki czasu (ryc. 3.22). Następnie na wysokości odpowiadającej wartości oczekiwanej wykreśla się tzw. linię centralną. Na wykresie umieszczane są także dolna i górna granica kontrolna w odległości trzech odchyłek standardowych od wartości oczekiwanej. Obszar wykresu ograniczony przez linie kontrolne pokrywa z prawdopodobieństwem $P = 0,99$ wartości parametru próbki. Jeżeli wartość mierzonego parametru wykracza poza ten obszar, należy uznać ją za nietypową i odstającą od badanej populacji wyników. Karta kontrolna stanowi graficzną ilu-



Ryc. 3.22. Przykład karty kontrolnej jonów chlorkowych w piezometrze nr 16

stracę klasycznej zasady trzech odchyłeń standardowych (A. Luszczewicz, 1977). Przy tego typu analizie wygodnie jest sprowadzić badany parametr (zmienną) x do postaci zmiennej standaryzowanej u :

$$u = \frac{x - \bar{x}}{\sigma} \quad [3.7]$$

gdzie:

- \bar{x} – wartość oczekiwana parametru,
- σ – odchylenie standardowe.

Jeżeli parametr x przyjmuje wartości spoza przedziału $\pm 3\sigma$ wokół wartości oczekiwanej, wówczas zmienna standaryzowana u przyjmuje wartości z przedziału $(-\infty, -3)$ lub $(3, +\infty)$. Zatem przekształcenie wartości parametru do postaci zmiennej standaryzowanej pozwala na łatwą i szybką identyfikację wartości nietypowych dla badanej populacji wyników. Metoda okazuje się szczególnie przydatna w przypadku zbiorowości danych hydrochemicznych o dużej liczebności.

Wyniki laboratoryjnych oznaczeń składu jonowego wraz z pomiarami parametrów fizykochemicznych wód wykonanymi bezpośrednio w terenie posłużyły do oceny warunków hydrogeochemicznych poligonu badawczego. Na ich podstawie analizowano także kierunki przekształceń chemizmu wód podziemnych wskutek oddziaływania składowiska odpadów komunalnych Otwock. Zebrane materiały hydrogeochemiczne posłużyły jako dane wejściowe do geochemicznych modeli specyjalnych oraz modeli składu kompleksu wymiennego. Część danych wykorzystano również do zdefiniowania warunków brzegowych i początkowych oraz kalibracji numerycznego modelu transportu masy w badanej warstwie wodonośnej.

3.4.3.2. Wody opadowe (dane archiwalne)

W kształtowaniu składu chemicznego płytkich wód podziemnych istotną rolę odgrywa jakość opadów atmosferycznych oraz ewapotranspiracja, przy czym intensywność ich oddziaływania jest uwarunkowana charakterem środowiska hydrogeochemicznego strefy aeracji (J.J. Małecki,

Tabela 3.9

Skład chemiczny opadów atmosferycznych na stacji Warszawa Okęcie (2001 r.)

Parametr	Jednostka	Wartość minimalna	Wartość średnia	Wartość maksymalna	Odchylenie standardowe	Wskaźnik zmienności
PEW	$\mu\text{S/cm}$	20,4	35,70	62,80	13,74	0,38
Cl^-	mg/dm^3	0,58	1,54	3,50	0,96	0,63
SO_4^{2-}	mg/dm^3	2,03	5,43	10,33	2,94	0,54
Na^+	mg/dm^3	0,37	1,17	2,80	0,77	0,66
K^+	mg/dm^3	0,21	0,59	1,66	0,47	0,80
Ca^{2+}	mg/dm^3	0,70	1,95	5,15	1,16	0,60
Mg^{2+}	mg/dm^3	0,15	0,29	0,55	0,13	0,46
Suma skł. rozpuszcz.	mg/dm^3	5	10,97	20,95	5,13	0,47

1998). Przestrzenna i czasowa analiza zmienności parametrów fizykochemicznych wód w systemie hydrogeologicznym wymaga zatem uwzględnienia składu chemicznego wód zasilających ten system. Skład chemiczny wód opadowych badano na podstawie danych archiwalnych uzyskanych ze stacji monitoringowej Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej Warszawa Okęcie (R. Twardowski, 2002). Odczyn wód opadowych mierzony na tej stacji zmieniał się w zakresie pH 4,64–6,69, przyjmując zwykle wartości z przedziału 5,0–6,0. Badanie rozkładu empirycznego przewodności elektrolitycznej właściwej oraz stężeń makroskładników w wodach opadowych przedstawiono w tabeli 3.9. Wartości analizowanych parametrów charakteryzują się dużą zmiennością. Znajduje to wyraz w uzyskanych wartościach wskaźnika zmienności, liczonych jako stosunek odchylenia standardowego do wartości średniej (od 0,38 dla PEW do 0,80 dla stężeń jonu K^+). Wyższe wartości stężeń makroskładników występują zwykle w półroczu zimowym i są związane ze wzmożoną w tym okresie emisją zanieczyszczeń do atmosfery. Poza infiltracją wód opadowych, system wodonośny jest zasilany także dopływem podziemnym oraz poprzez infiltrację wód powierzchniowych. Kontrola zmienności parametrów fizykochemicznych tych wód była możliwa dzięki wykonanym analizom chemicznym wód powierzchniowych występujących w otoczeniu poligonu oraz wód podziemnych z piezometrów zlokalizowanych przy granicy obszaru badań.

3.4.3.3. Wody podziemne

Dane hydrogeochemiczne uzyskane na drodze laboratoryjnych oznaczeń składu chemicznego wód oraz pomiarów wykonanych w terenie dostarczyły materiałów do analizy zmienności parametrów fizykochemicznych w czasie i przestrzeni (tab. 3.10). Przeprowadzona analiza zmienności pozwoliła na wyznaczenie lokalnego tła oraz anomalii hydrogeochemicznych. Do wyznaczenia tła zastosowano metodę graficzną, która, w odróżnieniu od metod analitycznych, nie wymaga jednorodności rozkładu badanej cechy oraz pozwala na interpretację tła dla elementów

Tabela 3.10
Wyniki oznaczeń wybranych parametrów fizykochemicznych wód (24 maja 2004 r.)

Numer punktu	Temp. [°C]	pH	Na ⁺ [mg/dm ³]	K ⁺ [mg/dm ³]	Ca ²⁺ [mg/dm ³]	Mg ²⁺ [mg/dm ³]	Cl ⁻ [mg/dm ³]	SO ₄ ²⁻ [mg/dm ³]	HCO ₃ ⁻ [mg/dm ³]	NO ₃ ⁻ [mg/dm ³]	Fe [mg/dm ³]	Mn [mg/dm ³]	SiO ₂ [mg/dm ³]	Al [μg/dm ³]
1	9,2	6,70	28,3	6,5	60,8	6,1	61,86	75	120,23	1,33	5,65	0,143	3,5	20
2	9,4	7,11	89,8	62,1	29,6	49,1	113,79	75	617,01	2,22	3,28	0,678	4,5	12
3	8,5	6,95	5,7	3,4	53,0	6,2	18,26	110	55,84	4,43	4,56	0,139	4,5	448
4	8,4	5,81	24,5	11,9	52,1	10,6	61,50	110	13,43	68,22	<0,01	<0,001	6,0	22
5	7,8	7,01	44,1	14,8	78,3	22,5	79,41	180	172,41	1,33	8,30	0,689	6,5	2
6	9,3	7,58	558,1	212,9	73,4	47,4	880,75	52	1308,79	0,44	13,00	0,985	8,5	117
7	8,0	7,33	81,2	17,5	110,0	11,6	65,40	130	291,93	2,22	39,90	1,056	6,5	33
9	7,9	7,47	23,7	3,5	114,1	10,8	49,27	150	225,50	6,20	0,76	0,264	5,5	31
10	8,7	7,37	16,4	1,4	191,8	12,4	43,78	315	279,82	0,88	18,90	1,766	3,0	414
11	8,6	7,30	274,1	91,5	128,9	45,8	500,19	145	832,44	1,33	19,20	2,276	6,0	36
12	9,8	7,27	377,8	66,5	192,7	56,1	670,18	75	1154,68	1,33	28,20	5,032	6,5	28
13	8,8	7,25	41,1	1,6	145,3	9,0	81,18	163	304,23	0,44	13,40	2,850	8,0	6
14	8,8	7,33	32,6	2,6	111,2	7,7	61,50	110	256,02	2,66	0,06	<0,001	5,5	16
16	9,5	7,27	23,9	1,7	156,2	8,9	78,34	175	273,10	2,66	11,20	1,275	6,0	3
17	8,4	7,38	23,4	1,4	116,7	9,6	54,06	140	240,15	3,54	1,80	0,348	4,5	24
18	8,5	6,76	27,3	9,4	101,6	14,9	47,68	200	153,80	1,77	16,20	1,481	6,0	3
19	8,8	7,22	174,1	36,6	204,4	31,3	368,15	280	792,78	<0,01	42,60	3,490	6,5	44
20	8,6	7,31	22,4	2,5	144,6	10,5	45,02	235	234,96	<0,01	8,20	2,003	4,0	3
21	8,8	7,27	263,8	60,7	135,0	41,6	434,44	165	790,34	2,22	23,20	1,362	8,5	24
22	9,2	7,59	245,4	97,9	59,3	30,2	381,09	100	679,57	0,89	13,20	1,113	5,5	24
23	10,5	7,39	178,4	76,7	40,9	21,5	263,75	88	527,60	1,33	2,54	1,434	5,5	9
24	10,5	7,27	187,7	62,0	75,0	27,6	322,77	88	552,93	0,89	6,70	2,669	6,0	1835
GP11/14	11,0	-	227,0	89,2	63,6	36,1	361,77	100	649,97	<0,01	41,80	2,147	6,0	758
GP12/6	12,2	-	92,9	35,6	84,8	41,0	161,12	113	411,65	0,89	8,70	1,265	4,5	1573
GP12/9	10,8	-	113,3	25,2	102,2	31,5	166,08	100	451,32	0,89	10,40	0,593	5,5	1312
GP12/12	11,0	-	109,0	14,2	112,6	20,3	162,18	88	441,86	1,33	5,02	0,348	4,0	653
GP12/14	11,5	-	42,8	6,6	104,6	10,3	82,60	88	238,32	7,09	24,40	0,823	3,3	1745
GP24/9	13,5	7,38	204,5	59,4	71,1	30,7	313,20	88	588,94	1,33	2,70	1,440	5,5	1235
GP24/12	13,5	7,23	267,9	64,9	112,0	49,2	423,63	75	721,68	1,33	67,70	1,832	6,0	3368
GP24/14	13,6	7,11	323,1	81,7	116,4	52,5	588,47	100	814,14	0,89	61,10	2,354	8,0	3352

o rozkładach jednowierzchołkowych, wielowierzchołkowych i skośnych (A. Macioszczyk, D. Dobrzyński, 2002).

