

Tomasz HAZIAK, Anna CZAPLICKA-KOTAS\*  
Zbigniew ŚLUSARCZYK, Ewa SZALIŃSKA

Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, \*e-mail: aczapl@pk.edu.pl

## Przestrzenne zmiany stężeń cynku w osadach dennych Zbiornika Czorsztyńskiego

Przeprowadzona analiza wykazała, że osady denne Zbiornika Czorsztyńskiego są zanieczyszczone cynkiem w nieznacznym stopniu. Naturalne zanieczyszczenie zbiornika cynkiem jest związane z budową geologiczną terenu zlewni i glebami. Przekroczenia naturalnej zawartości można się doszukać w działalności antropogenicznej, związanej ze splywami z pól uprawnych oraz ściekami bytowo-gospodarczymi. Wyraźne są przestrzenne zmiany w rozkładzie stężeń cynku w osadach dennych zbiornika. Największe koncentracje cynku obserwuje się wzdłuż dawnego koryta Dunajca. Występuje wysoka dodatnia korelacja między stężeniem cynku a substancją organiczną oraz między stężeniem cynku i frakcją ilastą w osadach dennych. Obserwuje się także bardzo wysoką korelację pomiędzy zawartością cynku w osadach dennych a zawartością miedzi, żelaza i niklu. Stężenie cynku w osadach nie stanowi potencjalnego zagrożenia dla organizmów bentosowych zgodnie z kryterium ekotoksykologicznym LEL i SEL.

**Słowa kluczowe:** Zbiornik Czorsztyński, cynk, osady denne, korelacje, metale

### Wstęp

Zazwyczaj występowanie metali ciężkich, w tym cynku, w glebach i skałach na ich naturalnym poziomie nie stanowi zagrożenia dla ekosystemów. Obecnie naturalna zawartość metali ciężkich w środowisku jest modyfikowana w wyniku presji antropogenicznej. Do zlewni metale mogą być dostarczane ze źródeł zanieczyszczeń naturalnych i związanych z działalnością człowieka, następnie transportowane są wraz z płynącą wodą do najbliższego zbiornika wodnego. Znaczne ilości metali, w tym cynku, wiązane są w osadach dennych [1]. Metale ciężkie, nawet po likwidacji pierwotnych źródeł zanieczyszczeń, w niekorzystnych warunkach mogą migrować pomiędzy osadami dennymi zbiornika a wodą. Badanie stężeń metali w osadach pozwala na przewidywanie skutków potencjalnego zagrożenia dla życia biologicznego w zbiorniku [2]. Między innymi zagrożenie metalami ciężkimi zawartymi w środowisku wodnym dla flory i fauny zależy od stężenia cynku i od jego dostępności, zależnej z kolei od formy jonowej oraz twardości wody i odczynu wody. Cynk, jak inne metale, ulega bioakumulacji w organizmach wodnych.

Badania stężenia jednego z metali ciężkich - cynku - w osadach dennych wykonano po raz pierwszy dla stosunkowo młodego (napelnionego po raz pierwszy w 1997 roku) Zbiornika Czorsztyńskiego. Ponadto, w próbkach osadów dennych zbadano zawartości substancji organicznej i skład granulometryczny. Próbkami osadów

dów dennych przeznaczonych do badań pobrano z 13 punktów pomiarowych usytuowanych w obrębie Zbiornika Czorsztyńskiego. Wyniki zostały porównane z wartością tła geochemicznego wg Turekiana [3]. Przeanalizowano zależności pomiędzy zawartością cynku i substancji organicznej oraz między zawartością cynku i frakcją osadów dennych. Ponadto, sprawdzono korelację pomiędzy cynkiem a kilkoma metalami współwystępującymi w osadach dennych zbiornika. Aby ocenić potencjalny wpływ zanieczyszczenia cynkiem na organizmy bentosowe, wzięto pod uwagę kryteria ekotoksikologiczne [4].

## 1. Charakterystyka zlewni

Zbiornik Czorsztyński jest zlokalizowany w 173,3 km Dunajca [5], w górnej części jego zlewni [6] w powiecie nowotarskim w województwie małopolskim. Podłoże skalne w rejonie zapory budują twory wieku jurajskiego i kredowego, zróżnicowane pod względem litologicznym, charakteryzujące się niezwykle skomplikowaną tektoniką. Podłoże skalne składa się z łupków, wapieni krzemionkowych, radiolarytów, wapieni z rogowcami, utworów marglisto-fliszowych, brekcji tektonicznych [7].

Główne funkcje Zbiornika Czorsztyńskiego to: funkcja przeciwpowodziowa, wyrównanie przepływów poniżej zbiornika, produkcja energii elektrycznej oraz rekreacyjna.

Parametry Zbiornika Czorsztyńskiego charakteryzuje powierzchnia zlewni równa 1147 km<sup>2</sup> (16,4% dorzecza Dunajca), przepływ średni roczny 23,8 m<sup>3</sup>/s, całkowity odpływ średni roczny 750 mln m<sup>3</sup> (23,6% odpływu Dunajca). Pojemność całkowita zbiornika wynosi 234,5 mln m<sup>3</sup>, użyteczna 198,0 mln m<sup>3</sup> [6].

