

Antropogeniczne przeobrażenia środowiska geochemicznego aluwów Zagożdżonki (Puszcza Kozienska)

Józef Lis*, Jan Parafiniuk**, Anna Pasieczna*, Małgorzata Rajchel**



J. Lis



J. Parafiniuk



A. Pasieczna

Anthropogenic changes of geochemical environment in Zagożdżonka river alluvium sediments (Central Poland). *Prz. Geol.*, 55: 79–86.

S u m m a r y. The paper presents detailed geochemical survey of stream sediments in Zagożdżonka river system. The Zagożdżonka river drains agricultural areas and forests (Puszcza Kozienska) and flows through towns — Pionki and Koziencie. The works (metallurgical, power plants, plastic materials, munitions-factory localized in towns put industrial and communal sewage into Zagożdżonka river. Active sediments (180 samples; <0.2 mm) were leached with HCl (1:4); then, using the ICP–AES method determinations were made the concentration of Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, V and Zn. Mercury concentration was measured using the CV–AAS method.

The geochemical survey reveals that industrial plants activity are the main sources of anthropogenic pollution of stream sediments in Zagożdżonka river catchment. The strong local anomalies of As, Be, Ca, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sr, Ti and Zn near Pionki and Koziencie towns can be related to low efficiency of sewage treatment plants in metal removing.

Key words: alluvium, geochemistry, Poland

Zdjęcie geochemiczne Polski wykonane w latach 1991–1993 (Lis & Pasieczna, 1995) wykazało obecność regionalnych anomalii geochemicznych miedzi i chromu w aluwach zlewni Zagożdżonki. Anomalie te są przedmiotem bardziej szczegółowych badań przedstawionych w opracowaniu.

Rzeka Zagożdżonka jest niewielkim, lewym dopływem Wisły o długości 43 km. Jej źródła są zlokalizowane koło wsi Czarna (na południe od Pionek). Rzeka przepływa przez Pionki, Koziencie i wpada do Wisły powyżej Świerż Górnych. Zagożdżonka jest największą i zapewne najpiękniejszą rzeką Puszczy Kozienskiej, przez którą przepływa głęboko wciętą doliną na odcinku od Pionek do wsi Kociołki. Jest tutaj zasilana z licznych źródeł (m.in. słynnego „Królewskiego Źródła”), co sprawia, że na tym odcinku nie zamarza nawet podczas silnych mrozów. Najciekawsze przyrodniczo partie lasów, przez które przepływa, są chronione w rezerwatach leśnych (Grzegorzczak i in., 1997).

Rzeka od dawna odgrywała lokalnie ważną rolę gospodarczą (Piasecki, 1985). Już od Średniowiecza znajdowały się na niej liczne młyny i tartaki napędzane energią wodną. Około 1830 r. w Koziencach istniały fabryki blachy miedzianej, cynkowej i żelaznej oraz cztery garbarnie (Słownik..., 1884). U schyłku I Rzeczypospolitej energię wód Zagożdżonki wykorzystywały zakłady metalurgiczne (hamernia) w Koziencach. Na XVIII w. datuje się regulację rzeki poprzez przekopanie kanału od Kociołek do Kozienc (pierwotnie rzeka płynęła od Kociołek przez Śmietanki do Janikowa). Pozostałością jej starego koryta jest zabagniona dolinka widoczna w terenie. Po ówczesnej regulacji śródleśnego odcinka Zagożdżonki pozostało kilka grobli usypanych w poprzek doliny rzecznej. Przez jedną z nich, zwaną „Kamienną groblą”, rzeka tworzy swego rodzaju przełom.

Ogniska zanieczyszczenia obszaru zlewni

Od 1924 r., kiedy w Pionkach powstała Państwowa Wytwórnia Prochu, przekształcona po wojnie w Zakłady Chemiczne, a następnie w Zakłady Tworzyw Sztucznych (ZTS) „Pronit” SA (obecnie w upadłości), do rzeki są systematycznie odprowadzane ścieki przemysłowe, co prowadzi do jej znacznego zanieczyszczenia. W latach 1925–2000 w ZTS „Pronit” produkowano nitrocelulozy, kleje, lakiery, górnicze materiały wybuchowe oraz proch i amunicję. Pomimo wybudowania oczyszczalni ścieków w Pionkach i zmian w profilu produkcji, Zagożdżonka pozostaje nadal na tym odcinku rzeką zdegradowaną i potrzebny jest znaczny czas do jej całkowitego samooczyszczenia. Na stan jakości wód i osadów aluwialnych, poza ściekami przemysłu chemicznego zrzuconymi w Pionkach, mają wpływ także ścieki odprowadzane z elektrowni „Koziencie” w Świerżach Górnych, w pobliżu ujścia Zagożdżonki do Wisły.

Rzeka jest też odbiornikiem ścieków komunalnych z oczyszczalni komunalnych w Pionkach i Koziencach. Systematyczne badania monitoringowe prowadzone w pięciu przekrojach kontrolno-pomiarowych (Grzegorzczak, i in., 1997) dowodzą, że na odcinku powyżej Pionek wody zaklasyfikowano jako nie odpowiadające normom (głównie ze względu na wysoką zawartość związków biogenych, fosforu ogólnego i fosforanów rozpuszczonych, azotu i cynku oraz żelaza w odcinku ujściowym). Miejsca zanieczyszczeń są jednak rozdzielone odcinkami rzeki, na których dokonuje się naturalny proces samooczyszczania, co czyni z opisywanej rzeki dogodny obiekt modelowy do badań geochemii środowiska.

Na badanym terenie są zlokalizowane składowiska odpadów przemysłowych, komunalnych i niebezpiecznych mogące wpływać na pogorszenie jakości wód, aluwów, gleb i powietrza. Producentami wytwarzającymi największe ilości odpadów są: elektrownia „Koziencie” SA w Świerżach Górnych, ZTS „Pronit” SA w Pionkach i „Steffen–Pionki” Sp. z o.o. w Pionkach. Źródłem nadzwyczajnych zagrożeń środowiska mogą być substancje nie-

*Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; j.lis@pgi.gov.pl; anna.pasieczna@pgi.gov.pl

**Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; j.parafiniuk@uw.edu.pl

bezpieczne używane w zakładach przemysłowych (toluen w ZTS „Pronit” w Pionkach, kwas solny i wodorotlenek sodowy w elektrowni „Kozienice”) oraz przeterminowane środki ochrony roślin przechowywane w mogielnikach (Grzegorzcyk i in., 1997).

