

Koncentracja metali ciężkich w osadach zbiornika wrocławskiego jako wskaźnik hydrodynamicznych warunków depozycji

Piotr Gierszewski*

Instytut Geografii i Przestrzennego Zagospodarowania PAN, Zakład Geomorfologii i Hydrologii Niziu, ul. Kopernika 19, 87-100 Toruń

Wprowadzenie

Metale ciężkie transportowane w środowisku wodnym w formie rozpuszczonej w wyniku złożonych procesów geochemicznych przekształcają się w formy nierozpuszczalne. Istotny wpływ na zmniejszenie ich mobilności w środowisku wodnym mają procesy współstrącania oraz sorpcji na powierzchni minerałów ilastych i materii organicznej, które stanowią ważny składnik zawiesiny rzecznej (Brekhovskikh i in. 2001). Związane z zawiesiną metale przemieszczają się biernie w środowisku wodnym, a w sprzyjających warunkach hydrodynamicznych podlegają sedymentacji. Miejscem szczególnie intensywnej akumulacji zawiesiny są zbiorniki zaporowe. Warunki hydrologiczne, w tym przede wszystkim zmiany prędkości przepływu wody na spiętrzonej zaporze odcinka rzeki, są ważnym czynnikiem wpływającym na zróżnicowanie koncentracji metali ciężkich w osadach zbiornika (Leńczowska-Baranek 1996). Szczególnie duże nagromadzenie substancji toksycznych, w tym również metali ciężkich, występuje w osadach zbiorników utworzonych na rzekach silnie zanieczyszczonych. Duże możliwości kumulacji substancji toksycznych w osadach zbiornika wrocławskiego wynikają z faktu, że jest on największym odbiornikiem zanieczyszczeń przemysłowych i komunalnych transportowanych Wisłą z uprzemysłowionych regionów południowej i środkowej Polski.

Dotychczasowe badania zawartości metali ciężkich w osadach dennych zbiornika wrocławskiego (Bojakowska i in. 2000) wskazują na różny stopień ich zanieczyszczenia poszczególnymi pierwiastkami oraz na zróżnicowanie ich koncentracji w różnych częściach czaszy zbiornika. Ocena wielkości oraz wyja-

śnienie przyczyn przestrzennego zróżnicowania koncentracji metali ciężkich w osadach dennych zbiornika wrocławskiego były głównym celem badań, których wyniki przedstawiono w tym opracowaniu. Podjęty został również problem wpływu hydrodynamiki środowiska depozycyjnego zbiornika na przestrzenne zróżnicowanie koncentracji badanych metali.

Metody badań

Koncentrację metali ciężkich oznaczono w powierzchniowej (5 cm) warstwie osadów dennych zbiornika. Łącznie pobrano 38 próbek osadu ze strefy dawnego nurtu Wisły oraz z jego zalewowych części między Płockiem, a zaporą we Wrocławku, tj. na odcinku 40 km. Uziarnienie osadu zbadano na laserowym mierniku wielkości cząstek, a procentową zawartość materii organicznej określono metodą prażenia w temperaturze 550°C. Analizy geochemiczne wykonano w Instytucie Chemii UMK na spektrometrze fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali (WD-XRF). Dla frakcji osadu mniejszej od 0,063 mm oznaczono koncentrację: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V, Zn, Mn (jako MnO), Fe (jako Fe₂O₃) oraz Al (jako Al₂O₃).

Wyniki badań i dyskusja

Charakterystyka sedymentologiczna osadów dennych zbiornika

Wyniki analizy uziarnienia wykazały, że w pobranych próbkach osadów dominuje frakcja mułkowa.