Zespół zbiorników Czorsztyński i Sromowiecki znajduje się w dorzeczu Dunajca i Białki, są one zasilane wodami spływającymi z obszaru 1287 km<sup>2</sup> [8]. Rzeki te odwadniają w kierunku północnym poprzez sieć strumieni stoki Tatr, Pogórza Spisko-Gubałowskiego oraz w dalszym biegu część Kotliny Nowotarskiej [9].

Prócz Białki i Dunajca do Zbiornika Czorsztyńskiego dopływają małe potoki. Mniejsze prawostronne dopływy to: Przykopa, Branisko, Kosarzyska. Lewostronne dopływy do zbiornika to potoki: Piekiełko, Limierzysko, Mizerzanka, Kluszkowianka [10].

Zapora Zbiornika Sromowieckiego jest posadowiona w 171,4 km biegu Dunajca, a zbiornik ten przyjmuje wody ze zbiornika głównego oraz zlewni własnej o powierzchni 140 km<sup>2</sup>. Dopływem prawostronnym jest rzeka Niedziczanka, a lewostronnym Głęboki Potok.

## 2. Tło geochemiczne cynku

Tło geochemiczne jest to naturalna zawartość pierwiastka w badanym środowisku, która jest związana z budową geologiczną podłoża. Zróżnicowanie budowy geologicznej zlewni Zbiornika Czorsztyńskiego odzwierciedla cała gama osadów:

od głębokomorskich, do których należą radiolaryty i wapienie rogowcowe serii pienińskiej, do płytkowodnych osadów serii czorsztyńskiej z wapieniami organodetrytycznymi i dużym udziałem wapieni krynoidowych. Najwyższe ogniwa serii skałkowych i osłony skałkowej to osady o charakterze fliszu - piaskowce, zlepieńce i łupki [11, 12]. Minerale tych utworów skalnych są wypłukiwane i poprzez potoki i rzeki górskie transportowane do Zbiornika Czorsztyńskiego w postaci: węglanów, siarczków, jonów potasu, sodu i wapnia oraz jako domieszki baru i żelaza. Związki cynku stanowią domieszkę w skałach węglanowych [13]. Ponadto krystaliczne tlenki żelaza mogą wiązać cynk, jak również substancje organiczne i siarczki [14].

Wśród gleb zlewni Dunajca przeważają gleby brunatne i brunatne wylugowane o spoiwie węglanowym oraz rędziny brunatne powstałe z wapieni jurajskich, a na stokach gleby średnio głębokie, gliniaste i pylasto-gliniaste, o składzie mechanicznym glin ciężkich oraz glin pylastych średnich.

Średnia zawartość cynku w glebach to przedział wartości 30÷125 mg/kg [15]. Xie i Lu podają wartości z przedziału 10÷300 mg/kg [16]. W Polsce zanotowano najniższe stężenie cynku w glebach bielcowych i płowych, a najwyższe w ciężkich glebach brunatnych i madach [15].

Skład chemiczny wód spływających ze zlewni jest wypadkową opisanych wyżej utworów zarówno skalnych, jak i glebowych [17].

### **3. Źródła zanieczyszczeń presji antropogenicznej środowiska wodnego Zbiornika Czorsztyńskiego**

Zanieczyszczenia dostają się do zlewni Zbiornika Czorsztyńskiego ze źródeł punktowych i obszarowych w sposób kontrolowany, a czasem niekontrolowany.

W bezpośrednim sąsiedztwie Zbiornika Czorsztyńskiego zlokalizowane są oczyszczalnie ścieków w miejscowościach: Maniowy, Mizerna, Kluszkowce, Czorsztyn, Niedzica, Frydman, Dębno. Ponadto oczyszczone ścieki komunalne i przemysłowe (w tym z instalacji do podczyszczania ścieków garbarskich) w Nowym Targu zrzucane są do Dunajca około 16 km przed zbiornikiem. Odnotowywane podwyższone stężenia chromu poniżej oczyszczalni w Nowym Targu świadczą o niekontrolowanych zrzutach ścieków [18, 19].

Źródłami zanieczyszczeń punktowych są głównie zrzuty ścieków surowych, niedostatecznie oczyszczonych, z nieskanalizowanych terenów, powstające w wyniku działalności bytowo-gospodarczej człowieka, oraz ścieki przemysłowe. Do Dunajca i Białki spływają ścieki komunalne pochodzące z gospodarstw domowych zawierające fekalia, odpadki kuchenne i środki czystości, powodując dostawę do rzeki i zbiornika materii organicznej oraz rozpuszczonych substancji mineralnych w postaci azotanów i fosforanów [20]. Ścieki komunalne, w tym niewystarczająco oczyszczone, są źródłem biogenów, metali ciężkich, pestycydów, fenoli, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, amin aromatycznych, polichlorowa-

nych bifenyli, nitrozoamin, dioksyn, trójchlorometanów czy substancji powierzchniowo czynnych [21, 22].