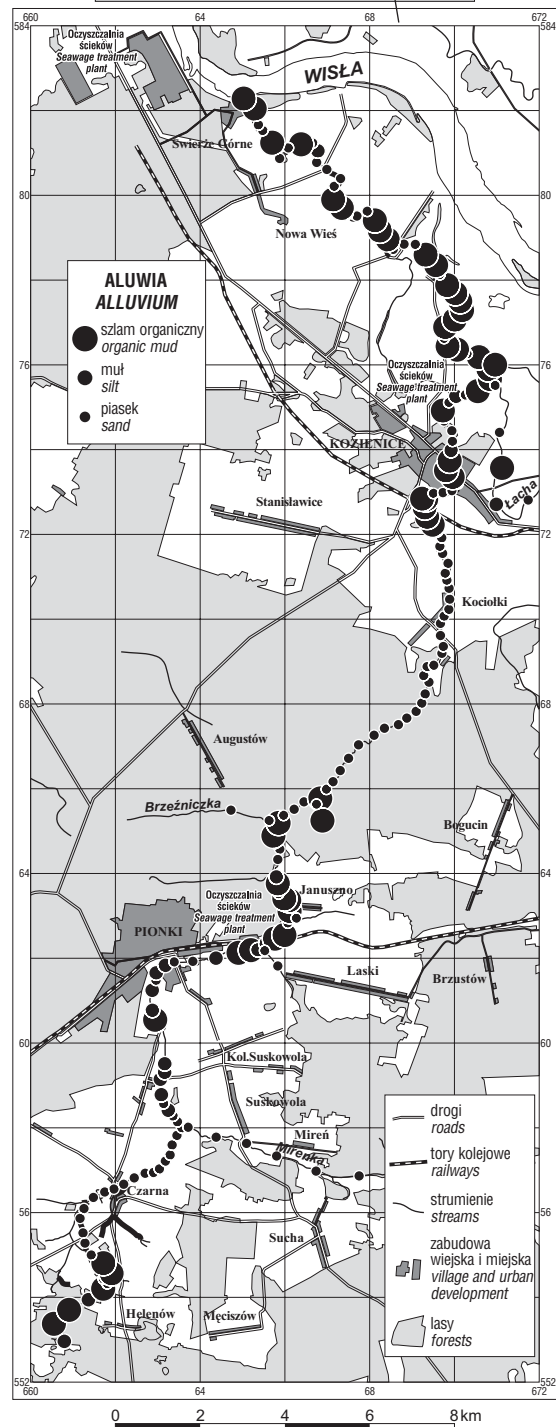
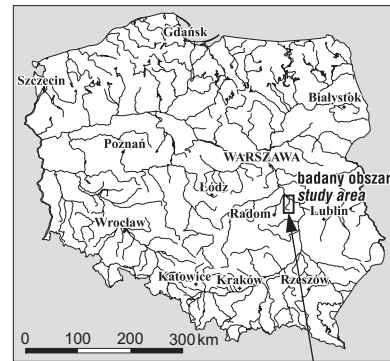
Zarys budowy geologicznej i użytkowanie terenu w zlewni Zagożdżonki

Badany obszar pokrywają osady czwartorzędowe należące do plejstocenu i holocenu. W swej części południowej zlewnia Zagożdżonki należy do wysoczyzny polodowcowej pokrytej głównie piaszczystymi eluwiami glin zwałowych (Makowska, 1968, 1969; Żarski, 1992, 1996). Gliny zwałowe występują tylko na nieznacznych powierzchniach wysoczyzny. Towarzyszą im piaski eoliczne oraz piaski eoliczne w wydmach. W środkowym i dolnym biegu Zagożdżonka rozcina osady tarasów nadzalewowych i zalewowych Wisły. Na południe od Kozienic są to piaski i żwiry rzeczne. Dno doliny w tym rejonie wypełniają namuły, piaski humusowe i lokalnie torfy. Obszar na północ od Kozienic budują mułki piaszczyste (mady lekkie), mułki ilaste (mady ciężkie) oraz namuły piaszczysto-żwirowe. Są to utwory ze znaczną domieszką materiału organicznego (Żarski, 1996).

Górny odcinek biegu rzeki, od źródeł do Pionek, obejmuje tereny wykorzystywane rolniczo. Dno rzeki budują tutaj osady piaszczyste, jedynie w pobliżu źródeł występują czasem namuły (ryc. 1). Na tym odcinku nie występują źródła antropogenicznego zanieczyszczenia rzeki. W okolicy Pionek osady rzeczne mają charakter szlamu z dużą ilością substancji organicznych i wyraźnym wpływem zanieczyszczeń antropogenicznych. Środkowy odcinek biegu Zagożdżonki leży między Pionkami i Kozienicami. Rzeka na tym odcinku przepływa przez Puszcze Kozienicką i nie przyjmuje żadnych nowych zanieczyszczeń. Aluwia mają tu charakter piaszczysty. W dolnym biegu, od Kozienic do ujścia do Wisły w Świerżach Górnych, rzeka przepływa znowu przez tereny rolnicze. Osady aluwialne są na tym odcinku bardziej drobnoziarniste i mają zwykle charakter namułów. Zawierają one więcej minerałów ilastych, substancji organicznych oraz związków żelaza w porównaniu ze śródlęsnym biegiem Zagożdżonki. Do rzeki zrzucane są na tym odcinku ścieki komunalne z Kozienic i z elektrowni w Świerżach Górnych. Możliwy jest także spływ powierzchniowy zanieczyszczeń z obszarów rolniczych.

Metody badań

Próbki analizowanych osadów aluwialnych pobierano z przybrzeżnej strefy dna za pomocą czepaka co 250 m na całej długości rzeki Zagożdżonki oraz na jej pięciu dopływach. Lokalizację punktów opróbowania oraz rodzaj osadów przedstawia ryc. 1. Ogółem pobrano 180 próbek, które po wysuszeniu przesiewano na sitach o oczkach 0,2 mm i uśredniano. Próbkę roztwarzano w HCl (1:4) w temperaturze 90°C przez 1 godz. W przesączu oznaczano zawartości 20 pierwiastków, głównie metali ciężkich, metodą ICP-AES. Dodatkowo za pomocą metody CV-AAS oznaczono zawartości rtęci. Dla kilku wybranych próbek wykonano także badania składu fazowego przy użyciu dyfraktometru proszkowego i derywatografu.