* e-mail: Piotr.Gierszewski@geopan.torun.pl

Jej średni udział wynosi 87,2%. Udział dwóch pozostałych frakcji głównych, piaszczystej i ilastej, wynosi odpowiednio 5,4% i 7,3%. Uziarnienie badanego materiału w pełni odzwierciedla cechy teksturalne osadów określone na podstawie analiz ponad 400 próbek pobranych z tego samego obszaru zbiornika (Gierszewski, Szmańda 2007). Szczegółowa analiza uziarnienia osadów dennych badanego akwenu umożliwiła wydzielenie zgodnie z klasyfikacją Udde-na-Wentwortha dziewięciu typów osadów (Gierszewski, Szmańda 2007). Ich rozmieszczenie odzwierciedla w ogólnym zarysie charakterystyczny dla zbiorników zaporowych podział na strefę bardziej piaszczystej akumulacji rzecznej i mułkowo-ilastej akumulacji jeziornej. W każdej z tych stref występują jednak płaty osadów odmiennego typu, to znaczy piaszczyste w profundalu dolnej części zbiornika i mułkowe w jego górnej części. Stwierdzono, że zmiany uziarnienia osadów zależą bardziej od zmian głębokości i odległości od brzegu niż od spadku prędkości przepływu w kierunku zapory (Gierszewski, Szmańda 2007). W efekcie rozkład osadów w czaszy zbiornika ma charakter mozaikowy odzwierciedlający podwodną rzeźbę czaszy zbiornika oraz położenie lokalnych źródeł dostawy materiału klastycznego. Duży wpływ na obraz rozmieszczenia poszczególnych typów osadów ma niestabilność warunków hydrodynamicznych w zbiorniku. Akumulowana w okresach hydrodynamicznego spokoju zawiesina podlega często rozmywaniu, resuspensji oraz przemieszczaniu na różne odległości. Skutkiem tego jest zdecydowana przewaga środowisk redepozycyjnych (70–80%) nad miejscami trwałej akumulacji osadów w czaszy zbiornika.

Osady zbiornika wrocławskiego zawierają najczęstszą (w ponad 70% próbek) od 5 do 15% materii organicznej (Gierszewski i in. 2006). W badanych prób-

kach wartości te były nieco niższe i wynosiły od 0,2 do 9,2%, średnio 4,7%. Dość wyraźna jest tendencja polegająca na wzroście udziału materii organicznej wraz z drobnieniem osadu oraz w kierunku zapory i ku osi zbiornika.

Koncentracja metali ciężkich w osadach i stopień ich zanieczyszczenia

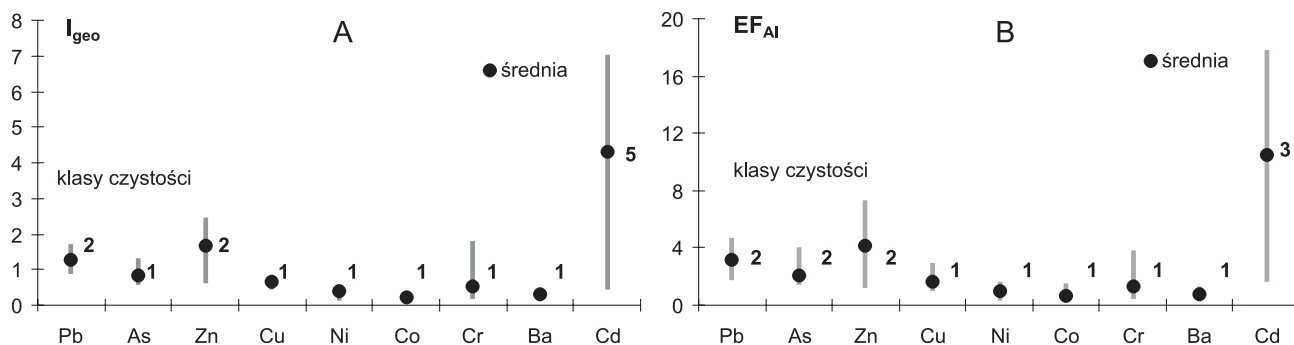
Koncentracja oznaczanych metali w zdecydowanej większości próbek osadów przewyższała poziom tła geochemicznego. Tylko w przypadku kadmu, wanadu i strontu w kilku próbkach była ona niższa od wartości tła (tab. 1). Zawartość badanych pierwiastków w osadach dennych zbiornika wrocławskiego układała się według szeregu malejącego: Ba>Zn>Sr>Cr>Pb>Cu>V>Ni>As>Co>Cd.

Wielkość kumulacji metali ciężkich w osadach, w odniesieniu do tła geochemicznego, wyraża indeks geoakumulacyjny (Förstner in. 1990) oraz tzw. wskaźnik wzbogacenia obliczony np. względem glinu (Lee i in. 1997). Wartości tych indeksów wskazują na znaczny stopień kumulacji w osadach zbiornika wrocławskiego kadmu, cynku i ołowiu (ryc. 1).