Zanieczyszczenia obszarowe pochodzą ze spływu powierzchniowego i erozji gleb z terenów rolniczych, obszarów leśnych oraz z nieskanalizowanych zurbanizowanych obszarów. Rolnicze i hodowlane wykorzystanie zlewni, a w szczególności uprawa zbóż i wypas owiec, jak również przepuszczalność gleb, zasilanie wód powierzchniowych płytkimi wodami gruntowymi oraz zalesienie terenu wpływają na wielkość i skład spływu powierzchniowego. Zanieczyszczenia rolnicze zawierają znaczne ilości substancji biogenicznych (N, P, S, C) obecnych w: nawozach mineralnych i naturalnych, pozostałościach roślinnych po zbiorach, ściekach socjalno-bytowych [23]. Ponadto nawozy, środki ochrony roślin, osady ściekowe, którymi nawożone są pola uprawne i kompost, zawierają niewielkie ilości metali ciężkich, w tym cynku, który może być transportowany do wód wraz ze spływem powierzchniowym [24-27]. Innymi wymienianymi w piśmiennictwie źródłami podwyższonych stężeń cynku w wodach powierzchniowych są: korozja ocynkowanych blach dachowych i karoseryjnych, dzikie wysypiska śmieci [28]. Ponadto wraz z opadami atmosferycznymi do Zbiornika Czorsztyńskiego przedostają się zanieczyszczenia z powietrza atmosferycznego, w tym pyły zawierające związki cynku pochodzące ze spalania węgla [29].

## 4. Materiały i metody

### 4.1. Pobieranie i przygotowanie próbek osadów dennych do analizy

W sierpniu 2006 roku zostały pobrane próbki osadów dennych z punktów pomiarowych usytuowanych w obrębie Zbiornika Czorsztyńskiego. Lokalizację punktów przedstawiono na rysunku 1.

System GPS służył do mierzenia położenia punktów w czasie pomiarów. Próbkę osadów pobrano, stosując opuszczany na linie chwytacz dna typu Ekmana, a miąższość pobieranej warstwy wynosiła 3 cm. Materiał badawczy umieszczono w plastikowych woreczkach oznakowanych etykietą i przetransportowano do laboratorium. Próbki były suszone przez 24 godziny w temperaturze 105°C, a następnie rozdrabniane w porcelanowym moździerzu i przesiewane przez sita o wielkości oczek 63 µm. Tak przygotowana próbka posłużyła do analizy stężeń cynku. Zabezpieczono również próbki osadów dennych do analizy składu granulometrycznego i zawartości substancji organicznej.

### 4.2. Oznaczenie zawartości substancji organicznej

Substancja organiczna w osadach dennych Zbiornika Czorsztyńskiego oznaczona została metodą wagową, która polega na wyprażaniu próbki osadów w piecu muflowym w temperaturze 550°C przez 2 godziny. Ubytek masy określa zawartość substancji organicznej. Do określenia ilości substancji organicznej w próbkach

osadów dennych posłużono się metodyką z katalogu Instytutu Ochrony Środowiska „Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin” [30].

#### 4.3. Analiza granulometryczna

Pomiar uziarnienia wykonano w oparciu o metodę opracowaną przez Loizeau i innych [31]. Około  $1\pm 2$  g mokrej próbki umieszczono w zlewce o pojemności 20 ml, rozcieńczono w 10 ml wody zdejonizowanej i umieszczono w kąpielii ultradźwiękowej na 10 minut.

Analizy uziarnienia przeprowadzono w urządzeniu z laserowym źródłem światła o długości fali  $\lambda = 750$  nm i średnicy 13 nm. Wiązkę światła prostopadle przepuszczano przez wznoszący się ku górze strumień cząstek badanej próbki.

Przed analizą granulometryczną próbka została przepuszczona przez sito o wielkości oczek 1 mm [30].

### 5. Ekstrakcja i oznaczenie stężenia cynku

Ekstrakcja zupełna została przeprowadzona na wysuszonych, zmielonych i przesianych próbkach osadów (frakcja  $< 63 \mu\text{m}$ ). Oznaczenia dokonano zgodnie z metodyką stosowaną w Instytucie F.-A. Forela Uniwersytetu Genewskiego. Ekstrakcji dokonano na 0,2 g próbkach badanych osadów z dodatkiem mieszaniny kwasów o stężeniach 65%  $\text{HNO}_3$  oraz 40% HF w piecu mikrofalowym firmy Lavis Ethos typu EM-2. Oznaczenia cynku przeprowadzono metodą ICP-MS (Hewlett Packard model HP4500 series 100). Do kalibracji urządzenia użyto roztworów wzorcowych firmy Merc ICP multi-element standard 10580 solution VI i 11355 solution IV. Błąd oznaczenia cynku wynosi do 8%.