Ryc. 1. Lokalizacja punktów opróbowania i charakter osadów

Fig. 1. Sampling points location and characteristic of sediments

Zawartości pierwiastków w aluwiach zlewni Zagożdżonki

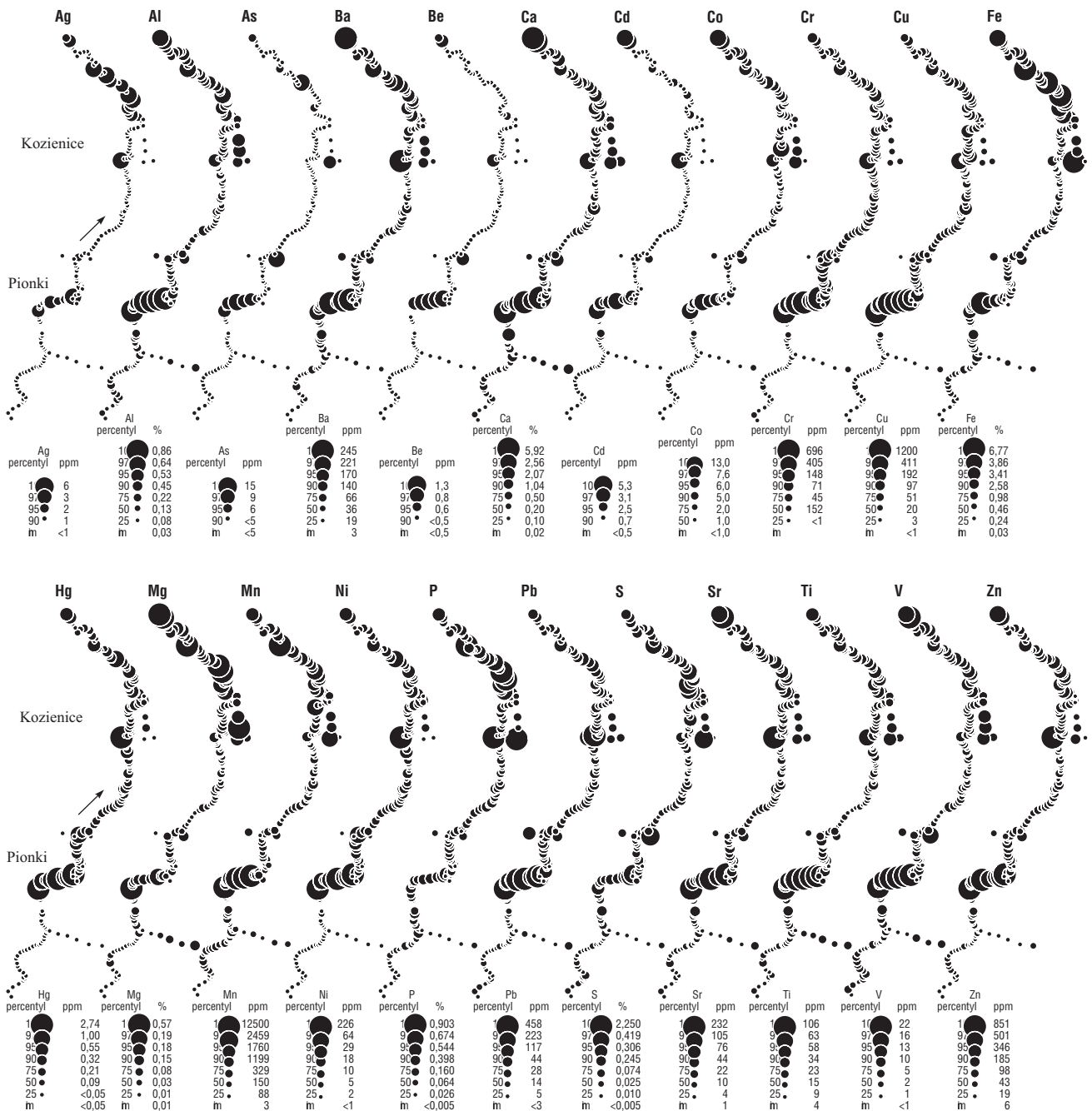
Zróźnicowanie zawartości pierwiastków ługowalnych kwasem solnym w badanych aluwiach przedstawiono na ryc. 2, a ich parametry statystyczne zestawiono w tab. 1.

Zawartość srebra w badanych osadach wynosi od <1 do 6 ppm. W górnym biegu Zagożdżonki (do Pionek) w osadach praktycznie nie stwierdza się występowania srebra. Poniżej miejsca zrzutu ścieków w Pionkach zanotowano maksymalne zawartości tego pierwiastka — dochodzące do 6 ppm. W dalszym biegu rzeki zanieczyszczenia srebrem szybko zmniejszają się do wartości <1 ppm. Poniżej oczyszczalni ścieków w Kozienicach występują aluwia o podwyższonej zawartości srebra (w granicach 1–4 ppm). Rozkład srebra sugeruje antropogeniczny charakter zanie-

czyszczeń aluwiów wiążący się z dopływem ścieków komunalnych, a jego źródłem mogą być laboratoria fotograficzne, szpitale i gospodarstwa domowe.

Ilość glinu w analizowanych aluwiach waha się od 0,03 do 0,86%. Niskie koncentracje tego pierwiastka obserwuje się głównie w piaszczystych osadach górnego biegu rzeki (przeciętnie 0,07%) i jej środkowego odcinka (przeciętnie 0,11%) oraz w osadach dopływów (przeciętnie 0,12%). Do wyraźnego wzbogacenia w glin dochodzi w obrębie miasta Pionki (średnio 0,44%) i poniżej Kozienic (średnio 0,21%). W Pionkach podwyższenie zawartości glinu należy wiązać z działalnością przemysłową (przynajmniej w części).

Zmienność arsenu zanotowano w granicach <5–15 ppm. Na odcinku od źródeł Zagożdżonki do Pionek aluwia zawierają nie więcej niż 5 ppm arsenu, podobnie jak osady



Ryc. 2. Zawartości pierwiastków w aluwiach zlewni Zagożdżonki

Fig. 2. The elements content in alluvium sediments of Zagożdżonka river catchment

innych nie zanieczyszczonych rzek Polski środkowej (Bojakowska & Sokołowska, 1992; Lis & Pasieczna, 1995). Wyraźnie podwyższone ilości arsenu stwierdzono na terenie Pionek (do 15 ppm). Leśny odcinek rzeki na powrót charakteryzują wartości <5 ppm tego pierwiastka w aluwiach. W jej dolnym biegu tylko nieliczne próbki koncentrują arsen w granicach 5–10 ppm.

Arsen należy do ruchliwych pierwiastków w środowisku. Wiele jego związków to formy rozpuszczalne w wodzie. Jest jednak łatwo sorbowany przez minerały ilaste, substancje organiczne oraz wodorotlenki żelaza. Próbkami o podwyższonej zawartości arsenu są zazwyczaj wzbogacone w żelazo, co pozwala przypuszczać, że w badanych aluwiach arsen jest związany głównie z wodorotlenkami żelaza.

W osadach rzecznych Zagożdżonki stwierdzono od kilku do 245 ppm baru. Najniższe zawartości (<20 ppm) występują w górnym odcinku rzeki. Na wysokości Pionek dochodzi do wzbogacenia aluwiów w bar (często >200 ppm). W piaszczystych osadach terenu zalesionego (na północ od Pionek) koncentracje baru obniżają się do wartości 7–89 ppm; średnio 38 ppm. W Kozienicach, gdzie rzeka przyjmuje nową porcję zanieczyszczeń, stężenie baru znów lokalnie przekracza 200 ppm. Poniżej Kozienic stężenia baru wynoszą od kilkudziesięciu ppm dla osadów piaszczystych do stu kilkudziesięciu dla szlamów organicznych (średnio 52 ppm). Przy ujściu Zagożdżonki do Wisły, koło Świerż Górnych, zawartość baru w aluwiach osiąga 245 ppm. Rozkład zawartości baru w profilu rzeki (ryc. 2) pozwala na stwierdzenie, że przyczyną zanieczyszczeń tym pierwiastkiem są głównie ścieki przemysłowe. W najpoważniejszym źródle zanieczyszczeń — ZTS „Pronit” SA w Pionkach związki baru były wykorzystywane do wyrobu amunicji sygnałowej.