Zgodnie z klasyfikacją Müllera (1969) opierającą się na wartościach indeksu geoakumulacyjnego średnia ilość nagromadzonego w osadach kadmu odpowiada klasie 5, czyli osadom bardziej niż silnie zanieczyszczonym. Koncentracja cynku i ołowiu wskazuje na klasę 2, co oznacza osad średnio zanieczyszczony. Indeksy pozostałych metali pozwalają zaliczyć je do klasy 1, czyli do osadów o mniejszym od średniego stopniu zanieczyszczenia. Podobny poziom zanieczyszczenia osadów metalami wynika z klasyfikacji bazującej na wskaźniku wzbogacenia (Sutherland 2000). Ze względu na średnią koncentrację kadmu osady zbiornika wrocławskiego uznać należy za

Tabela 1. Zawartość pierwiastków śladowych w powierzchniowej warstwie osadów dennych Zbiornika Wrocławskiego, poziom tła geochemicznego i klasy czystości osadów wg kryteriów PIG (Bojakowska, Sokołowska 1998)

	Tło	Średnia arytmetyczna	Średnia geometryczna	Maks.	Min.	Współczynnik zmienności (%)	Klasa czystości
As [ppm]	<5	14,6	14,5	23,2	9,9	14,9	I
Ba [ppm]	<51	432,9	433,2	470,0	424,0	2,5	III
Cd [ppm]	<0,5	7,9	7,3	12,3	bdl	30,7	III
Co [ppm]	2	13,0	12,9	20,0	9,5	18,4	II
Cr [ppm]	5	96,3	86,5	330,0	29,0	56,2	II
Cu [ppm]	6	45,6	45,0	55,8	32,0	13,9	II
Ni [ppm]	5	23,2	22,7	33,5	8,4	23,3	I
Pb [ppm]	10	51,1	50,9	68,8	35,9	12,8	II
Zn [ppm]	48	437,0	413,7	650,0	158,0	31,3	II
Sr [ppm]	<100	108,3	96,0	132,0	21,9	31,8	I
V [ppm]	<10	32,5	23,4	140,0	1,8	83,7	II



Ryc. 1. Średnie i ekstremalne wartości indeksu geoakumulacyjnego (A) i wskaźnika wzbogacenia (B), cyfry oznaczają klasy czystości osadu dla średnich wartości indeksów

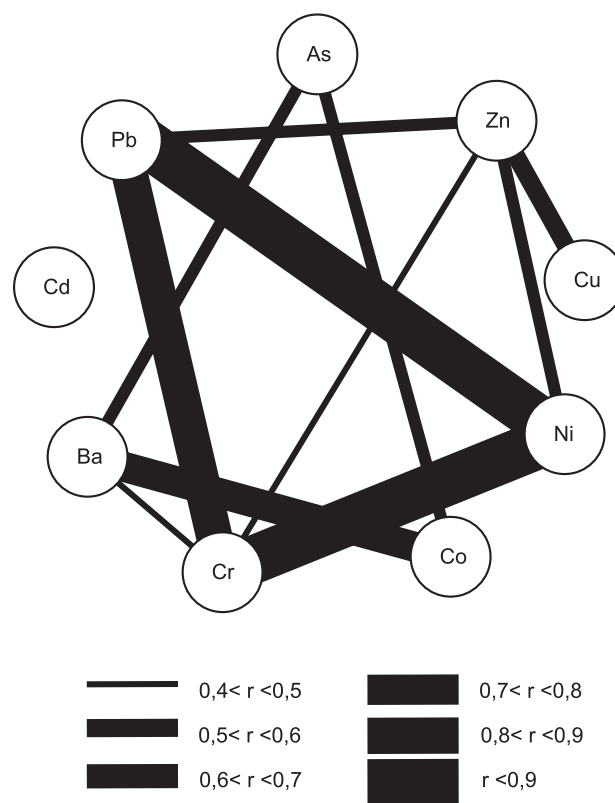
znacznie zanieczyszczone, a w przypadku ołowiu, arsenu i cynku średnio zanieczyszczone. Wielkość kumulacji pozostałych metali odpowiada osadom o minimalnym stopniu zanieczyszczenia. Według powszechnie stosowanej w Polsce klasyfikacji osadów wodnych opracowanej w PIG (Bojakowska, Sokołowska 1998) średni poziom zanieczyszczenia osadów barem i kadmem odpowiada III klasie, arsenem i niklem I klasie, a pozostałych metali II klasie czystości (tab. 1).