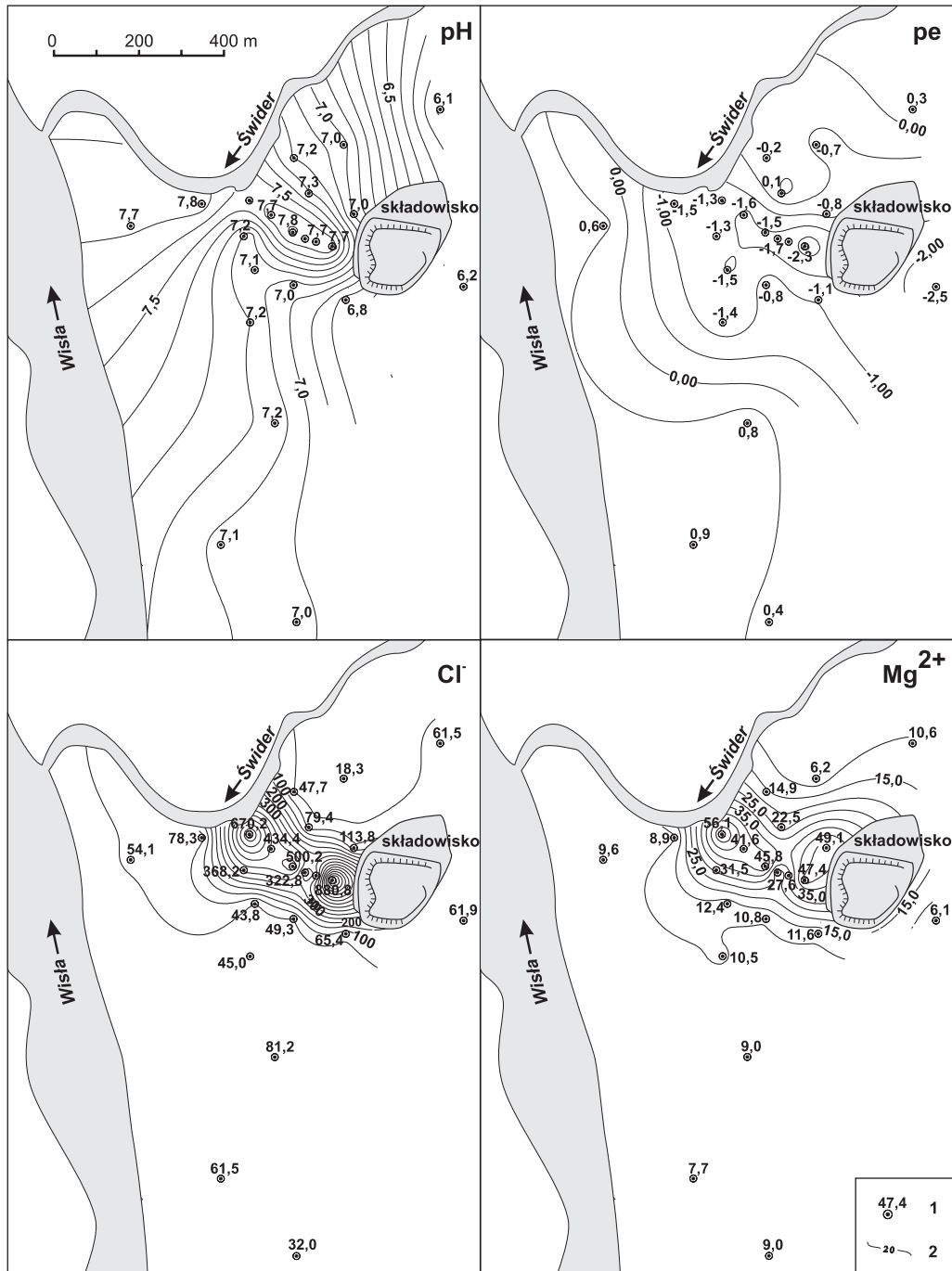
Poza wyznaczeniem wartości tła hydrogeochemicznego (tab. 3.11) przeprowadzono także analizę przestrzennej zmienności wybranych cech. W tym celu wykonano mapy rozkładu wybranych parametrów fizykochemicznych wód podziemnych strefy przypowierzchniowej (ryc. 3.23). Mapy te nie są wiernym odwzorowaniem rzeczywistego rozkładu analizowanej cechy, a jedynie jego przybliżeniem. Wynika to z dyskretnej znajomości rozkładu danej cechy i nierównomiernego rozkładu punktów przyjętych do interpolacji. Dotyczy to zwłaszcza strefy przykrawędziowej składowiska, gdzie nie dysponowano danymi dla punktów zlokalizowanych poniżej strefy składowania odpadów. Niemniej na podstawie wykonanych map była możliwa analiza głównych kierunków rozkładu analizowanej cechy oraz ocena genezy zarejestrowanych anomalii hydrogeochemicznych.

Tabela 3.11

Zakresy lokalnego tła hydrogeochemicznego dla wybranych parametrów

Parametr	Jednostka	Zakres tła	Strefa oddziaływania składowiska		
			minimum	średnia	maksimum
pH		6,5 – 7,9	6,3	7,1	8,2
HCO ₃ ⁻	mg/dm ³	150 – 400	52,2	580,3	1308,8
SO ₄ ²⁻	mg/dm ³	30 – 200	0,0	87,0	212,5
Cl ⁻	mg/dm ³	10 – 70	21,4	280,4	880,8
Ca ²⁺	mg/dm ³	50 – 200	9,4	70,5	192,7
Mg ²⁺	mg/dm ³	2 – 16	4,0	28,2	82,0
Na ⁺	mg/dm ³	10 – 50	15,2	183,9	558,1
K ⁺	mg/dm ³	0,5 – 8,0	5,2	64,8	212,9
Fe ²⁺	mg/dm ³	6 – 18	0,8	13,0	67,7
Mn ²⁺	mg/dm ³	0,25 – 2,00	0,0	1,6	5,9
SiO ₂	mg/dm ³	1,0 – 35,0	3,7	14,0	32,0

Odczyn badanych wód podziemnych zmienia się w zakresie od słabo kwaśnego do słabo zasadowego, przy czym zaobserwowano wyraźny pasowy wzrost wartości pH na kierunku przepływu wód podziemnych. Ta wyraźna zmiana odczynu, obserwowana na obszarze tarasu zalewowego, wiąże się z obecnością węglanu wapnia w utworach facji powodziowej. Zmianę odczynu na silniej zasadowy obserwowano także w strefie oddziaływania na wody podziemne składowiska odpadów komunalnych. Na rycinie 3.23 wyraźnie widoczne jest nakładanie się efektu oddziaływania składowiska na naturalny rozkład wartości pH. Podobny efekt zaobserwowano także w przypadku potencjału redox. W strefie oddziaływania składowiska wody podziemne mają wyraźnie obniżony potencjał w stosunku do tła. Na rycinie 3.23 do zilustrowania warunków utleniająco-redukcyjnych posłużono się parametrem pe:



Ryc. 3.23. Przestrzenny rozkład wartości wybranych parametrów fizykochemicznych wód podziemnych (II kwartał 2004 r.)

1 – piezometry wraz z wartością parametru, 2 – izolinie stężeń lub stałych wartości parametru

$$pe = \frac{F}{2,303R_G T_w} Eh \quad [3.8]$$

gdzie:

- F – stała Faradaya,
- R_G – stała gazowa,
- T_w – temperatura wody [°K],
- Eh – potencjał utleniająco-redukcyjny [V].

Rozkład stężeń jonów SO_4^{2-} charakteryzuje się szerokim zakresem tła (30–200 mg/dm³). Również stężenia SO_4^{2-} w wodach podziemnych ze strefy oddziaływania składowiska mieszczą się zwykle w tym zakresie.

Obserwowane stężenia jonów chlorkowych mieszczą się najczęściej w wąskim przedziale stężeń (10–70 mg/dm³). Jednak w strumieniu wody podziemnej wokół składowiska odpadów stwierdzono silną anomalię dodatnią (maksymalne zarejestrowane stężenie osiągnęło wartość 880,8 mg Cl⁻/dm³), co świadczy o intensywnym ługowaniu zanieczyszczeń ze składowiska (ryc. 3.23).