Pomimo bardzo niskich zawartości berylu ($<0,5$ – $1,3$ ppm) zaznacza się charakterystyczne wzbogacenie w ten pierwiastek w obrębie Pionek wiążące się ze zrzutami ścieków. Podwyższoną ilość berylu zanotowano też w próbkach aluwiów przy ujściu Zagożdżonki do Wisły.

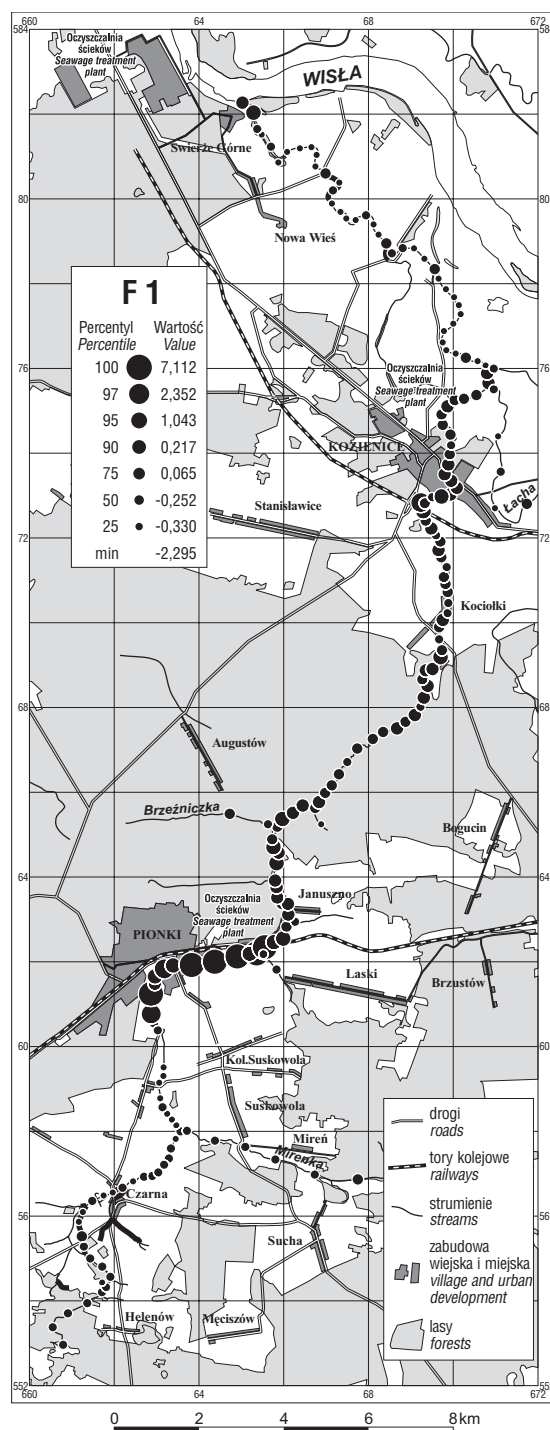
Zawartość wapnia mieści się w szerokich granicach (0,02–5,92%). Wyraźne wzbogacenie w wapń występuje w Pionkach (0,37–5,08%, średnio 1,53%), a jego źródłem mogą być pyły ze spalania węgla w paleniskach domowych, materiały budowlane i wapno pokarbidowe. W piaszczystych aluwiach górnego i puszczańskie odcinka Zagożdżonki przeciętne zawartości wapnia nie przekraczają 0,2%. Do ponownego wzrostu zawartości tego pierwiastka dochodzi w dolnym biegu rzeki (średnio 0,33%). Maksymalną zawartość (5,92%) zanotowano przy ujściu rzeki do Wisły, co można wiązać z działającą w pobliżu elektrownią „Kozienice” emitującą pyły wzbogacone w wapń.

Zawartość kadmu zwykle nie przekracza 0,5 ppm, a w Pionkach (na najbardziej zanieczyszczonym odcinku rzeki) dochodzi do 3 ppm. Nieco podwyższone ilości kadmu notowano też w Kozienicach (3 ppm) i przy ujściu w Świerżach Górnych (5,3 ppm). Źródłem kadmu są przypuszczalnie ścieki przemysłowe — jego związki używane są w produkcji pigmentów farb oraz jako stabilizatory do plastików i stopów lutowanych.

Aluwia w górnym odcinku rzeki (przed Pionkami) i na obszarach leśnych są ubogie w kobalt (<1 ppm). Podwyższone zawartości kobaltu dobrze pokrywają się ze strefami zrzutów ścieków przemysłowych lub komunalnych wzrastając w Pionkach do 13 ppm, a w Kozienicach — do 8 ppm. Nieco podwyższone zawartości kobaltu (2–6

ppm) występują w drobnoziarnistych osadach poniżej Kozienic, a przy ujściu w Świerżach Górnych jego ilość wynosi 10 ppm.

Najniższe stężenia chromu występują w górnym biegu Zagożdżonki (kilka ppm), a najwyższe w rejonie Pionek (do 696 ppm). W Pionkach częste są koncentracje powyżej 100 ppm chromu, a niekiedy — powyżej 500 ppm. Metal ten pochodzi ze ścieków przemysłowych i zapewne ma związek ze zrzutami wód pogalwanizacyjnych. Puszczański odcinek Zagożdżonki jest wyraźnie mniej zanieczyszczony chromem — w aluwiach jego zawartość waha się od



Ryc. 3. Analiza czynnikowa — rozkład przestrzenny czynnika F1 (Cu, Cr, Pb, Ni, Zn, Ti, Sr)

Fig. 3. Factor analysis — distribution of factor F1 (Cu, Cr, Pb, Ni, Zn, Ti, Sr)

kilku do kilkudziesięciu ppm (średnio 31 ppm). Wzrost zawartości chromu zaznacza się w Kozienicach. Tu w osadach dopływu Zagożdżonki (Aleksandrówki) zawartość chromu dochodzi do 359 ppm. W dolnym odcinku rzeki stężenia chromu obniżają się i aż do ujścia nie przekraczają 100 ppm.

W badanych osadach koncentracja miedzi waha się w granicach <1–1200 ppm. Od źródeł Zagożdżonki do Pionek zawartości tego metalu są niewielkie (<5 ppm). Najwyższy poziom osiągają one w Pionkach, gdzie na odcinku rzeki o długości około 4 km przeciętna zawartość miedzi wynosi 351 ppm (tab.1), z maksimum 1200 ppm. Tak znaczne zanieczyszczenie wiąże się przypuszczalnie z odprowadzaniem ścieków przemysłowych z ZTS. Na obszarze Puszczy Kozienickiej koncentracje miedzi w osadach obniżają się oscylując w granicach 2–132 ppm (przeciętnie 34 ppm).

Lokalny wzrost stężenia miedzi (do 264 ppm) zanotowano też w osadzie niewielkiego dopływu Zagożdżonki (Aleksandrówki) na południe od Kozienic. Osad ten wzbogacony jest również w wapń (2,26 %), kadm (3,30 ppm), chrom (359 ppm), żelazo (2,08 %), rtęć (1,01 ppm), mangan (1010 ppm), ołów (118 ppm) i cynk (507 ppm). W aluwach innych dopływów Zagożdżonki miedź występuje w niewielkich ilościach (<1–7 ppm), a w osadach potoku Łacha od 10 do 15 ppm. Aluwia dolnego odcinka Zagożdżonki zawierają 3–161 ppm, średnio 42 ppm miedzi.