Wielkość koncentracji pierwiastków śladowych, stopień przekroczenia wielkości tła geochemicznego oraz sekwencja, w jakiej one występują, jednoznacznie wskazują na ich antropogeniczne pochodzenie. Świadczy o tym również skorelowanie większych grup pierwiastków między sobą, a także złożona sieć powiązań korelacyjnych (Szwarczewski 2000). W przypadku badanych osadów silnymi powiązaniem charakteryzują się dwie grupy pierwiastków: Pb, Ni, Cr, Zn, Cu oraz Ba, Co, As (ryc. 2). Sposób i siła skorelowania metali w wyróżnionych grupach może świadczyć o źródle ich pochodzenia. Współwystępowanie i silniejsze powiązanie pierwiastków pierwszej grupy wynika najprawdopodobniej z dominacji dostawy z bliższego źródła, jakim są silnie zanieczyszczone najmłodsze aluwia Bzury. Lokalnym źródłem dostawy różnych metali ciężkich były również ścieki przemysłowe zrzucane w przeszłości do Wisły w Płocku. Pochodzenie słabiej skorelowanych metali wchodzących w skład drugiej grupy łączyć należy z zanieczyszczeniami dostarczonymi Wisłą z obszaru Śląska. Świadczą o tym wysokie koncentracje baru oraz stosunkowo silne jego skorelowanie z arsenem. Duże zawartości tych pierwiastków charakterystyczne są dla wód kopalnianych. Głównym źródłem dostawy kobaltu do wód jest przemysł metalurgiczny, który jest rozmieszczony głównie w południowej Polsce.

Uwarunkowania zróżnicowania koncentracji metali ciężkich w osadach dennych

Koncentracja analizowanych metali charakteryzuje się stosunkowo małym zróżnicowaniem w po-

szczególnych próbkach. Wartości współczynnika zmienności wskazują, że zdecydowanie najbardziej wyrównane są koncentracje baru (2,5%) (tab. 1). Małe jest również zróżnicowanie zawartości w osadach ołowiu, miedzi i arsenu (12,8–14,9%). Na tym tle zdecydowanie większym zróżnicowaniem charakteryzują się koncentracje wanadu (83,7%) i chromu (56,2%). Relatywnie mała kontrastowość koncentracji metali ciężkich w osadach dennych zbiornika wrocławskiego uwarunkowana jest najprawdopodobniej cechami teksturalnymi osadów. Jednorodnie w dużym stopniu osady, w których wyraźnie dominuje frakcja mułkowa, nie różnicują w istotny sposób koncentracji metali w materiale dennym. Potwierdzeniem tego jest brak istotnego statystycznie



Ryc. 2. Związki korelacyjne (r) między koncentracjami metali ciężkich w osadach dennych zbiornika wrocławskiego

związku między udziałem frakcji mułkowej i ilastej a zawartością metalu w badanych próbkach. Słabą zależność koncentracji metalu od zawartości frakcji ilastej w osadzie stwierdzono tylko w przypadku chromu ($r = 0,34$) i kadmu ($r = 0,33$). Na małe zróżnicowanie zawartości metali w osadach wpływają również hydrodynamiczne uwarunkowania procesów akumulacyjnych. Przewaga warunków redepozycyjnych sprzyja mieszanemu się różnych typów osadów i wyrównywaniu koncentracji zawartych w nich metali. Duża dynamika środowiska odgrywa także istotną rolę w procesach wymiany pierwiastków między osadami dennymi a masami wodnymi zbiornika.

W znacznie większym stopniu na wielkość kumulacji metali w osadach zbiornika wpływa zawarta w nich materia organiczna. Wysokie koncentracje Zn, Ni, Pb, Cu i Cr stwierdzane były zazwyczaj w próbkach o dużej zawartości materii organicznej, co potwierdzają istotne statystycznie współczynniki korelacji ($r =$ od 0,38 do 0,70). Obecność niektórych metali w osadach (Pb, Ni, Zn, Cr) jest również dobrze skorelowana z zawartymi w nich tlenkami manganu ($r =$ od 0,31 do 0,49). Uzyskane wyniki potwierdzają rolę materii organicznej oraz uwodnionych tlenków manganu w procesach sorpcji metali ciężkich (m.in. Jain, Ram 1997).