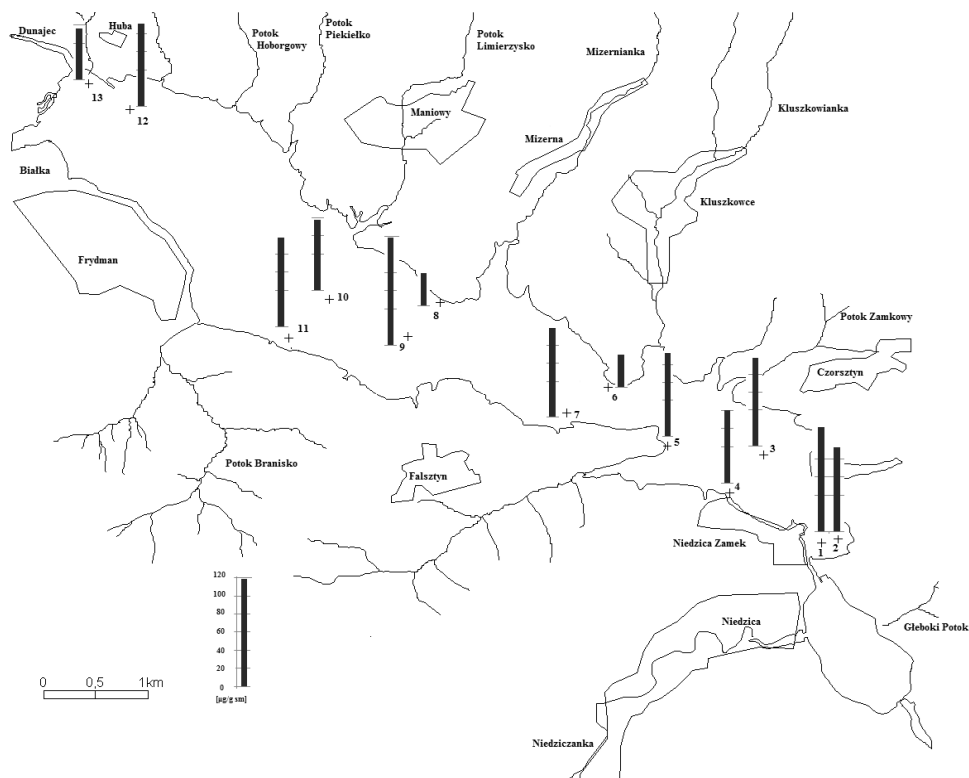
Stężenia kadmu, miedzi, żelaza, manganu, niklu oraz ołowiu w osadach dennych przeanalizowano analogicznie jak dla cynku, oznaczając metale metodą ICP-MS, poprzedzoną ekstrakcją zgodnie z metodyką stosowaną w Instytucie F.-A. Forela Uniwersytetu Genewskiego.

### 6. Wyniki

W efekcie zastosowanych metod uzyskano wyniki dotyczące stężenia cynku, substancji organicznej oraz składu granulometrycznego próbek.

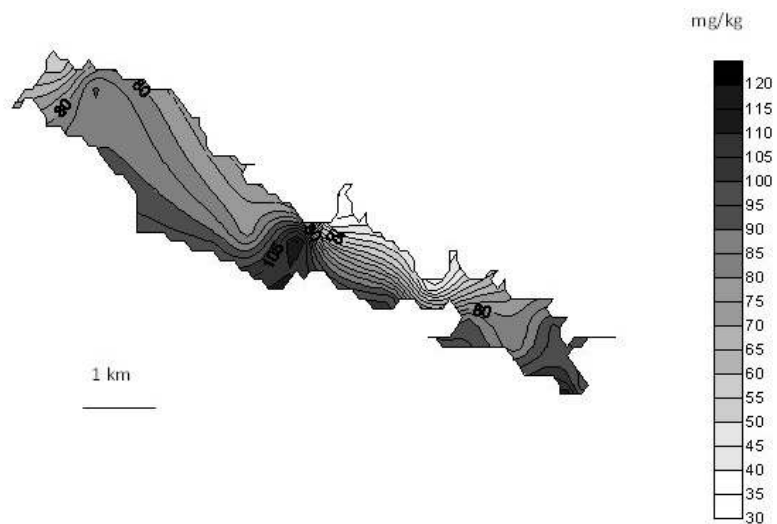
Wyniki analizy absorpcji spektrofotometrycznej wykazały stężenia cynku (średnia z dwóch pomiarów) w osadach dennych przedstawione graficznie na rysunkach 1 i 2.

Stężenia cynku w osadach dennych Zbiornika Czorsztyńskiego (rys. 1, 2) wahały się w zakresie  $35,8\div 118,2$  mg/kg. Najwyższe stężenia wystąpiły w środkowej części zbiornika 118,2 mg/kg i przy zaporze zbiornika 114,9 mg/kg. Najniższe wartości stężeń cynku można zauważyć w okolicy dopływu Dunajca do zbiornika i wzdłuż lewego brzegu zbiornika z wyjątkiem części przyzaporowej.



Rys. 1. Stężenia cynku w osadach dennych Zbiornika Czorsztyńskiego

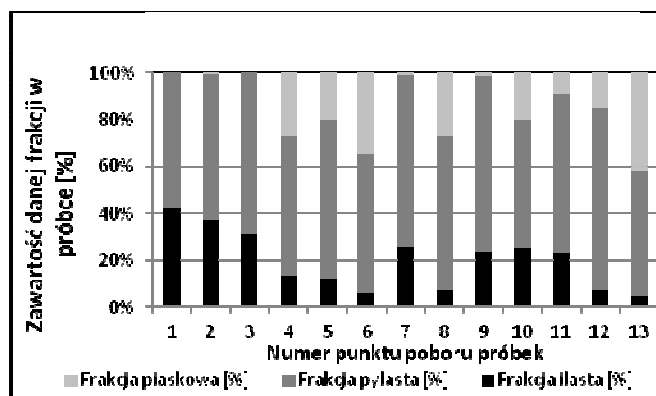
Fig. 1. Zinc concentrations in the Czorsztyn Reservoir sediments



Rys. 2. Mapa przestrzennych zmian stężenia Zn w osadach dennych Zbiornika Czorsztyńskiego (Surfer)

Fig. 2. Spatial distribution of zinc in the Czorsztyn Reservoir sediments (Surfer)

Granulometrię osadów analizowano pod kątem zawartości trzech frakcji: piaskowej ( $2,0 \div 0,063$  mm), pyłowej ( $0,063 \div 0,002$  mm) oraz iłowej ( $< 0,002$  mm) (rys. 3).