Zawartość żelaza waha się od 0,03% do 4,38%. Przed Pionkami zawartości żelaza są niskie (średnio 0,26%). Lokalne wzbogacenie (do 1,71% żelaza) zanotowano w aluwach nieco powyżej miasta. W Pionkach przeciętne stężenie żelaza osiąga 1,94%, dochodząc maksymalnie do 3,93%. Śródleśny odcinek Zagożdżonki charakteryzuje się niskimi zawartościami żelaza (0,08–0,85%; średnio 0,38%). W Kozienicach lokalnie ilość żelaza osiąga 2,08%, ale generalnie koncentracje w rejonie miasta są zbliżone do występujących w Puszczy Kozienickiej. Wyraźny wzrost zawartości żelaza zaznacza się od ujścia dopływu Zagożdżonki — Łachy. Osady zawierają tu często powyżej 1% żelaza, a maksymalnie — 4,38%.

Wzrost zawartości żelaza w dolnym odcinku rzeki ma prawdopodobnie charakter naturalny. Znaczne ilości tego metalu są przynoszone przez Łachę, drenującą ciężkie mady tarasów zalewowych Wisły obfitujące w szczytki organiczne, torf i związki żelaza. W osadach Łachy stwierdzono maksymalnie 6,77% żelaza. Tak duże ilości żelaza wiążą się z obecnością jego własnych faz mineralnych. Nie są one dokładnie rozpoznane, ale możliwe jest występowanie zarówno uwodnionych tlenków lub wodorotlenków żelaza, jak i drobno rozproszonych siarczków. Wskazuje na to dobra korelacja żelaza i siarki w aluwach (tab. 2), przy stwierdzonej zwykle kilkukrotnej przewodzie żelaza nad siarką.

W górnym odcinku rzeki (do Pionek) zawartość rtęci nie przekracza 0,05 ppm. Między Pionkami a Kozienicami

Tab. 1. Parametry statystyczne pierwiastków chemicznych w aluwach Zagożdżonki

Table 1. Statistical parameters of chemical elements in Zagożdżonka river alluvium

Pierwiastek Element	Odcinek rzeki River section											
	Od źródeł do Pionek From source to Pionki town N = 35			W obrębie Pionek Pionki town N = 12			Od Pionek do Kozienic From Pionki town to Kozienice town N = 53			Od Kozienic do ujścia From Kozienice town to river mouth N = 58		
	Min.	Max.	Med.	Min.	Max.	Med.	Min.	Max.	Med.	Min.	Max.	Med.
Ag ppm	<1	<1	<1	<1	6	<1	<1	1	<1	<1	4	<1
Al %	0,03	0,21	0,07	0,19	0,86	0,43	0,04	0,43	0,11	0,06	0,63	0,20
As ppm	<5	<5	<5	<5	15	<5	<5	<5	<5	<5	10	<5
Ba ppm	3	130	16	48	243	108	7	89	38	7	245	52
Be ppm	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,3	0,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,6	<0,5
Ca %	0,02	1,07	0,10	0,37	5,08	1,53	0,04	1,07	0,18	0,05	5,92	0,33
Cd ppm	<0,5	1,0	<0,5	0,6	3,9	2,5	<0,5	0,7	<0,5	<0,5	5,3	<0,5
Co ppm	<1	1	<1	<1	13	4,0	<1	2	<1	<1	10	3
Cr ppm	<1	4	<1	16	696	281	3	149	31	3	81	17
Cu ppm	<1	5	<1	27	1200	351	2	132	34	3	161	42
Fe %	0,03	1,71	0,26	0,66	3,93	1,94	0,08	0,85	0,38	0,06	4,38	0,92
Hg ppm	<0,05	0,06	<0,05	0,09	2,74	0,73	<0,05	0,55	0,17	<0,05	0,55	0,12
Mg %	<0,01	0,06	0,01	0,05	0,57	0,12	<0,01	0,07	0,02	0,05	0,37	0,08
Mn ppm	3	341	128	147	12500	1314	15	355	116	13	2700	328
Ni ppm	<1	4	<1	9	226	44	<1	19	5	1	31	8
P %	<0,005	0,195	0,021	0,047	0,496	0,217	0,009	0,223	0,072	0,011	0,903	0,102
Pb ppm	<3	13	<3	24	458	171	<3	70	21	3	248	20
S %	<0,005	0,215	0,006	<0,015	0,635	0,105	<0,005	0,172	0,023	<0,005	0,551	0,064
Sr ppm	1	24	3	20	232	67	2	42	12	3	161	14
Ti ppm	4	25	9	22	106	59	4	32	11	7	37	18
V ppm	<1	5	1	5	22	11	<1	6	2	<1	16	4
Zn ppm	6	78	15	81	851	369	6	172	52	10	440	72

Tab. 2. Wyniki analizy czynnikowej dla aluwiiw zlewni Zagożdżonki (składowe główne, rotacja Varimax znormalizowana)

Table 2. Results of factor analysis for alluvium in Zagożdżonka river catchment (principal components, Varimax rotation)

Zmienna Variable	Czynnik F1 Factor F1	Czynnik F2 Factor F2
Al	0,560	0,747
Ba	0,472	0,805
Ca	0,666	0,556
Co	0,458	0,763
Cr	0,940*	0,202
Cu	0,942	0,135
Fe	0,238	0,935
Mg	0,304	0,781
Mn	0,520	0,493
Ni	0,868	0,252
P	0,159	0,892
Pb	0,929	0,160
S	0,036	0,711
Sr	0,743	0,514
Ti	0,772	0,524
V	0,578	0,740
Zn	0,783	0,542
% var. % of var.	41,86	39,13