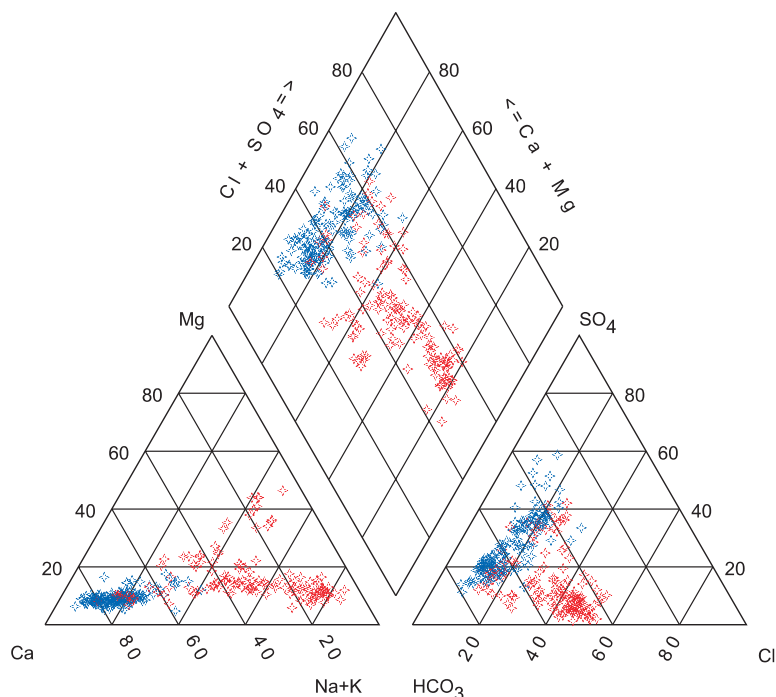
W strumieniu wody podziemnej poniżej składowiska stwierdzono występowanie znacznych ilości jonu HCO_3^- (do 1309,09 mg/dm³). Notowane średnie stężenia jonu wodorowęglanowego są w obrębie plamy zanieczyszczeń ponad dwukrotnie wyższe od wartości średniej dla tła. Wzrost stężeń jonu HCO_3^- w otoczeniu składowiska jest związany z przenikaniem zanieczyszczeń, a także z dużą zawartością substancji organicznej w odciekach. Mineralizacja związków organicznych prowadzi do wzrostu stężeń dwutlenku węgla, w tym także formy HCO_3^- .

Podobnie jak w przypadku jonów chlorkowych, silną anomalię dodatnią wokół składowiska stwierdzono dla jonów: magnezowego (maks. 81,9 mg/dm³), sodowego (maks. 558,1 mg/dm³) i potasowego (maks. 212,9 mg/dm³). Metale te wraz z jonami Cl⁻ i HCO_3^- stanowią główną masę substancji rozpuszczonych w odciekach ze składowiska odpadów.

Analizie poddano także zmienność typu hydrogeochemicznego badanych wód. Poza strefą oddziaływania składowiska odpadów występują wody słodkie typu HCO_3-Ca lub HCO_3-SO_4-Ca . Wokół składowiska zaobserwowano przekształcenie typu hydrochemicznego wyrażające się wyraźnym wzrostem udziału jonów Mg^{2+} , Na^+ oraz K^+ kosztem jonu Ca^{2+} w obrębie kationów oraz jonów Cl⁻ i SO_4^{2-} kosztem jonu HCO_3^- w obrębie anionów (ryc. 3.24). W efekcie wody podziemne występujące w strefie oddziaływania reprezentują najczęściej typ $HCO_3-Cl-Na-Ca$ oraz $HCO_3-Cl-Na-Mg-Ca$.

Konsekwencją przekształcenia składu jonowego wód, wyrażającego się zmianą stosunku aktywności poszczególnych kationów w odniesieniu do stanu naturalnego, jest modyfikacja składu kompleksu wymiennego. Oznacza to, że jony Mg^{2+} , Na^+ i K^+ są podstawiane w kompleksie w miejsce jonu Ca^{2+} , co znajduje potwierdzenie w empirycznych oznaczeniach składu kompleksu wymiennego (patrz rozdz. 3.4.5). Przebieg wymiany jonowej uwzględniono przy opracowywaniu metodyki laboratoryjnych oznaczeń parametrów sorpcyjnych skał wykonywanych metodami statyczną oraz dynamiczną.

Badano także rozkład stężeń wybranych metali ciężkich – Cu, Cd, Zn, Pb, Ni i Co – w wodach podziemnych. Wyniki oznaczeń Cd, Pb i Co we wszystkich analizowanych próbkach mieściły się poniżej granicy oznaczalności (<0,001 mg/dm³). Natomiast maksymalne stężenia zarejestrowane dla Zn, Cu i Ni wyniosły odpowiednio 2,631, 0,309 i 0,225 mg/dm³. Analiza przestrzennego rozkładu stężeń tych składników w obrębie plamy zanieczyszczeń wskazuje na wyraźną strefo-



Ryc. 3.24. Skład jonowy płytkich wód podziemnych na obszarze poligonu Otwock w okresie badawczym 2004–2005

Kolor niebieski – piezometry poza strefą oddziaływania składowiska, kolor czerwony – piezometry w strefie oddziaływania składowiska

wość w profilu głębokościowym. W strefie przypowierzchniowej stężenia Zn, Cu i Ni nie przekraczają tysięcznych części miligrama lub nie przekraczają granicy oznaczalności i rosną wyraźnie wraz z głębokością.

Poza metalami ciężkimi w wodach badanego poligonu oznaczono również wskaźniki organiczne: ilość rozpuszczonego węgla organicznego (DOC), chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT_{Cr}) i biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT_5).

Stężenia substancji organicznych w wodach podziemnych stref oddziaływania składowisk komunalnych podlegają znacznym wahaniom. Zjawisko to jest warunkowane między innymi sezonową zmiennością warunków termicznych i związanymi z tym przemianami mikrobiologicznymi oraz okresami wzmożonej i ograniczonej infiltracji wód. W przypadku analizowanego poligonu badawczego bardzo istotnym elementem było również oddziaływanie wód powierzchniowych na dynamikę wód podziemnych. Czynniki te prowadziły do powstania wokół składowiska stref o zróżnicowanych warunkach hydrochemicznych.

Badaniu poddano próbki wód podziemnych pochodzące ze strefy oddziaływania składowiska oraz próbki reprezentujące tło hydrogeochemiczne badanej warstwy (tab. 3.12). W strefie aktywnego oddziaływania składowiska na wody podziemne wartości wskaźników organicznych były nawet o dwa rzędy wielkości wyższe od zakresu tła. Podwyższone wartości stosunku biochemicznego zapotrzebowania na tlen do chemicznego zapotrzebowania na tlen $\text{BZT}_5/\text{CHZT}_{\text{Cr}}$ wskazy-

T a b e l a 3.12

**Wartości wskaźników organicznych w wodach podziemnych w otoczeniu
składowiska odpadów komunalnych w Otwocku (maj 2004 r.)**

Wskaźnik	Jednostka	Tłó	Strefa od- działywania składowiska
DOC	mg C _{org} /dm ³	0,7 – 2,2	1,3 – 146,0
ChZT _{Cr}	mg O ₂ /dm ³	2,1 – 7,6	4,6 – 156,0
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	0,2 – 2,9	1,4 – 178,0
BZT ₅ /ChZT _{Cr}	–	0,09 – 0,38	0,20 – 1,21

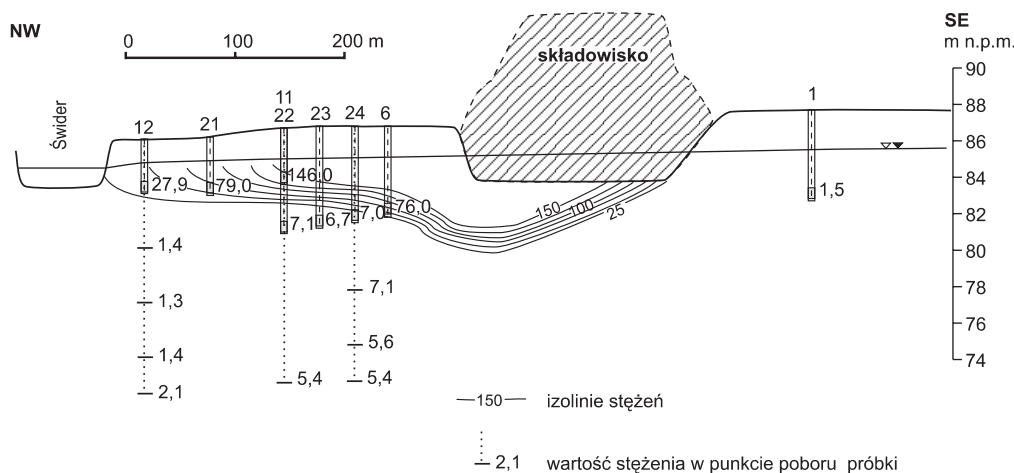
wały ponadto na wyraźny związek rozpuszczonego węgla organicznego z zanieczyszczeniami (M.J. Baedecker, W. Back, 1979).

Oceniając intensywność biodegradacji zanieczyszczeń organicznych w wodach podziemnych oraz zasięg stref hydrochemicznych wokół składowiska, wykorzystano wyniki jednoczesnego opróbowania w maju 2004 r. Badania te wykonano w okresie niżówkowym, kiedy przepływ wód podziemnych dążył do stanu ustalonego. Przyjmując założenie o stałym natężeniu dopływu zanieczyszczeń do warstwy wodonośnej oraz przyjmując tłokowy schemat ich przemieszczania w strumieniu filtracyjnym, określono przybliżony czas biodegradacji zanieczyszczeń organicznych.

W obrębie chmury zanieczyszczeń w opróbowaniu z maja 2004 r. – na odcinku pomiędzy piezometrami 11 i 21 zanotowano 20% redukcji ChZT_{Cr}, pomiędzy piezometrami 21 i 12 – 49% redukcji, a na całym odcinku od piezometrów 11 do 12 spadek wartości ChZT_{Cr} wyniósł 59%. Ponieważ uzyskany z modelu hydrodynamicznego czas przepływu wód pomiędzy skrajnymi piezometrami wyniósł 325 dni, okres połowicznego rozpadu zanieczyszczeń organicznych $t_{0,5}$ oszacowano na podstawie tego wskaźnika na 270 dni. Odpowiednio wartości spadku BZT₅ na poszczególnych odcinkach wyniosły: piezometry 11–21 – 43% redukcji, 21–12 – 64% redukcji i 11–12 – 79% redukcji. Pozwala to na oszacowanie średniego czasu $t_{0,5}$ mineralizacji rozpuszczonej materii organicznej na 206 dni. Analogiczną zależność zaobserwowano także w stosunku do DOC. Na kierunku przepływu pomiędzy tymi samymi piezometrami stwierdzono stały spadek zawartości rozpuszczonego węgla organicznego, odpowiednio 46, 65 i 81% redukcji (z 146 do 79 mg/dm³). Odpowiada to czasowi połowicznego rozpadu $t_{0,5}$ rzędu 200 dni.