Rys. 3. Skład granulometryczny poszczególnych próbek osadów

Fig. 3. Grain-size distribution for sediment samples

Maksymalną zawartość frakcji piaskowej na obszarze zbiornika odnotowano w próbkach znajdujących się przy ujściu rzeki Dunajec do zbiornika (część górna) i części środkowej (przybrzeżnej) zbiornika, która wynosiła odpowiednio 42,27 i 35,01%. W sąsiedztwie zapory zawartość piasku pozostawała w granicach od 0,02 do 0,57%, a w centralnej części zbiornika zawartość piasku wahała się w przedziale  $9,14 \div 27,1\%$  z wyjątkiem lokalnego minimum znajdującego się w punkcie 9, gdzie odnotowano 1,39%.

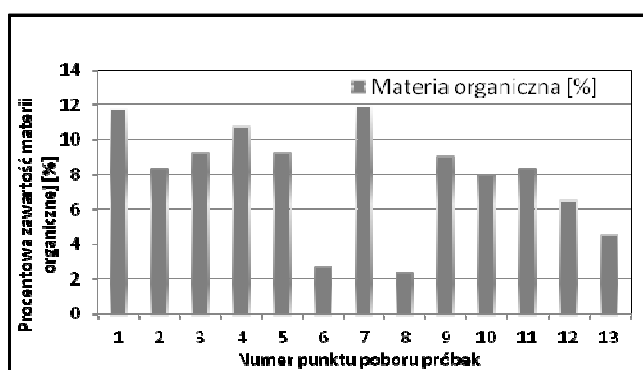
Największa zawartość frakcji pyłowej wystąpiła w cofce zbiornika i wynosiła ona 77,56%. Najmniejsze zaś wartości zaobserwowano blisko poprzedniego punktu, to jest przy ujściu Dunajca do zbiornika - 53,59%.

Największa zawartość frakcji iłowej znajdowała się w próbce pobranej najbliżej zapory i wynosiła 42,11%. Zawartość łu zmniejszała się stopniowo w górę zbiornika, osiągając wartość 4,14% przy ujściu Dunajca do zbiornika. Wyjątek stanowią punkty pomiarowe 6 i 8, zlokalizowane wzdłuż lewego brzegu zbiornika, gdzie wartości znacznie odbiegały od przestrzennego trendu i wynosiły odpowiednio 6,41 i 7,3%.

Zawartość substancji organicznej w osadach dennych wahała się w zakresie od 2,3 do 11,9% (rys. 4). Maksymalne zawartości procentowe substancji organicznej odnotowano dla punktów pomiarowych 7 i 1, to jest usytuowanych w środkowej i dolnej części zbiornika, z wartościami wynoszącymi odpowiednio 11,9 i 11,7%.

Najwyższe stężenia cynku występują w punktach pomiarowych o największej procentowej zawartości frakcji ilastych, które jednocześnie są miejscami o dużej zawartości substancji organicznej. Potwierdzeniem tych faktów jest istnienie istotnych statystycznie (poziom istotności  $< 0,05$ ) korelacji pomiędzy zawartościami procentowymi frakcji ilastej i substancji organicznej ( $R = 0,69$ ; tab. 1), stężeniem

cynku w osadach dennych a procentową zawartością substancji organicznej ( $R = 0,78$ ; tab. 1) oraz między stężeniem cynku a frakcją ilastą ( $R = 0,72$ ; tab. 1).



Rys. 4. Procentowa zawartość materii organicznej w poszczególnych próbkach w osadach dennych Zbiornika Czorszyńskiego

Fig. 4. Organic matter concentrations in sediment samples

Tabela 1. Współczynniki korelacji Spearmana

Table 1. Correlation factors (Spearman)

% frakcji piaskowej	<b>-0,8407</b>				
poziom istotności	0,000				
% frakcji pylastej	<b>0,5220</b>	<b>-0,4341</b>			
poziom istotności	0,067	0,138			
% frakcji ilastej	<b>0,7198</b>	<b>-0,8901</b>	<b>0,1264</b>		
poziom istotności	0,006	0,000	0,681		
% substancji organicznej	<b>0,7769</b>	<b>-0,6198</b>	<b>0,2287</b>	<b>0,6915</b>	
poziom istotności	0,002	0,024	0,452	0,009	
	Zn mg/kg s.m.	F. piaskowa %	F. pylasta %	F. ilasta %	Subst. org. %

Tabela 2. Współczynniki korelacji Spearmana Zn z innymi metalami

Table 2. Correlation factors (Spearman) for zinc and other metals

Zn (mg/kg s.m.)	<b>0,3022</b>	<b>0,9341</b>	<b>0,9560</b>	<b>0,7967</b>	<b>0,9505</b>	<b>0,6648</b>
poziom istotności	0,316	0,000	0,000	0,001	0,000	0,013
	Cd mg/kg s.m.	Cu mg/kg s.m.	Fe mg/kg s.m.	Mn mg/kg s.m.	Ni mg/kg s.m.	Pb mg/kg s.m.