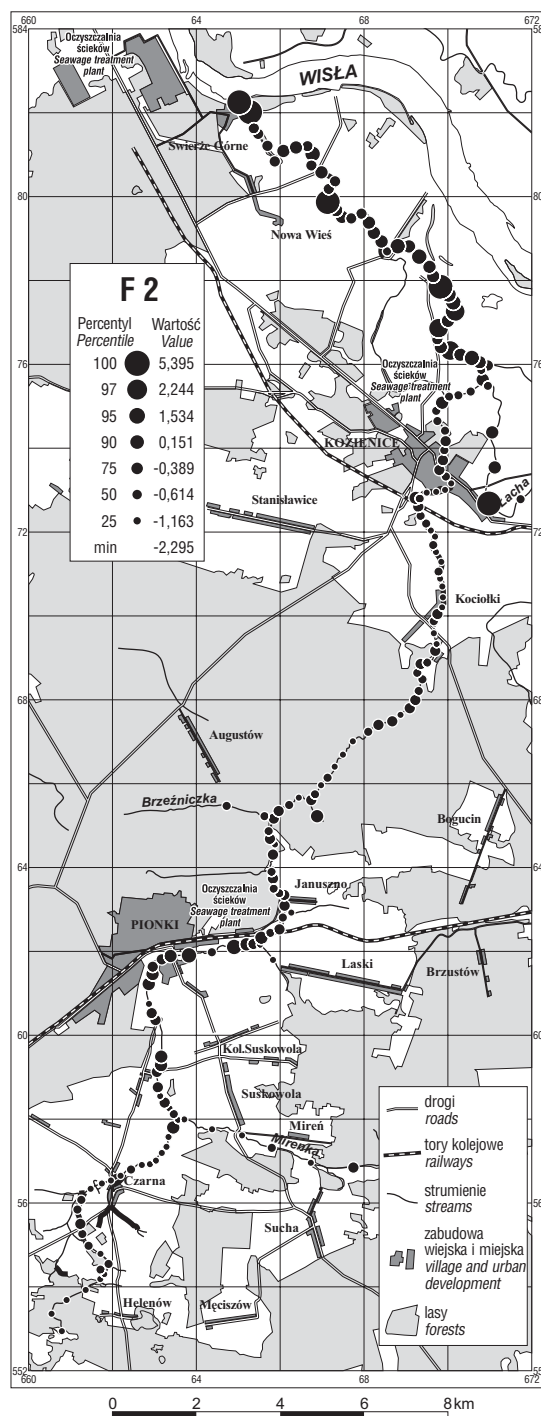
*czcionką pogrubioną wyróżniono wartości >0,7
values >0.7 marked bold

zaznacza się silny wzrost zawartości tego metalu (do 2,74 ppm). Na śródleśnym odcinku rzeki ilość rtęci jest wyraźnie podwyższona (0,09–0,55 ppm; średnio 0,17 ppm). Lokalną anomalię rtęci (1,01 ppm), zanotowano w osadzie niewielkiego dopływu Zagożdżonki w Aleksandrówce (na południe od Kozienic). Od Kozienic do ujścia rzeki w osadach występuje od <0,05 do 0,55 ppm rtęci (średnio 0,12). Rtęć osadach rzecznych pochodzi głównie ze ścieków przemysłowych i komunalnych. Źródłem rtęci w ściekach przemysłowych są prawdopodobnie jej związki stosowane w wieloletniej produkcji materiałów wybuchowych.

Zawartość magnezu w badanych aluwiiw jest niska (<0,01–0,57%). Wzbogacenia w ten pierwiastek występują w osadach w Pionkach (do 0,57 %) oraz w dolnym odcinku rzeki (do 0,37 %) przy ujściu do Wisły.

Ilości manganu są bardzo zróżnicowane: od kilku ppm do 1,25%. Poniżej Pionek osady są ubogie w ten pierwiastek — do 341 ppm (średnio 128 ppm). Najwyższe koncentracje tego pierwiastka występują w Pionkach, gdzie osiągają 12 500 ppm (średnio 1314 ppm). Poniżej Pionek zawartość manganu mieści się najczęściej w granicach 15–55 ppm średnio: 116 ppm. W Kozienicach nie obserwuje się wyraźniejszego dopływu manganu. Jego podwyższone koncentracje występują zaś w dolnym biegu rzeki (do 2700 ppm). Wpływa na to zapewne charakter osadów dennych wzbogaconych we frakcje drobnoziarniste. Rozkład zawartości manganu jest więc kształtowany przez dopływ ścieków przemysłowych (głównie z ZTS w Pionkach) i kontrolowany udziałem frakcji ilastej i zawiesiny organicznej w osadach.

Nie zanieczyszczony odcinek rzeki (przed Pionkami) charakteryzują niskie zawartości niklu (<1 ppm). Najwyższe koncentracje tego pierwiastka występują w Pionkach — po przyjęciu zrztu ścieków przemysłowych; średnio 44 ppm, maksymalnie — 226 ppm. Przepływając przez Puszcę Kozienicką rzeka szybko się oczyszcza. Aluwia zawierają tu około kilku ppm niklu. Nieco podwyższone koncentracje niklu występują poniżej oczyszczalni ścieków w Kozienicach, gdzie w wielu punktach stwierdzano kilkanaście ppm, a u ujścia w Świerżach Górnych — około 30 ppm.

**Ryc. 4. Analiza czynnikowa — rozkład czynnika F2 (Fe, P, Ba, Co, Mg, Al, V, S)****Fig. 4. Factor analysis — spatial distribution of factor F2 (Fe, P, Ba, Co, Mg, Al, V, S)**

Stężenia fosforu w aluwiach Zagożdżonki i jej zlewni mieszczą się w granicach od $<0,005$ – $0,903\%$. W górnym i środkowym odcinku rzeki zawartości fosforu są mało zróżnicowane i pozostają na niskim poziomie (do $0,160\%$). Wyższe koncentracje obserwuje się poniżej oczyszczalni ścieków w Kozienicach (do $0,903\%$). Punktową anomalię fosforu ($0,892\%$) zanotowano w potoku Łacha na południowo-wschodnim skraju Kozienic, gdzie stwierdzono też wysokie ilości żelaza ($6,77\%$) i siarki ($2,25\%$).

W aluwiach wykryto od <3 do 458 ppm ołowiu. W górnym odcinku rzeki osady zawierają tylko kilka ppm ołowiu. Zrzuty ścieków przemysłowych w Pionkach powodują wzrost koncentracji tego metalu (do 458 ppm, przy wysokiej przeciętnej zawartości — 171 ppm). Na terenie Puszczy Kozienickiej zawartość ołowiu obniża się (od <3 do 70 ppm; średnio 17 ppm). Kolejny wzrost zawartości ołowiu ma miejsce na terenie Kozienic, gdzie maksymalna koncentracja wynosi 248 ppm, zaś w aluwiach dolnego odcinka stwierdzano przeciętnie 20 ppm.

Najniższe zawartości siarki występują w górnym i środkowym biegu Zagożdżonki (średnio $0,006$ – $0,023\%$). Do znaczniejszej kumulacji siarki doszło w obrębie Pionek ($0,015$ – $0,635\%$; średnio $0,105\%$) oraz poniżej Kozienic (średnio $0,060\%$). Punktową anomalię ($2,250\%$) zanotowano w aluwium potoku Łacha wzbogaconym również w żelazo ($6,77\%$) i fosfor ($0,892\%$).

Osady aluwialne górnego odcinka rzeki są ubogie w stront (od 1 do kilkunastu ppm). Jego najwyższe koncentracje występują w rejonie Pionek (>200 ppm). Piaszczyste osady odcinka rzeki między Pionkami i Kozienicami są ubogie w stront (<20 ppm). W Kozienicach koncentracja tego pierwiastka lokalnie wzrasta do 115 ppm, a przy ujściu do 161 ppm Sr.

Tytan należy do pierwiastków mało ruchliwych w wodach powierzchniowych, stąd zawartości jego ługowalnych form są w badanych aluwiach niewysokie (4 – 106 ppm). Przed Pionkami osady korytowe Zagożdżonki zawierają do 10 ppm tytanu. Na najbardziej zanieczyszczonym odcinku (w Pionkach) koncentracje tytanu dochodzą do 106 ppm i obniżają się do kilku ppm na terenie Puszczy Kozienickiej.