Analiza rozkładu wartości wskaźników organicznych w profilu głębokościowym wykazała, że zanieczyszczenia organiczne koncentrują się w strefie przypowierzchniowej. Już na głębokości około 6 m p.p.t. stężenia DOC są nawet o dwa rzędy wielkości niższe niż w strefie przypowierzchniowej, a na głębokości 9 m p.p.t. przyjmują wartości zbliżone do zakresu tła (ryc. 3.25). Obserwowany przestrzenny rozkład wartości wskaźników organicznych w profilu głębokościowym jest odwrotny do obserwowanego rozkładu stężeń metali ciężkich (Zn, Cu i Ni).

Substancja organiczna jest zaliczana obok tlenu do grona głównych czynników potencjałotwórczych, decydujących o wielkości Eh wód podziemnych (S. Witczak, A. Adamczyk, 1995). Zanieczyszczenia organiczne przenikające do wód podziemnych z odcieków składowiska powodują zdecydowane obniżenie wartości potencjału redox. Znajduje to potwierdzenie w relacji między wartością potencjału a stężeniem substancji organicznej (ryc. 3.26A). Wartość potencjału analizowano także w odniesieniu do stosunku biochemicznego zapotrzebowania na tlen do che-



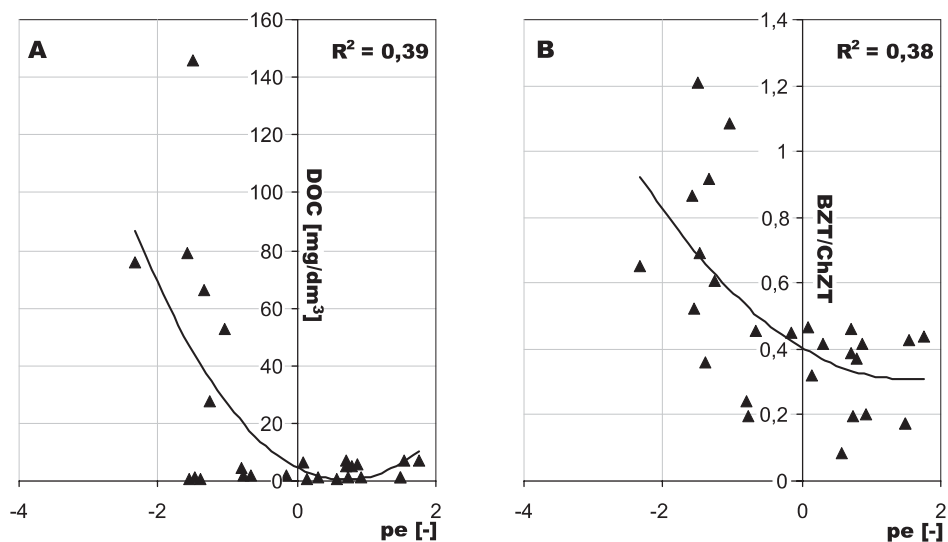
Ryc. 3.25. Przemianowy rozkład stężeń DOC [mg C_{org}/dm³] na podstawie próbek pobranych z różnych głębokości (maj 2004 r.)

micznego zapotrzebowania na tlen BZT₅/ChZT_{Cr}. Wysokie wartości stosunku BZT₅/ChZT_{Cr} są wskaźnikami obecności zanieczyszczeń organicznych i odpowiadają w badanych wodach niskim wartościom potencjału redox (ryc. 3.26B). Dotyczy to zwłaszcza strefy przypowierzchniowej, gdzie obserwowane są najwyższe stężenia zanieczyszczeń organicznych.

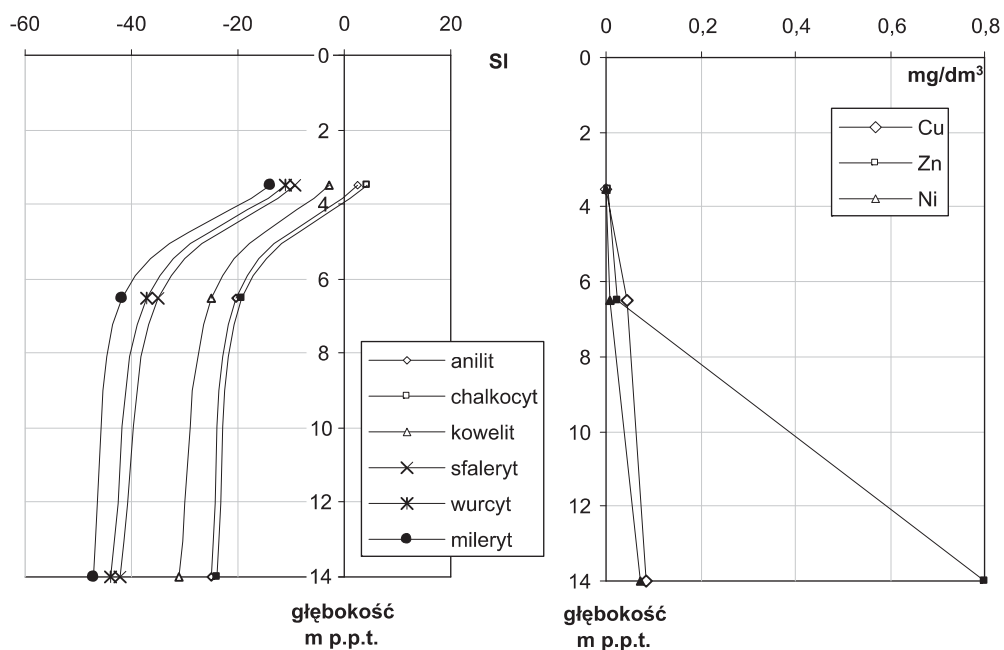
Metale ciężkie w środowisku redukcyjnym wykazują właściwości sulfofilne, przez co ich migracja w wodach podziemnych o niskim potencjale redox jest wyraźnie ograniczona (A. Polański, K. Smulikowski, 1969). Przy niskich wartościach Eh metale wytrącają się z roztworu w postaci siarczków. Zatem obecność zanieczyszczeń organicznych stanowi istotny czynnik warunkujący zdolności migracyjne metali ciężkich. Tezę tę potwierdzają przeprowadzone badania modelowe. Celem obliczeń wykonanych w programie PHREEQC było określenie stanu nasycenia roztworów pobranych z różnych stref głębokościowych względem siarczków Zn, Cu i Ni. Na rycinie 3.27 przedstawiono uzyskane wartości wskaźników nasycenia SI dla minerałów z grupy siarczków w zestawieniu z wartościami stężeń metali obserwowanych w badanych wodach na różnej głębokości.

Wskaźniki nasycenia określone względem siarczków analizowanych metali charakteryzują się podobną zmiennością w profilu głębokościowym. W strefie przypowierzchniowej, gdzie wysokie stężenia zanieczyszczeń organicznych prowadzą do obniżenia wartości Eh, wskaźniki nasycenia względem siarczków są najbliższe stanowi równowagi. W strefie tej może zatem dochodzić do wytrącania metali ciężkich, a w konsekwencji do ograniczenia ich migracji. Tłumaczy to niskie stężenia Zn, Cu i Ni oznaczane w tej strefie.

Wraz z głębokością stężenie zanieczyszczeń organicznych w odcieku szybko maleje, osiągając już na głębokości 9 m wartości zbliżone do zakresu tła. W konsekwencji wody podziemne na tej głębokości charakteryzują się wyższymi wartościami potencjału redox oraz wzrostem stężeń Zn, Cu i Ni. Wyniki obliczeń modelowych wskazują, że w tych warunkach wody są wyraźnie niedosycone względem siarczków metali ciężkich. Ujemne wartości SI wskazują na małe prawdopodobieństwo wytrącania siarczków. Jest to zatem strefa uprzywilejowana dla migracji metali ciężkich. Potwierdzają to podwyższone stężenia cynku, miedzi i niklu w próbkach wody pobranych z omawianego przedziału głębokości.



Ryc. 3.26. Wpływ zanieczyszczeń organicznych na wartość potencjału redox



Ryc. 3.27. Wartości wskaźników nasycenia roztworu względem siarczków miedzi, cynku i niklu uzyskane na podstawie obliczeń modelowych dla różnych przedziałów głębokościowych

Reasumując, należy stwierdzić, że zanieczyszczenia organiczne przenikające do wód podziemnych ze składowiska odpadów komunalnych prowadzą do obniżenia potencjału redox środowiska, a w konsekwencji do ograniczenia zdolności migracyjnych metali ciężkich. Wartości wskaźnika $BZT_s/ChZT_{Cr}$ maleją wraz z odległością od składowiska, przesuując się w stronę fazy metanogenicznej, a w badanych wodach mamy do czynienia z zanieczyszczeniami łatwo rozkładalnymi, podatnymi na biochemiczny rozkład.

3.4.3.4. Formy specjacyjne składników wód podziemnych

W wykonywanych analizach chemicznych wody zwykle określane jest jedynie stężenie najczęściej występującej formy badanego pierwiastka lub jonu, gdyż bezpośrednie oznaczenie stężeń poszczególnych form (specjacji) występujących w wodzie jest skomplikowane analitycznie. Dopiero na podstawie wyników analizy chemicznej oraz pomiarów fizyczno-chemicznych możliwe jest obliczenie stężeń (aktywności) poszczególnych specjacji przy wykorzystaniu modelowania geochemicznego.