Policzono również współczynniki korelacji pomiędzy kadmem, miedzią, żelazem, manganem, niklem oraz ołowiem a cynkiem (tab. 2). Poza kadmem wszystkie korelacje między wymienionymi metalami i cynkiem okazały się statystycznie istotne. Najwyższe wartości współczynnika korelacji dotyczą współzmienn-



ności cynku z żelazem, niklem, miedzią i wynoszą odpowiednio  $R = 0,96$ ,  $R = 0,95$ ,  $R = 0,93$ .

## 7. Dyskusja

Wartość tła geochemicznego dla cynku zdeponowanego w osadach dennych najczęściej przyjmuje się na poziomie 95 mg/kg [3]. Wartość ta została przekroczona w pięciu punktach pomiarowych (maksymalnie o 24,5%). Ze względu na istniejące źródła zanieczyszczeń opisane w punkcie 3 przekroczenia tła geochemicznego mają najprawdopodobniej charakter antropogeniczny. Nadmienić należy, że punkty pomiarowe, w których zanotowano przekroczenie tła geochemicznego, zlokalizowane są w obrębie lub w bezpośrednim sąsiedztwie starego koryta rzeki Dunajec. Porównując stężenia cynku w osadach dennych Zbiornika Czorsztyńskiego z innymi zbiornikami, zauważono, że niższe stężenia tego metalu na poziomie tła geochemicznego występują w Zbiorniku Dobczyckim i wynoszą średnio 39 mg/kg [32]. Natomiast porównywalne stężenia cynku spotykamy w osadach dennych zbiorników Rożnowskiego (144,7 mg/kg [33]), Goczałkowickiego (173 mg/kg [34]), Kozłowa Góra (125÷196 mg/kg [35]). Zdecydowanie wyższe stężenia cynku związane z działalnością antropogeniczną zmierzono w Zbiorniku Płociduga koło Olsztyna i wynosiło ono do 982 mg/kg [36]. W Polsce spotkać można jednak dużo wyższe koncentracje cynku; np. w stawach w Dolinie Matyldy w okolicach Chrzanowa zanotowano stężenia do 138 000 mg/kg [37], związane z budową podłoża geologicznego i eksploatacją rud cynku i ołowiu.

Zanieczyszczone osady denne mogą szkodliwie oddziaływać na organizmy bentosowe. W celu dokonania oceny szkodliwości cynku zawartego w osadach zbiornika posłużono się kryterium ekotoksykologicznym opartym o dwie progowe wartości: LEL (lowest effect level) oraz SEL (severe effect level). Wartość LEL określa poziom zanieczyszczenia osadów, przy którym większość organizmów bentosowych nie podlega ujemnym wpływom, natomiast przekroczenie wartości SEL powoduje widoczny toksyczny wpływ na organizmy, a osad jest w dużym stopniu zanieczyszczony.

Poziom zanieczyszczenia osadów dennych, charakteryzowany granicznymi stężeniami cynku LEL - 120 mg/kg oraz SEL - 820 mg/kg [4], związanymi z potencjalnym zagrożeniem dla organizmów bentosowych bytujących w Zbiorniku Czorsztyńskim, nie został przekroczony.

Cząstki osadów dennych w różnym stopniu wiążą jony cynku w procesie sorpcji, zależnie od ich składu mineralnego i ziarnowego, stężenia i form występowania cynku oraz warunków fizykochemicznych, takich jak pH, zasolenie czy zawartość substancji organicznej. Frakcja ilasta składa się głównie z minerałów ilastych, tlenków i wodorotlenków żelaza i manganu, węglanów wapnia i magnezu oraz substancji organicznej. Dla procesu sorpcji ważne jest występowanie wodorotlenków żelaza i manganu. Tworzą one powłoki na ziarnach mineralnych i wiążą się z metalami ciężkimi. Duża powierzchnia właściwa minerałów ilastych jest powodem ich sorpcyjnych właściwości [1]. Wartości stężeń cynku w Zbiorniku Czorsztyńskim

wykazują korelację z frakcją ilastą osadów dennych. Stężenie cynku w osadach dennych zwiększa się w miarę zmniejszania się wielkości ziaren [1]. Wyniki analizy wykazały, że najwyższe stężenia cynku w osadach dennych zbiornika znajdują się w miejscach o największej zawartości drobnych frakcji ilowych, tj. w rejonie zapory (rys. 1, 3). Wiele innych metali podobnie gromadzonych jest w rejonach dna zbiornika o drobnych frakcjach ilowych. Może to tłumaczyć wysokie korelacje pomiędzy cynkiem i innymi metalami (tab. 1). Wysokie korelacje pomiędzy cynkiem a miedzią, żelazem, manganem i niklem mogą być związane z współwystępowaniem tych metali w nawozach sztucznych, kompoście, środkach ochrony roślin i w osadach ściekowych [25], którymi nawożone są pola uprawne zlokalizowane w zlewni Dunajca i Białki.