Spokojniejszy przebieg procesów hydrodynamicznych w limnicznej części zbiornika, szczególnie w najgłębszych miejscach profundalu, powoduje, że zdeponowane tam osady zawierają nieco więcej frakcji ilastej i materii organicznej. Zaznacza się to dość wyraźnym wzrostem koncentracji Cr, Ni, Pb i w mniejszym stopniu Zn w kierunku zapory.

Podsumowanie

Koncentracja analizowanych w osadach zbiornika wrocławskiego metali ciężkich była wyższa od poziomu tła geochemicznego. Szczególnie dużym nagromadzeniem charakteryzowały się kadm, cynk, ołów i arsen. Istotne zagrożenie z ekologicznego punktu widzenia spośród oznaczonych metali stanowi jednak tylko kadm. Względnie mała pod kątem uziarnienia kontrastowość osadów dennych wynikająca zarówno z charakteru uziarnienia materiału źródłowego, jak i dużego znaczenia procesów redepozycyjnych powoduje, że najważniejszym czynnikiem różnicującym wielkość koncentracji metali ciężkich w osadach zbiornika wrocławskiego jest zawarta w nich materia organiczna. Największe jej nagromadzenie występuje w osadach dolnej, limnicznej części zbiornika. Tam też stwierdzane zostały największe koncentracje większości analizowanych metali.

Literatura

- Bojakowska I., Sokołowska G 1998. Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. *Przeegl. Geol.*, 46, 1: 49–54.
- Bojakowska I., Gliwicz T., Sokołowska G., Strzelecki R., Wołkowiec S. 2000. Pierwiastki śladowe i promieniotwórcze w osadach zbiornika wrocławskiego. *Przeegl. Geol.* 48, 9: 831–836.
- Brekhovskikh V.F., Volkova Z.V., Kocharyan A.G. 2001. Heavy Metals in the Ivan'kovo Reservoir Bottom Sediments. *Water Resources*, 28, 3: 278–287.
- Förstner U., Ahlf W., Calmano W., Kersten M. 1990. Sediment criteria development – contributions from environmental geochemistry to water quality management. [W:] D. Heling, P. Rothe, U. Förstner, P. Stoffers P (red.), *Sediments and environmental geochemistry: selected aspects and case histories*. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, s. 311–338.
- Gierszewski P., Szymańda J.B. 2007. Interpretacja środowisk sedymentacyjnych zbiornika wrocławskiego na podstawie badań uziarnienia osadów dennych. [W:] E. Smolska, D. Gariat (red.), *Rekonstrukcja dynamiki procesów geomorfologicznych – formy rzeźby i osady*. WGiSR UW, Komitet Badań Czwartorzędu, Warszawa, s. 165–176.
- Gierszewski P., Szymańda J.B., Luc B. 2006. Distribution of the bottom deposits and accumulation dynamics in the Wrocław Reservoir (central Poland). *WSEAS Transactions on Environment and Development*, 5, 2: 543–249.
- Jain C.K., Ram D. 1997. Adsorption of metal ions on bed sediments. *Hydrological Sciences-Journal-des Sciences Hydrologiques*, 42, 5: 713–723.
- Lee P.K., Touray J.C., Baillif P., Ildfonse J.P. 1997. Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. *Sci Total Environ*, 201: 1–15.
- Leńczowska-Baranek J. 1996. The Łączany Weir as a geochemical barrier in the migration of heavy metals. *Applied Geochemistry*, 11: 223–228.
- Müller G. 1969. Index of Geoaccumulation in Sediments of the Rhine River. *Geo. Journal*, 2: 109–118.
- Sutherland R.A. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39, 6: 611–627.
- Szwarczewski P. 2000. Siła współwystępowania metali ciężkich w osadach – propozycja wskaźnika antropopresji. [W:] L. Andrzejewski, P. Molewski, W. Wysota (red.), *Dorobek i pozycja polskiej geomorfologii u progu XXI wieku*. V Zjazd Geomorfologów Polskich, 11–14 września 2000, Toruń, s. 245–247.