Modelowanie geochemiczne, wykorzystując prawa chemii i termodynamiki do opisu składu chemicznego wód podziemnych, pozwala między innymi na uzyskanie ilościowego opisu rozkładu pierwiastków pomiędzy ich możliwe formy występowania w roztworze wodnym. Model specjacyjny jest matematycznym rozwiązaniem układu równań opisujących rzeczywisty, trójfazowy ośrodek skalny. Efektem obliczeń specjacyjnych jest dystrybucja całkowitej zawartości danego pierwiastka pomiędzy jego formy możliwe do występowania w roztworze wodnym. Teoretyczne podstawy obliczeń są zawarte w instrukcji do programu (D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo, 1999). Wyniki obliczeń zależą od wykorzystanej, dołączonej do programu bazy danych termodynamicznych. Specyfiką modelu specjacyjnego jest brak odniesienia do zmienności czasowej i przestrzennej procesów powodujących dystrybucję całkowitej zawartości danego pierwiastka pomiędzy jego możliwe formy (specjacyjne).

Modelowanie specjacyjne wykonano przy użyciu programu PHREEQCI ver. 2.8 z wykorzystaniem bazy danych *wateq4f*. W załączonych do programu bazach danych termodynamicznych jedynie w *wateq4f.dat* i *lml.dat* podano dane źródłowe, z których zostały zaczerpnięte dane termodynamiczne, co pozwala na sprawdzenie ich wiarygodności. Dodatkowo w bazie danych *wateq4f* występuje większa niż w bazie *phreeqc* ilość faz amorficznych, przejściowych oraz wtórnych minerałów mogących teoretycznie występować w badanym środowisku.

Określenie form występowania miało szczególne znaczenie w stosunku do głównych składników zanieczyszczających badane wody, gdyż rzutowało bezpośrednio na możliwość migracji tych składników. Zatem prace modelowe dotyczyły zwłaszcza form występowania magnezu, sodu i potasu. Z przeprowadzonych obliczeń modelowych wynika, że magnez występuje w badanych wodach głównie w formie jonu Mg^{2+} . W wodach niezanieczyszczonych liczba moli jonu Mg^{2+} stanowi zwykle ponad 95% moli wszystkich specjacji magnezu, natomiast w wodach zanieczyszczonych (w strefie oddziaływania składowiska odpadów) jest to zwykle około 90% wszystkich form. Ma to istotne znaczenie, ponieważ specjacja Mg^{2+} jest najsilniej sorbowana. Poza formą Mg^{2+} obliczenia modelowe wskazują na występowanie w badanych wodach obojętnych cząstek siarczanu magnezu ($MgSO_4^0$), cząstek wodorowęglanu magnezu ($MgHCO_3^+$) oraz podrzędnie obojętnych cząstek węglanu magnezu ($MgCO_3^0$) i cząstek wodorotlenku magnezu ($MgOH^+$). Wśród specjacji sodu zaznacza się zdecydowana dominacja jonu Na^+ , którego udział

w stosunku do wszystkich form sodu przekracza wartość 99% zarówno w wodach zanieczyszczonych, jak i niezanieczyszczonych. Ponadto w badanych wodach występują niewielkie ilości sodu w formie obojętnych cząstek wodorowęglanu sodu (NaHCO_3^0), cząstek siarczanu sodu (NaSO_4^-) i węglanu sodu (NaCO_3^-) oraz obojętnych cząstek wodorotlenku sodu (NaOH^0). Podobnie jak w przypadku sodu, także wśród specjacji potasu zdecydowanie dominuje forma K^+ (ponad 99%). Podrzednie występują tu także formy KSO_4^- i KOH^0 .

3.4.4. Gęstość objętościowa skał

Gęstość objętościowa skały wyraża stosunek suchej masy próbki skalnej m_S do jej objętości V_S :

$$\rho_d = \frac{m_S}{V_S} \quad [3.9]$$

Wyznaczenie ρ_d jest niezbędne do opisu wpływu procesów sorpcyjnych na migrację zanieczyszczeń w warstwie wodonośnej. Wyniki oznaczeń gęstości objętościowej posłużyły jako dane wejściowe do modeli numerycznych, a także były pomocne przy zagęszczaniu próbek skał w badaniach kolumnowych. Oznaczenia wykonano dla 20 próbek reprezentujących holocenijskie utwory aluwialne. Próbkę o nienaruszonej strukturze pobierano metodą pierścienia tnącego. Wszystkie oznaczenia wykonywano dla skał sypkich (piaski średnio- i drobnoziarniste) według metodyki podanej przez E. Myślińską (1992). W pierwszej kolejności ważono pusty cylinder tnący. Następnie dokonywano poboru próbek poprzez wciśnięcie cylindra w odsłoniętą powierzchnię skały, co wiązało się z koniecznością wykonania wkopów do głębokości poboru. Po wypełnieniu pierścienia oczyszczano jego zewnętrzne ściany i wyrównywano próbkę do krawędzi. Następnie próbki suszono w temperaturze 105°C i ważono na wadze elektronicznej o dokładności 0,001 g. Wyniki oznaczeń zestawiono w tabeli 3.13.

Średnia gęstość objętościowa szkieletu skalnego obliczona dla populacji 17 wyników uzyskanych dla piasków rzecznych wyniosła $1,80 \text{ g/cm}^3$, przy odchyleniu standardowym równym $0,06 \text{ g/cm}^3$. Niska wartość odchylenia standardowego wskazuje na niewielkie rozproszenie otrzymanej populacji wyników, co znajduje potwierdzenie w małej wartości współczynnika zmienności (3,33 %). Estymacja wartości oczekiwanej w populacji generalnej przy zastosowaniu statystyki t-Studenta pozwoliła na wyznaczenie dolnej i górnej granicy 95% przedziału ufności jako $1,77\text{--}1,83 \text{ g/cm}^3$.

Otrzymane wartości gęstości objętościowej są typowe dla badanych typów litologicznych skał. Średnie wartości gęstości objętościowej posłużyły jako dane wejściowe do numerycznego modelu transportu masy, a przeprowadzona estymacja wartości oczekiwanej została wykorzystana w trakcie procedury kalibracji modelu.

T a b e l a 3.13

Wyniki oznaczeń gęstości objętościowej szkieletu skalnego

Nr próbki*	Nazwa skały	Gęstość objętościowa [g/cm ³]
1	piasek średnioziarnisty	1,81
2	piasek średnioziarnisty	1,77
5	piasek średnioziarnisty	1,83
6	piasek średnioziarnisty	1,78
9	piasek drobnoziarnisty	1,68
11	piasek średnioziarnisty	1,84
12	piasek średnioziarnisty	1,79
15	piasek drobnoziarnisty	1,89
18	piasek średnioziarnisty	1,85
21	piasek średnioziarnisty	1,67
21a	piasek średnioziarnisty	1,86
11/50	piasek gliniasty	2,17
11/120	piasek gliniasty	2,05
11/150	piasek średnioziarnisty	1,79
11/180	piasek średnioziarnisty	1,83
10	piasek gliniasty	2,11
wk1	piasek średnioziarnisty	1,76
wk2	piasek średnioziarnisty	1,85
16	piasek średnioziarnisty	1,79
20	piasek średnioziarnisty	1,83

* numery próbek odpowiadają punktom poboru zgodnie z ryc. 3.2.

3.4.5. Pojemność wymiany kationowej i skład kompleksu wymiennego

3.4.5.1. Badania laboratoryjne

Do oznaczenia pojemności kationów wymiennych pobrano 20 próbek skał z poligonu badawczego Otwock. Próbki o naruszonej strukturze pobierano przy wysokich stanach wód podziemnych, wykonując odwierty sondą ręczną do głębokości poniżej zwierciadła wód podziemnych. W celach porównawczych do poboru próbek wytypowano punkty znajdujące się w bezpośrednim sąsiedztwie piezometrów wykonanych w strefie oddziaływania składowiska odpadów komunalnych oraz poza tą strefą. Oznaczenia kationów wymiennych oraz pojemności wymiany kationowej (PWK) wykonano metodą Mehlicha z modyfikacjami W.Z. Kociałkowskiego i in. (1984) (patrz rozdział 2.2.2).

T a b e l a 3.14

Wyniki oznaczeń składu kompleksu wymiennego i pojemności kationów wymiennych

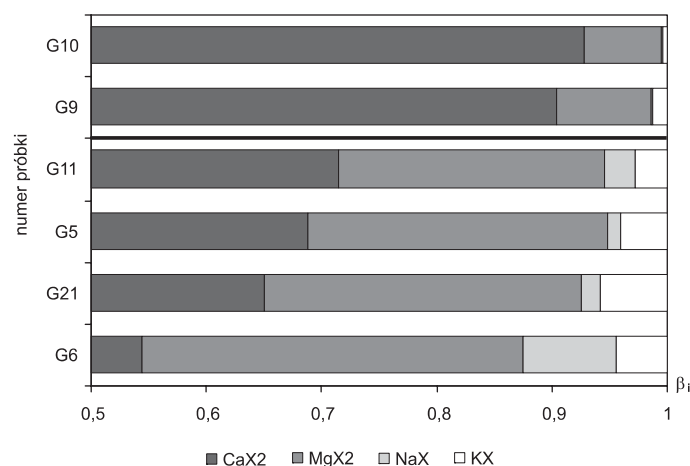
Nr próbki*	Nazwa skały**	Ca-ex	Mg-ex	K-ex	Na-ex	H _w	PWK H _w + s.z.	PWK– Ba
		[cmol+/kg]						
1	ps	0,75	0,101	0,005	0,025	0,101	0,981	0,848
2	ps	0,305	0,303	0,011	0,033	0,011	0,663	0,590
5	ps	0,309	0,117	0,005	0,018	0,088	0,537	0,509
6	ps	0,274	0,166	0,041	0,022	0,095	0,598	0,565
9	ps	1,205	0,108	0,003	0,016	0,052	1,384	1,134
10	ps	5,661	0,411	0,007	0,024	0,171	6,274	5,894
11	ps	0,411	0,133	0,015	0,016	0,002	0,577	0,544
12	ps	0,473	0,091	0,005	0,034	0,054	0,658	0,513
15	pd	1,470	0,206	0,013	0,033	0,154	1,875	1,932
16	ps	0,448	0,073	0,008	0,015	0,077	0,606	0,537
17	ps	0,851	0,081	0,005	0,015	0,076	1,013	1,007
18	ps	0,505	0,105	0,028	0,007	0,063	0,708	0,592
19	ps	0,721	0,387	0,013	0,044	0,110	1,231	1,216
20	ps	0,984	0,171	0,007	0,022	0,159	1,321	1,314
21	ps	0,629	0,267	0,016	0,056	0,016	0,984	0,939
21a	ps	0,805	0,267	0,016	0,056	0,077	1,222	1,076
wk1	ps	0,532	0,101	0,011	0,010	0,075	0,719	0,705
wk2	ps	0,715	0,121	0,006	0,020	0,087	0,929	0,927
wk3	ps	0,509	0,081	0,004	0,013	0,085	0,679	0,574
wk4	ps	0,455	0,075	0,006	0,009	0,087	0,623	0,533