Zawartości wanadu w analizowanych osadach wynoszą często od <1 do 3 ppm. Nieco podwyższone ilości (20 – 22 ppm) stwierdzono w Pionkach oraz poniżej Kozienic (10 – 15 ppm).

Korytowe osady Zagożdżonki są wyraźnie zanieczyszczone cynkiem. W górnym odcinku rzeki zawierają od 6 do 78 ppm tego metalu (średnio 15 ppm). Na czterokilometrowym odcinku w obrębie Pionek przeciętna ilość cynku wynosi 369 ppm, a maksymalnie — 851 ppm.

Poniżej Pionek osady ulegają oczyszczeniu — zawierają cynk w granicach 6 – 172 ppm, średnio 52 ppm. Lokalny wzrost koncentracji cynku (do 507 ppm) zaobserwowano w Kozienicach w aluwiach Zagożdżonki i jej dopływu — prawdopodobnie jako rezultat niekontrolowanego zrzutu ścieków. W dolnym biegu Zagożdżonki zawartości cynku w niektórych punktach przekraczają 200 ppm, a przy ujściu osiągają 440 ppm. Zanieczyszczenie cynkiem osadów rzecznych należy wiązać ze zrzutami ścieków, zarówno przemysłowych jak i komunalnych, w których cynk pochodzi np. z korozji rur wodociagowych oraz rynien i dachów z blach ocynkowanych. W ściekach przemysłowych duże koncentracje cynku pochodzą z zakładów metalowych oraz produkujących farby, gdzie wykorzystuje się biel cynkową.

Charakterystyka geochemiczna osadów w podłużnym profilu Zagożdżonki

Naturalny charakter środowiska geochemicznego aluwii Zagożdżonki wiąże się z budową geologiczną jej zlewni. W górnym i środkowym biegu rzeka drenaże głównie eluwia piaszczyste glin zwałowych zlodowacenia środkowopolskiego i piaski eoliczne holocenu, w dolnym zaś — piaski, żwiry i namuły doliny Wisły. Prawdopodobnie pierwotne stosunki geochemiczne zostały zachowane obecnie tylko w górnej części zlewni, powyżej miasta Pionki. Niewielkiemu przeobrażeniu uległy osady w dolnym biegu rzeki drenującej utwory aluwialne doliny Wisły. Na innych odcinkach rzeki osady korytowe uległy silnemu przeobrażeniu w wyniku oddziaływania zakładów przemysłowych usytuowanych w dolinie — w Pionkach i Kozienicach. Wpływ czynników antropogenicznych na chemizm aluwii wyraża się zróżnicowaniem parametrów statystycznych badanych pierwiastków na poszczególnych odcinkach rzeki (tab. 1). W stosunku do aluwii górnego, źródłowego odcinka rzeki (powyżej Pionek) na krótkim, około 4 kilometrowym odcinku w obrębie Pionek, następuje gwałtowny wzrost zawartości wszystkich badanych pierwiastków (ryc. 2), a najwyraźniej — cynku, ołowiu, chromu, miedzi, niklu, kadmu i rtęci. Jest to zespół pierwiastków związany głównie z działalnością ZTS „Pro-nit”, a przede wszystkim galwanizerni. W rejonie Pionek znamieną jest koncentracja próbek o anomalnych zawartościach chromu, ołowiu, miedzi, rtęci, cynku, strontu, niklu, tytanu, wapnia, baru, glinu, wanadu, manganu, arsenu, berylu i kadmu (3% populacji). Przepływając przez lasy Puszczy Kozienickiej rzeka redukuje znacznie poziom zanieczyszczeń prawie do wartości tła geochemicznego. Jednak zawartości ołowiu, chromu, miedzi, niklu i rtęci pozostają nadal na wysokim poziomie. Poniżej Kozienic zawartości większości pierwiastków wyraźnie wzrastają, a najwyższymi koncentracjami wyróżnia się zespół ołów–chrom–miedź–rtęć, który jednak nie osiąga poziomu stężeń obserwowanych w rejonie Pionek. Dla dolnego biegu rzeki anomalie obejmują inny zespół pierwiastków — fosfor–żelazo–magnez–siarka–srebro i prawdopodobnie mają pochodzenie geologiczno-antropogeniczne. U ujścia Zagożdżonki do Wisły pojawiają się anomalne koncentracje strontu, wapnia, magnezu, baru, wanadu i kadmu związane ze zrzutami ścieków elektrociepłowni Kozienice z oczyszczalni w Świerżach Górnych oraz opadami pyłów z elektrociepłowni.

Podobny charakter rozkładów zawartości metali ciężkich (kadmu, chromu, miedzi, rtęci, ołowiu i cynku) w osadach rzecznych w stosunku do źródeł zanieczyszczeń obserwowano również w aluwiach Pisi (Bojakowska i in., 1996), Bzury (Bojakowska, 1993) oraz Chechła i Łuszówki (Ciszewski, 1994, 1997). Aluwia Pisi powyżej Żyrardowa zawierają metale ciężkie w granicach tła geochemicznego. Poniżej miejsca zrzutu ścieków komunalnych i przemysłowych z Żyrardowa zawartość miedzi w 1994 r. wynosiła 68 ppm, rtęci — $8,70$ ppm, cynku — 144 ppm, a ołowiu — 47 ppm. W 2001 r. w tym samym miejscu notowano dwukrotny spadek koncentracji miedzi i znacznie obniżoną zawartość cynku, podczas gdy ilość ołowiu nie uległa zmianie. W aluwiach Bzury poniżej Zgierza koncentracja chromu osiąga 135 ppm, miedzi — 192 ppm, rtęci $3,85$ ppm, Pb — 235 ppm, i cynku — 632 ppm. Źródłem tych wysokich stężeń są ścieki przemysłowe Zgierza, gdzie zlokalizowane są Zakłady Przemysłu Barw-

ników „Boruta” S.A. i Fabryka Kwasu Cytrynowego (Lis & Pasieczna, 1998). W aluwiach Chechła (Ciszewski, 1994, 1997) najwyższe zawartości cynku (do 14%), kadmu (do 889 ppm) i ołowiu (do 49 092 ppm) występują w pobliżu miejsca zrzutu wód dołowych z kopalni rud cynku i ołowiu Trzebionka trafiających do rzeki poprzez potok Luszówka. W miejscu ujścia rzeki Ropy do Chechła następuje w aluwiach gwałtowny wzrost zawartości miedzi pochodzącej ze ścieków rafinerii ropy naftowej w Trzebini.

Cytowane badania potwierdzają zmniejszanie koncentracji metali ciężkich w profilach podłużnych rzek wraz ze zwiększaniem odległości od źródeł zanieczyszczeń. Zjawisko to jest efektem działania wielu czynników, takich jak: rodzaj i wielkość ognisk zanieczyszczeń, odczyn, potencjał redox, wielkość cząstek zawiesiny i jej skład chemiczny, rodzaj i tempo sedimentacji, prędkość przepływu, głębokość wody, morfologia koryta rzeki itp.