Analiza wykazała, że najwyższe stężenia cynku w badanych próbkach osadów dennych występują w tych samych miejscach, w których obserwuje się najwyższą zawartość substancji organicznej (rys. 1, 2). Substancję organiczną budują osadowe skały organiczne, obumarłe szczątki roślin i zwierząt, bakterie, grzyby, sinice oraz główny składnik, czyli substancja humusowa, składająca się z kwasów huminowych i fulwowych oraz ich soli.

Obecność substancji organicznej i minerałów ilastych spełnia korzystną rolę w zatrzymywaniu zanieczyszczeń ze względu na pojemność sorpcyjną [38]. Substancja organiczna może dostawać się do Zbiornika Czorsztyńskiego za sprawą rzek Dunajec i Białki, które niosą wraz ze swoimi wodami zanieczyszczenia z całej zlewni (wśród nich nieoczyszczone ścieki komunalne) [19].

## Wnioski

Przeprowadzone badania i analiza wyników pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Średnia wartość stężenia cynku w osadach dennych Zbiornika Czorsztyńskiego nieznacznie przekracza wartość tła geochemicznego dla tego regionu.
2. W osadach dennych Zbiornika Czorsztyńskiego zanotowano przestrzenne zróżnicowanie stężeń Zn.
3. Pomiędzy stężeniami cynku w osadach dennych i substancją organiczną oraz między stężeniami cynku i frakcją ilastą występuje wysoka korelacja.
4. Pomiędzy stężeniami cynku a żelaza, niklu i miedzi w osadach dennych występuje bardzo wysoka korelacja.
5. Najwyższe stężenia cynku notowane są w pobliżu zapory, ale także w punktach pomiarowych zlokalizowanych w obrębie dawnego koryta Dunajca.
6. Na obszarze Zbiornika Czorsztyńskiego stężenie cynku nie przekracza wartości progowych LEL i SEL, a więc nie ma potencjalnie toksycznego wpływu na organizmy bentosowe.

## Podziękowania

*Przeprowadzone badania były finansowane przez KBN (grant nr 0539/PO4/2005/28) oraz Swiss National Science Foundation (grant nr 200020101844).*

## Literatura

- [1] Kyzioł J., *Minerały ilaste jako sorbenty metali ciężkich*, Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Wrocław 1994.
- [2] Rabajczyk A., Józwiak M., *Możliwość wykorzystania makrofitów jako bioindykatorów metali ciężkich zdeponowanych w osadach dennych*, *Monitoring Środowiska Przyrodniczego* 9, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce 2008, 19-26.
- [3] Turekian K., Wedepohl K., *Distribution of elements in some major units of the Earth's crust*, *Geological Society and America Bulletin* 1961, 72, 175-192.
- [4] MacDonald D., Ingersoll C., Berger T., *Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems*, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2000, 39, s. 20-31.
- [5] Nyka J., *Pieniny*, Przewodnik, Wydawnictwo Trawers, 2008.
- [6] Cieśla G., Głowska A., Gołębiowska K., Reczek T., Synowiec K., *Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 2002 roku*, Kraków 2003.
- [7] Humnicki W., *Wpływ budowy i eksploatacji Zbiornika Czorsztyńskiego na środowisko*, Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Uniwersytetu Warszawskiego, Prezentacja z wykładu habilitacyjnego - 7 XI 2008, Warszawa 2008.
- [8] Łaniewski J., *Czorsztyn*, *Gospodarka Wodna* 1997, 12, 384-390.
- [9] Pasternak K., *Charakterystyka podłoża zlewni rzeki Dunajec*, *Acta Hydrobiologica* 1968, 10(3), 299-317.
- [10] Małecka D., Murzykowski W., *Rejonizacja hydrogeologiczna Karpat fliszowych*, Biblioteczka Wiadomości IMUZ 56, 1978.
- [11] Książkiewicz M., *Karpaty*, [w:] *Budowa geologiczna Polski*, t. IV, Tektonika, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1972.
- [12] Birkenmajer K., *Jurassic and Cretaceous lithostratigraphic units of the Pieniny Klippen Belt, Carpathians, Poland*, *Stud. Geol. Pol.* 1977, 45, 1-159.
- [13] Dąbrowska L., *Heavy metals content distribution in grain size fractions of the Warta river sediments*, *Polish Journal of Environmental Studies* 2009, 18(2B), 143-147.
- [14] Kicińska A., *Formy występowania oraz mobilności cynku, ołowiu i kadmu w glebach zanieczyszczonych przez przemysł wydobywco-metalurgiczny*, IOŚ, *Ochrona środowiska i zasobów naturalnych* 49, Warszawa 2011.
- [15] Kabata-Pendias A., Pendias H., *Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym*, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1993.
- [16] Xie Z.M., Lu S.M., ed. Wu Q.L., *Trace elements and environmental quality*, [w:] *Guizhou Sci Technol. Press, Micronutrients and Biohealth*, Guian, China 2000, s. 208-216.
- [17] Sarmach K., Wróbel S., Pasternak K., *Hydrobiologia. Limnologia*, PWN, Warszawa 1976.
- [18] Szalińska E., *Przemiany chromu w środowisku wodnym zanieczyszczonym ściekami garbarskimi*, Politechnika Krakowska, Kraków 2002.
- [19] Czaplicka-Kotas A., Szalińska E., Wachałowicz M., *Rozkład stężeń chromu w osadach dennych Zbiornika Czorsztyńskiego*, *Gospodarka Wodna* 2008, 11, 457-462.
- [20] Urbanowicz K., Uszczycka-Jakubiak A., Kłopotek B., *Substancje niebezpieczne w ściekach wybranych branż przemysłu chemicznego*, Warszawa 1999.
- [21] Solan M., Dmoch M., *Zanieczyszczenia wód powierzchniowych substancjami pochodzącymi z rolnictwa*, *Gospodarka Wodna* 2009, 8, 327-329.
- [22] Kabata-Pendias A., *Wyznaczanie „tła” zawartosci metali śladowych w glebach*. Kraj. Konf. Geologiczne aspekty ochrony środowiska, Wyd. AGH, Kraków 1991.
- [23] Seńczuk W., *Toksykologia współczesna*, PZWL, Warszawa 2005.
- [24] Gruca-Królikowska S., Waclawek W., *Metale w środowisku, cz. II, Wpływ metali ciężkich na rośliny*, *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia* 2006, 11, 1-2, 41-56.