* numer próbki odpowiada punktowi poboru zgodnie z ryc. 3.2,

** ps – piasek średnioziarnisty, pd – piasek drobnoziarnisty,
s.z. – suma kationów wymiennych o charakterze zasadowym,
H_w – kwasowość hydrolityczna.

Pojemność kationów wymiennych badanych skał mieści się w granicach 0,537–6,274 cmol+/kg (tab. 3.14), przy czym ostatnia wartość wykracza poza przedział $\pm 3\sigma$ wokół wartości średniej. Nietypową dla całości oznaczeń wartość PWK uzyskaną dla próbek mułków jeziornych odrzucono; pozostałe wyniki oznaczeń mieszczą się w granicach 0,537–1,875 cmol+/kg, reprezentując holocenijskie piaski rzeczne. Średnia i odchylenie standardowe przyjęły wartości odpowiednio 0,911 i 0,359 cmol+/kg. Rozkład empiryczny badanej cechy ma charakter rozkładu bimodalnego. Wartości PWK grupują się wokół dwóch przedziałów: 0,6–0,8 cmol+/kg oraz 1,2–1,4 cmol+/kg. Spowodowane jest to zróżnicowanym udziałem w badanych skałach minerałów ilastych i substancji organicznej.

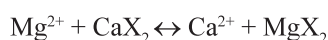
Pobór próbek skał zarówno ze strefy oddziaływania składowiska na wody podziemne, jak i spoza niej dał podstawę do oceny wpływu odcieków wysypiskowych na skład kompleksu wy-



Ryc. 3.28. Skład kompleksu wymiennego w strefie oddziaływania na wody podziemne składowiska odpadów komunalnych Otwock (dla porównania przedstawiono skład kompleksu określony dla próbek skał spoza tej strefy – słupki powyżej grubej linii)

Numery próbek odpowiadają punktom poboru zgodnie z ryc. 3.2

miennego. Na rycinie 3.28 przedstawiono zawartość kationów wymiennych w kompleksie sorpcyjnym za pomocą ich udziałów równoważnikowych. W warunkach zbliżonych do naturalnych w kompleksie wymiennym zaznacza się zdecydowaną dominację jonu wapniowego. Składnik ten jest również kationem dominującym w składzie chemicznym wód podziemnych omawianej strefy. Wskutek iniekcji zanieczyszczeń ze składowiska dochodzi do przekształcenia składu jonowego wód, a w konsekwencji także do przekształcenia składu kompleksu wymiennego. W wyniku wymiany kationowej jony wapnia podstawiane są na powierzchni sorpcyjnej głównie jonami magnezu, a podrzędnie także sodu i potasu. Stwierdzenie powyższej zależności miało kluczowe znaczenie przy projektowaniu dalszych oznaczeń parametrów sorpcyjnych skał wykonywanych metodami statyczną i dynamiczną. W obu metodach badań laboratoryjnych dążono do odwzorowania przebiegu wymiany jonowej typu:



Tego typu przebieg reakcji wymiany jonowej zdecydował również o wyborze jonu Mg^{2+} jako wskaźnika do dalszych modelowych badań migracji substancji rozpuszczonych w wodach podziemnych.

3.4.5.2. Obliczenia modelowe

Próbki skał do laboratoryjnych oznaczeń składu kompleksu wymiennego metodą Mehlicha pobrano ze strefy pełnego nasycenia w sąsiedztwie wybranych piezometrów. Pozwoliło to na pobór próbek wód podziemnych korespondujących z badanymi skałami. Wykonano oznaczenia parametrów fizykochemicznych wód, których wyniki posłużyły następnie do wykonania geochemicznych modeli składu kompleksu wymiennego, opartych na schemacie niejawnym. Celem mo-

delowania było określenie udziałów równoważnikowych poszczególnych jonów w kompleksie wymiennym. Obliczenia, przy założeniu równowagi między roztworem a kompleksem wymiennym, wykonano w pakiecie obliczeniowym PHREEQC-2 (D. Parkhurst, C.A.J. Appelo, 1999). Ponieważ próbki wód i skał zostały pobrane w tym samym czasie, możliwe było porównanie składu kompleksu wymiennego określonego empirycznie z wynikami obliczeń modelowych.

Przykład pliku *input* do geochemicznego modelu wymiany jonowej przedstawiono w tabeli 3.15. Program PHREEQC w pierwszej kolejności wykonuje obliczenia modelu specyjnego roztworu, co wymaga wprowadzenia parametrów fizykochemicznych wody podziemnej. Parametry te uzyskano na podstawie pomiarów wykonanych w terenie (temperatura, odczyn, potencjał utleniająco-redukcyjny) oraz laboratoryjnych oznaczeń składu chemicznego. Dane fizykochemiczne są wprowadzane do modelu w bloku oznaczonym słowem kluczowym SOLUTION. W tabeli wprowadzono przykładowe wartości parametrów fizykochemicznych uzyskanych dla próbki pobranej 24 maja 2004 r. z piezometru nr 5. Na ich podstawie oraz na podstawie stałych zapisanych w bazie danych program wykonuje obliczenia form występowania (specjacji) poszczególnych składników, wyznaczając dla każdej z form wartość stężenia i aktywności. Obliczenia wymagają rozwiązania układu równań przy zastosowaniu metody iteracyjnej. Uzyskane wartości aktywności poszczególnych jonów w roztworze wykorzystywane są następnie do obliczeń składu kompleksu wymiennego. Do obliczeń zastosowano schemat niejawny, oparty na założeniu początkowym o istnieniu stanu równowagi dla procesu wymiany jonowej. Zatem w przypadku obliczeń wykonywanych dla systemu wodonośnego założono istnienie tzw. chwilowych równo-

Tabela 3.15

Plik *input* do obliczeń składu kompleksu wymiennego w programie PHREEQC – schemat niejawny

TITLE Skład kompleksu wymiennego – schemat niejawny	
SOLUTION 1 piezometr nr 5 (24-05-2004)	
temp	7,8
pH	7,01
pe	0,14
redox	pe
units	mg/l
density	1
Na	44,1
K	14,8
Ca	71,2
Mg	22,5
Cl	79,41
S	180
Alkalinity	172,41
– water	1 # kg
EXCHANGE 1	
X	0,053
– equilibrate with solution 1	
END	

wag, czyli równowag przypisanych do konkretnych, krótkich przedziałów czasowych i obowiązujących tylko w granicach tych przedziałów. Dla środowiska wód podziemnych jest to założenie uzasadnione wobec powolnego transportu masy w strumieniu adwekcyjno-dyfuzyjnym oraz niskiej kinetyki pozostałych reakcji chemicznych (D. Langmuir, 1997). Obliczenia wykonywane schematem niejawnym wymagają ścisłego zdefiniowania liczby miejsc adsorpcji X przypadających na jednostkę objętości roztworu. W tym celu należy w pierwszej kolejności oszacować masę szkieletu skalnego przypadającą na 1 dm^3 wody podziemnej. Przykład przedstawiony w tabeli 3.15 dotyczy piasków średnioziarnistych w otoczeniu piezometru nr 5 o porowatości efektywnej $n_e = 0,35$. Oznacza to, że 1 dm^3 wody mieści się w $1 \div 0,35 = 2,86 \text{ dm}^3$ skały. Mnożąc tę objętość przez gęstość objętościową szkieletu skalnego otrzymamy jego masę ($2,86 \text{ dm}^3 \cdot 1,83 \text{ kg/dm}^3 = 5,23 \text{ kg}$). Z oznaczeń laboratoryjnych wynika, że pojemność wymiany kationowej analizowanej skały wynosi $0,54 \text{ cmol/kg}$. Liczbę wolnych miejsc adsorpcji X można zatem oszacować jak $5,23 \text{ kg} \cdot 0,54 \text{ cmol/kg} = 2,82 \text{ cmol} \approx 0,03 \text{ mol}$. W programie PHREEQC pojemność sorpcyjną systemu wprowadza się w bloku oznaczonym słowem kluczowym EXCHANGE w pliku *input* (tab. 3.15).

Rezultaty obliczeń modelowych składu kompleksu wymiennego porównano z wynikami oznaczeń wykonanych metodą Mehlich'a (tab. 3.16). Wartości udziałów równoważnikowych jonów wapnia, magnezu, sodu i potasu określonych empirycznie są zbliżone do wartości tych udziałów określonych na podstawie modelowania. Potwierdzeniem tego jest średnia $\Delta\beta_i$ z różnicy

Tabela 3.16

Porównanie wartości udziałów równoważnikowych jonów wapnia, magnezu, sodu i potasu określonych empirycznie (emp.) i obliczonych modelem (obl.)