Badania zależności między pierwiastkami chemicznymi w aluwiach wykonano metodą analizy czynnikowej, która pozwala na redukcję zmiennych do mniejszej ich liczby. Zmienne te noszą nazwę czynników. Zastosowano najczęściej używany w badaniach statystycznych wariant metody składowych głównych z rotacją znormalizowaną Varimax. Dla analizowanego zbioru danych geochemicznych wydzielono 2 czynniki (tab. 2). W obliczeniach pominięto Ag, As, Be, Cd i Hg ze względu na ich zawartości mieszczące się poniżej granic oznaczalności stosowanych metod analitycznych. Wyniki tej analizy zilustrowano na mapach (ryc. 3 i 4).

Czynnik F1 — Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, Ti i Zn (ryc. 3) wyczerpujący 41,86% (tab. 2) wariacji najsilniej zaznacza się w aluwiach z rejonu Pionek. Jego podwyższone wartości widoczne są również między Pionkami a Kozienicami. Zespół pierwiastków reprezentowanych w czynniku F1 związany jest z działalnością przemysłu chemicznego i metalurgicznego w Pionkach.

Czynnik F2 — grupujący Al, Ba, Co, Fe, Mg, P, S, i V (ryc. 4) stanowi 39,13% wariacji i dotyczy aluwiów dolnego odcinka rzeki, od oczyszczalni ścieków w Kozienicach do ujścia. Czynnikiem ten obrazuje głównie naturalne stosunki geochemiczne środowiska aluwiów dolnego biegu Zagożdżonki drenującej utworzy tarasu zalewowego Wisły. Aluwia te, ze znaczącym udziałem frakcji ilastych i pyłowych (ryc. 1) oraz substancji organicznych, są wzbogacone w szereg pierwiastków (Al, Fe, Mg, Ba) w stosunku do zdecydowanie piaszczystych aluwiów górnego i środkowego biegu rzeki. Elementami pochodzenia antropogenicznego zawartymi w czynniku F2 są prawdopodobnie fosfor i siarka pochodzące, bądź ze ścieków bytowych (fosfor), bądź z opadu pyłów elektrociepłowni Kozienice (siarka).

Podsumowanie

Środowisko geochemiczne aluwiów Zagożdżonki uległo silnemu przeobrażeniu w wyniku działalności przemysłu chemicznego i metalurgicznego w Pionkach. Zbliżone do pierwotnych stosunki geochemiczne zachowały się jedynie w osadach źródłowego odcinka rzeki (powyżej Pionek) oraz niektórych dopływów (Mirenka, Brzeźniczka). Pierwiastkami zanieczyszczającymi aluwia od Pionek do Kozienic są: chrom, ołów, miedź, rtęć, cynk, stront, nikiel, tytan, wapń, arsen, beryl i kadm.

Stopień antropogenicznego przeobrażenia aluwiów poniżej Kozienic jest mniej wyraźny — zaznacza się tylko wzbogacenie w fosfor, siarkę i srebro.

Wpływ elektrociepłowni Kozienice zaznacza się wysokimi zawartościami rtęci, strontu, cynku, wapnia, baru i kadmu w aluwiach poniżej jej oczyszczalni ścieków oraz podwyższonymi zawartościami siarki w aluwiach prawie całej zlewni. Siarka prawdopodobnie pochodzi z opadów pyłów ze spalania węgla kamiennego, znoszonych do rzeki w wyniku spływu powierzchniowego.

Przeprowadzone badania wykazały małą skuteczność zatrzymywania metali i innych pierwiastków przez oczyszczalnie ścieków i wyraźne antropogeniczne zanieczyszczenie osadów strumieniowych, szczególnie w rejonie Pionek. Bardzo wysokie koncentracje pierwiastków zanieczyszczających osady na około czterokilometrowym odcinku w obrębie Pionek wskazują, że metale dostają się do rzeki również w formie spływu powierzchniowego, bądź niekontrolowanych zrzutów ścieków.

Wyraźny spadek stężenia badanych pierwiastków w obrębie Puszczy Kozienickiej należy wiązać z procesami samooczyszczania (rozcieńczenie, desorpcja, zakwaszenie), jakie zachodzą w miarę oddalania się od źródła zanieczyszczenia.

Literatura

- BOJAKOWSKA I. 1993 — Pierwiastki śladowe w osadach aluwialnych Bzury — profil Zgierz–Cicholewy. *Prz. Geol.*, 42: 633–639.
- BOJAKOWSKA I. & SOKOŁOWSKA G. 1992 — Charakterystyka geochemiczna aluwiów głównych rzek Polski. *Prz. Geol.*, 41: 16–20.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G. & LEWANDOWSKI P. 1996 — Metale ciężkie w glebach tarasów zalewowych Pisi. *Prz. Geol.*, 45: 75–77.
- CISZEWSKI D. 1994 — Rozprzestrzenienie metali ciężkich w osadach dennych rzeki Chechło. *Prz. Geol.*, 43: 116–121.
- CISZEWSKI D. 1997 — Source of pollution as a factor controlling distribution of heavy metals in bottom sediments of Chechło River (south Poland). *Environ. Geology*, 29, 1/2, 50–57.
- GRZEGORCZYK M., KOPYCKI A., KOWALCZEWSKI A., KWAŚNIEWSKA U., LATUSEK J., ŁUGOWSKI D., MORAWSKA M., OKLEJA J., PRAJWOWSKI J., WOJCIECHOWSKI K. & ZBROŚ J. 1997 — Raport o stanie środowiska w województwie radomskim w 1996 r. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Radom, p.148.
- KABATA-PENDIAS A. & PENDIAS H. 1999 — Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa.
- LIS J. & PASIECZNA A. 1995 — Geochemical Atlas of Poland 1: 2 500 000. Polish Geological Institute. Warsaw, p. 34, plates — 72.
- LIS J. & PASIECZNA A. 1998 — Geochemical Atlas of Łódź agglomeration 1: 100 000. Part I. Polish Geological Institute. Warsaw, p. 17, plates — 72.
- MAKOWSKA A. 1969 — Arkusz Radom Mapy geologicznej Polski 1:200 000, wyd. A. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- MAKOWSKA A. 1968 — Objaśnienia do arkusza Radom Mapy geologicznej Polski 1: 200 000, Państw. Inst. Geol.
- PIASECKI K. 1985 — Puszcza Kozienicka. Wydaw. PTTK „Kraj”, Warszawa.
- Słownik** geograficzny Królestwa Polskiego i innych krajów słowiańskich, tom IV, (1884) — Nakładem Władysława Walewskiego. Druk „Wieku”, Warszawa.
- ŻARSKI M. 1992 — Szczegółowa Mapa geologiczna Polski 1:50 000, ark. Kozienice, Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- ŻARSKI M. 1996 — Objaśnienia do Szczegółowej Mapy geologicznej Polski 1:50 000, ark. Kozienice, Państw. Inst. Geol. Warszawa.

Praca wpłynęła do redakcji 17.05.2005 r.
Akceptowano do druku 17.12.2006 r.