- [25] Gawdzik J., Specjacja metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych na przykładzie wybranej oczyszczalni ścieków, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2011, 1, 29-31.
- [26] DzU z dnia 29 lipca 2010 r., Nr 137, poz. 924.
- [27] Alloway B., *Heavy Metals in Soils*, Second Edition, Blackie Academic & Professional, New York 1995.
- [28] Program Ochrony Środowiska dla Gminy Nowy Targ na lata 2004-2011, Nowy Sącz 2004.
- [29] Lis J., Pasieczna A., *Atlas geochemiczny Polski w skali 1:2 500 000*, Państw. Inst. Geol., Warszawa 1995.
- [30] Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z., *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin*, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1991.
- [31] Loizeu J.-L., Arbouille D., Santiago S., Vernet J.-P., Evaluation of a wide range laser diffraction grain size analyser for use with sediments, *Sedimentology* 1994, 41, 353-361.
- [32] Duś-Picheta A., Reczyński W., *Badania wpływu czynników fizycznych i chemicznych na wymywanie metali z osadów dennych*, Materiały Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych 2008: Kraków, 25-27 września 2008, Akademia Górniczo-Hutnicza, Grupa Naukowa Pro Futuro. - Kraków: Fundacja Studentów i Absolwentów Akademii Górniczo-Hutniczej Academica, GN Pro Futuro, 2008 (Sympozja i Konferencje KKMU; nr 3), 223-228.
- [33] Gwóźdź R., *Właściwości osadów spoistych Jeziora Rożnowskiego w aspekcie ich geotechnicznego wykorzystania*, Rozprawa doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków 2007.
- [34] Sobczyński T., Siepak J., *Badanie kumulacji związków biogenicznych i specjacji metali w osadach dennych jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego*, Materiały Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska”, Ustronie Morskie 2001, 265-290.
- [35] Rosińska A., Dąbrowska L., *PCB i metale ciężkie w wodzie i osadach dennych Zbiornika Kozłowa Góra*, *Archives of Environmental Protection* 2011, 37, 4, 61-72.
- [36] Skwierawski A., Sidoruk M., *Zawartość metali ciężkich w profilach osadów dennych antropogenicznie przekształconego Zbiornika Plociduga w Olsztynie*, *Proceedings of ECOpole* 2011, 5, 1, 309-315.
- [37] Aleksander-Kwaterczak U., Ciszewski D., Szarek-Gwiazda E., Kwadrans J., Wilk-Woźniak E., Waloszek A., *Wpływ historycznej działalności kopalni rud Zn-Pb w Chrzanowie na stan środowiska wodnego Doliny Matyldy*, *Górnictwo i Geologia* 2010, 5, 4, 21-30.
- [38] Kwiatkowska J., *Ocena możliwości wykorzystania węgla brunatnego jako efektywnego źródła materii organicznej w gruntach przekształconych antropogenicznie*, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2007, 10, 1, 71-85.

## Spatial Changes of Zinc Concentrations in the Czorsztyn Reservoir Sediments

The current study shows that the Czorsztyn Reservoir sediments are contaminated with zinc only at an inconsiderable level. Concentrations comparable to the background level are associated with geology and soils of the catchment area. Values exceeding the natural content can be traced back to anthropogenic activities, related to run-off from farmland and domestic wastewater. Distinct spatial variability in the distribution of zinc concentrations has been found in the reservoir sediments. High concentrations of zinc have been observed mostly along the old bed of the Dunajec River. High positive correlations between zinc, organic matter, and clay fraction concentrations have been determined, and also between zinc and other metals (copper, iron and nickel). Zinc concentrations in the sediments do not pose a potential threat to benthic organisms as eco-toxicological criterions, LEL and SEL, are met.

**Keywords:** Czorsztyn Reservoir, zinc, bottom sediments, correlations, metals