Numer punktu*	$\beta_{\text{Ca}} [-]$		$\beta_{\text{Mg}} [-]$		$\beta_{\text{K}} [-]$		$\beta_{\text{Na}} [-]$	
	emp.	obl.	emp.	obl.	emp.	obl.	emp.	obl.
1	0,76	0,85	0,10	0,10	0,005	0,009	0,025	0,014
2	0,46	0,37	0,46	0,55	0,017	0,078	0,050	0,038
5	0,58	0,71	0,22	0,24	0,009	0,018	0,034	0,018
6	0,46	0,37	0,28	0,25	0,069	0,198	0,037	0,177
9	0,87	0,90	0,08	0,09	0,002	0,004	0,012	0,009
10	0,90	0,90	0,07	0,07	0,001	0,001	0,004	0,005
11	0,71	0,60	0,23	0,22	0,026	0,079	0,028	0,081
12	0,72	0,64	0,14	0,19	0,008	0,049	0,052	0,095
16	0,74	0,91	0,12	0,06	0,013	0,002	0,025	0,008
17	0,84	0,91	0,08	0,08	0,005	0,002	0,015	0,008
18	0,71	0,81	0,15	0,13	0,040	0,010	0,010	0,010
19	0,59	0,77	0,31	0,12	0,011	0,029	0,036	0,047
20	0,74	0,90	0,13	0,07	0,005	0,002	0,017	0,007
21	0,64	0,64	0,27	0,21	0,016	0,053	0,057	0,078
21a	0,66	0,64	0,22	0,21	0,013	0,053	0,046	0,078

* numer próbki odpowiada punktowi poboru zgodnie z ryc. 3.2

wartości udziałów poszczególnych jonów w kompleksie sorpcyjnym, uzyskanych dla tych samych punktów przestrzeni na podstawie modelu geochemicznego β_I^{obl} i laboratoryjnie metodą Mehlicha β_I^{emp} :

$$\Delta\beta_I = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \beta_I^{obl} - \beta_I^{emp} \right|_i \quad [3.10]$$

Wartości średniej różnicy udziałów równoważnikowych jonów wapnia, magnezu, potasu oraz sodu w kompleksie wymiennym wyniosły odpowiednio: $\Delta\beta_{Ca} - 0,088$, $\Delta\beta_{Mg} - 0,042$, $\Delta\beta_K - 0,029$, $\Delta\beta_{Na} - 0,025$. Wskazuje to na statystycznie niskie zróżnicowanie wyników obliczeń modelowych z danymi określonymi empirycznie, zwłaszcza w odniesieniu do jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} . Należy zaznaczyć, że w badanym środowisku to właśnie te składniki uczestniczą najintensywniej w procesie wymiany jonowej. Uzasadnia to zastosowanie numerycznego modelu geochemicznego do interpretacji wyników doświadczenia dynamicznego i pośrednio dowodzi słuszności założeń proponowanej metody. Odnosi się to zwłaszcza do zakładanych chwilowych równowag między roztworem a kompleksem wymiennym. Jednocześnie zbieżność wyników potwierdza, że skład kompleksu wymiennego zależy bezpośrednio od składu jonowego roztworu, z którym kompleks ten pozostaje w stanie równowagi.

3.4.6. Parametry sorpcyjne ośrodka względem jonu magnezowego

Oznaczenia parametrów sorpcyjnych wykonano dla 20 próbek skał reprezentujących aluwialne piaski średnio- i drobnoziarniste. Próbkę pobrano ze strefy saturacji (głębokość poboru wynosiła przeciętnie 3,0 m p.p.t.). Badania wykonano w laboratorium metodami statyczną i dynamiczną dla próbek tych samych skał.

3.4.6.1. Metoda statyczna

Do oznaczeń metodą statyczną zastosowano roztwory chlorku magnezu przygotowane na bazie wody redestylowanej oraz odczynników chemicznych cz.d.a. Przygotowane roztwory wzbogacono chlorkiem wapnia do stężenia $0,005 \text{ M CaCl}_2/\text{dm}^3$, co odpowiadało przeciętnemu stężeniu jonów Ca^{2+} obserwowanemu w warunkach naturalnych. Stosunek masy badanej skały do roztworu wyrażał się proporcją 1:10. Zawiesinę wstrząsano do momentu ustalenia się stanu równowagi (około 6 h). Następnie zawiesinę odwirowano, a stężenia magnezu w przesączu oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Równowagowe stężenia jonów w fazie stałej obliczono na podstawie znanych wartości stężeń początkowych i równowagowych jonu Mg^{2+} w roztworze. Estymacji parametrów równania Langmuira dokonano na podstawie analizy regresji nieliniowej, zgodnie z metodyką przedstawioną w rozdziale 2.2.2.3. Uzyskano w ten sposób wartości współczynników a_{max} i b dla 20 próbek reprezentujących plejstoceny i holoceny piaski rzeczne (tab. 3.17).

Tabela 3.17

Wyniki oznaczeń parametrów sorpcyjnych ośrodka wobec jonu Mg^{2+} na podstawie równania Langmuira

Numer próbki*	Nazwa skały**	Metoda statyczna		Metoda dynamiczna	
		a_{max}	b	a_{max}	b
		[mmol/kg]	[dm ³ /mmol]	[mmol/kg]	[dm ³ /mmol]
1	ps	4,38	0,12	4,96	0,09
2	ps	3,26	0,15	3,33	0,11
5	ps	2,25	0,13	2,71	0,08
6		2,33	0,21	3,03	0,08
9	ps	6,64	0,11	6,95	0,07
11	ps	2,85	0,14	2,90	0,10
12	ps	3,01	0,12	3,31	0,07
15	pd	8,53	0,12	10,22	0,09
16	ps	2,82	0,16	2,98	0,09
17	ps	4,94	0,13	5,00	0,09
18	ps	3,21	0,11	3,56	0,05
19	ps	6,00	0,12	6,11	0,08
20	ps	6,02	0,12	6,25	0,10
21	ps	4,82	0,12	4,94	0,07
21a	ps	3,28	0,12	3,49	0,08
wk1	ps	3,36	0,14	3,09	0,06
wk2	ps	4,26	0,14	4,53	0,09
wk3	ps	3,06	0,11	3,42	0,08
wk4	ps	2,94	0,15	2,86	0,07
wk5	ps	3,84	0,16	3,85	0,06

* numer próbki odpowiada punktowi poboru zgodnie z ryc. 3.2

** ps – piasek średnioziarnisty, pd – piasek drobnoziarnisty

3.4.6.2. Metoda dynamiczna

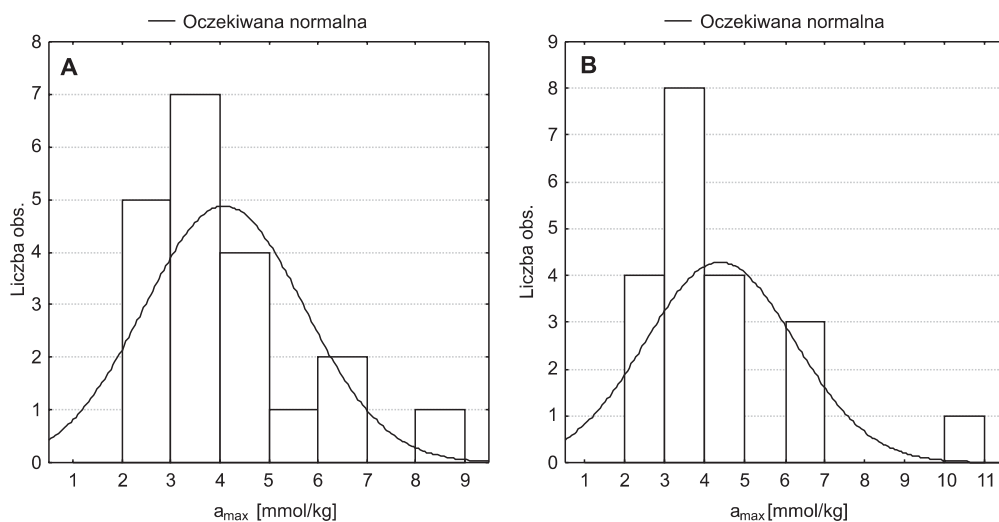
Oznaczenia wykonano w sorpcjometrze kolumnowym SK-2000, zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale 2.2.2.3. Zagęszczone próbki osadu nasycono roztworem siarczanu wapnia (0,5-hydrat – $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) do ustalenia quasi-równowagi między roztworem a kompleksem wymiennym. Następnie przez próbkę przeprowadzono roztwór chlorku magnezu ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) i badano skład roztworu wyjściowego. Wiązało się to z koniecznością poboru próbek cieczy w ustalonych odstępach czasu. Wielkość kroku czasowego między poborem kolejnych próbek zależała od zadanej w trakcie doświadczenia objętości przepływu. Stężenia Ca i Mg w próbkach określano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) ze wzbudzeniem w płomieniu na aparacie firmy Perkin Elmer. Chlorki miareczkowano azotanem srebra, stosując jako wskaźnik

dwuchromian potasu. Wyniki oznaczeń posłużyły do kalibracji numerycznego modelu transportu masy w przestrzeni jednowymiarowej (rozdz. 4). Obliczenia numeryczne pozwoliły na wyznaczenie równowagowych stężeń jonów Mg^{2+} w kompleksie wymiennym i dały podstawę do oszacowania wartości parametrów a_{max} i b według równania Langmuira (tab. 3.16). Zastosowano pojedynczą metodę najmniejszych kwadratów (model regresji nieliniowej), wykorzystując pakiet obliczeniowy STATISTICA PL v. 6.0.

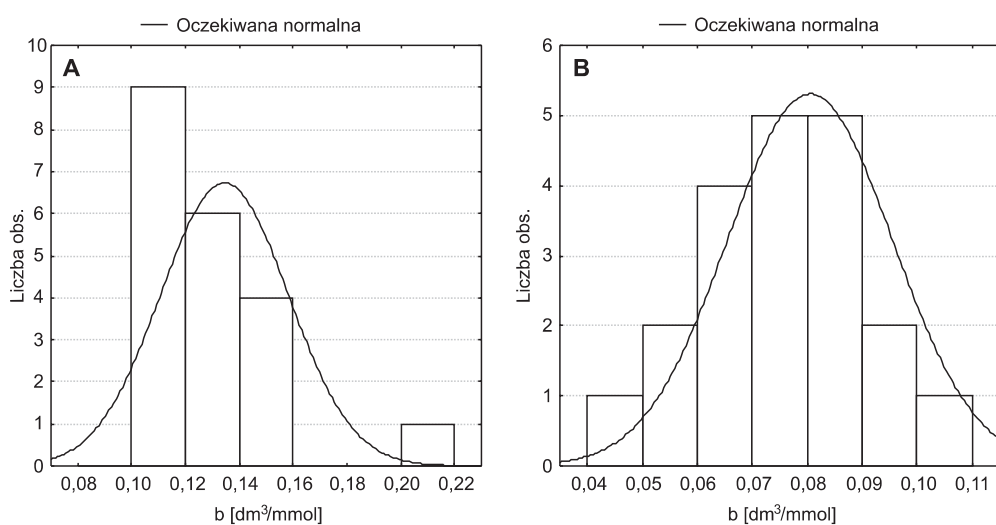
3.4.6.3. Porównanie uzyskanych wyników

Średnie wartości parametru a_{max} względem jonu Mg^{2+} uzyskane dla próbek tych samych skał metodami statyczną i dynamiczną wyniosły odpowiednio 4,09 i 4,37 mmol/kg, przy odchyleniu standardowym wynoszącym odpowiednio 1,64 i 1,86 mmol/kg. Rozkłady empiryczne a_{max} uzyskane dwoma metodami laboratoryjnymi charakteryzują się niewielką skośnością dodatnią (ryc. 3.29). Obie populacje wyników wykorzystano do przedziałowej estymacji wartości oczekiwanej a_{max} w populacji generalnej. Do estymacji wykorzystano rozkład t-Studenta dla poziomu ufności $1-\alpha = 0,95$ i $n-1$ stopni swobody. Przedział ufności obliczony dla wyników uzyskanych metodą statyczną mieści się w granicach 3,32–4,86 mmol/kg. Z kolei granice przedziału ufności uzyskane metodą dynamiczną są wyraźnie przesunięte w prawo (3,50–5,25 mmol/kg), co wynika bezpośrednio z wyższej wartości średniej dla tej populacji. Zatem wyniki uzyskane metodą dynamiczną wskazują na nieco wyższe możliwości sorpcyjne badanego ośrodka niż wynikałoby to z badań przeprowadzonych metodą statyczną. W celu oceny istotności wpływu wyboru metody laboratoryjnej na uzyskane wartości współczynnika a_{max} zastosowano pojedynczą analizę wariancji. Traktując metodę laboratoryjną (statyczną lub dynamiczną) jako czynnik klasyfikacyjny, zweryfikowano hipotezę zerową o równości warunkowych wartości oczekiwanych m_i i bezwarunkowej wartości oczekiwanej m , przy dwustronnej hipotezie alternatywnej. W analizowanym przypadku zmienna F przyjmuje wartość 0,2634, a krytyczny poziom istotności 0,61. Oznacza to, że na przyjętym *a priori* poziomie istotności $\alpha = 0,05$ nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej. Ze względu na bardzo wysoki krytyczny poziom istotności decyzja weryfikacyjna jest w pełni jednoznaczna. Różnica między wartościami parametru a_{max} uzyskanymi metodami statyczną i dynamiczną ma charakter losowy i jest statystycznie nieistotna.

Średnie wartości współczynnika energii wiązania b uzyskane dla próbek tych samych skał metodami statyczną i dynamiczną są wyraźnie różne i wynoszą odpowiednio 0,13 i 0,08 $dm^3/mmol$. Wartości odchylenia standardowego w obu populacjach wyników są relatywnie niskie i wynoszą 0,024 $dm^3/mmol$ (metoda statyczna) i 0,015 $dm^3/mmol$ (metoda dynamiczna). Wskazuje to na niewielkie rozproszenie wyników wokół wartości średnich, co przekłada się bezpośrednio na niskie wartości współczynnika zmienności, wynoszące odpowiednio 17,6 i 18,7%. Empiryczny rozkład wartości współczynnika b uzyskany metodą statyczną charakteryzuje się wyraźną skośnością dodatnią (skośność +1,79), podczas gdy rozkład wyników uzyskanych w doświadczeniach dynamicznych jest zbliżony do normalnego (skośność -0,09) (ryc. 3.30). Przedziałowa estymacja wartości oczekiwanej współczynnika b ($1-\alpha = 0,95$; $n-1 = 19$) pozwoliła na wyznaczenie dolnej i górnej granicy przedziału ufności: 0,12 i 0,15 $dm^3/mmol$ dla metody statycznej oraz 0,07 i 0,09 dla metody dynamicznej. Podobnie jak w przypadku współczynnika a_{max} , dokonano oceny istotności różnic wartości współczynnika b uzyskanych dwoma metodami. Zastosowana w tym celu pojedyncza metoda analizy wariancji została oparta na identycznych założeniach jak w przypadku



Ryc. 3.29. Empiryczny rozkład wartości parametru a_{\max} uzyskanych metodą statyczną (A) i dynamiczną (B)



Ryc. 3.30. Empiryczny rozkład wartości parametru b uzyskanych metodą statyczną (A) i dynamiczną (B)

współczynnika a_{\max} . W tym przypadku test F oraz krytyczny poziom istotności przyjmują wartości 73,9 i $2 \cdot 10^{-10}$. Oznacza to, że na przyjętym poziomie istotności $\alpha = 0,05$ należy odrzucić hipotezę o równości wartości oczekiwanych, przy czym decyzja jest w pełni jednoznaczna wobec bardzo niskiej wartości krytycznego poziomu istotności. Zatem wybór metody laboratoryjnej wpływa w sposób statystycznie istotny na uzyskiwane wartości współczynnika energii wiązania.

Przeprowadzona analiza statystyczna wskazuje, że oznaczenia parametrów sorpcyjnych wykonywane dla próbek tych samych skał metodami statyczną i dynamiczną dają zróżnicowane wyniki. Z 5-procentowym prawdopodobieństwem popełnienia błędu I rodzaju należy stwierdzić, że różnice dla parametru a_{\max} są statystycznie nieistotne, w przeciwieństwie do różnicy wartości oczekiwanych współczynnika energii wiązania b . Zróżnicowanie wartości parametrów w zależności od zastosowanej metody ma konsekwencje w liczbowym odwzorowaniu równowagi między stężeniem adsorbentu w roztworze a jego stężeniem w kompleksie sorpcyjnym. Wprowadzenie do modelu transportu masy parametrów uzyskanych metodą statyczną lub dynamiczną prowadzi do różnych rozwiązań. Należy podkreślić, że zróżnicowanie wyników obliczeń dotyczy głównie frontu migrującego strumienia masy (substancji rozpuszczonych w wodzie podziemnej). W strefie tej obliczony gradient stężeń migrujących jonów Mg^{2+} będzie wyraźnie wyższy dla parametrów uzyskanych metodą statyczną.

Zróżnicowanie parametrów równania Langmuira w zależności od zastosowanej metody laboratoryjnej stawia badacza przed problemem wyboru metody optymalnej przy rozwiązywaniu konkretnych zagadnień praktycznych. Prezentowana w poradniku metoda dynamiczna jest z pewnością lepszym laboratoryjnym przybliżeniem przebiegu sorpcji w warunkach terenowych. Wynika to ze spełnienia warunku przepływu oraz utrzymania stałej struktury próbki skały. W praktyce jednak oznaczenia tego typu są trudniejsze i wiążą się z wyższymi kosztami od badań wykonywanych metodą statyczną. Zatem wybór metody laboratoryjnej zawsze powinien być uzależniony od celu prowadzonych badań oraz dokładności obliczeń niezbędnej do jego realizacji. W praktyce wybór ten będzie zależał również od technicznych możliwości przeprowadzenia poszczególnych oznaczeń.

Wyniki laboratoryjnych oznaczeń parametrów sorpcji jonu Mg^{2+} posłużyły jako dane wejściowe do numerycznego modelu transportu masy, wykonanego dla strefy oddziaływania na wody podziemne składowiska odpadów komunalnych w Otwocku (patrz rozdz. 3.4.6.2). Współczynniki a_{\max} i b uzyskane metodą dynamiczną posłużyły do określenia współczynnika opóźnienia R według formuły [1.37]. Zgodnie z tym równaniem R jest zmienną zależną od stężenia adsorbentu w roztworze wody podziemnej. Typowe stężenia jonu Mg^{2+} obserwowane w strefie oddziaływania składowiska mieszczą się w przedziale 0,67–2,20 mmol/dm³. W tym zakresie stężeń adsorbentu współczynnik opóźnienia, obliczony na podstawie średnich wartości stałych izotermy Langmuira uzyskanych metodą dynamiczną, przyjmuje wartości z przedziału 2,9–2,5. Dla porównania, współczynnik opóźnienia obliczony na podstawie stałych uzyskanych metodą statyczną przyjmuje w rozważanym zakresie stężeń wartości z przedziału 3,7–2,9. Zastosowanie nieliniowej postaci izotermy sorpcji pozwoliło na uwzględnienie zmienności tych parametrów w zależności od stężenia adsorbentu w roztworze wody podziemnej.