

Marek TARNAWSKI<sup>1</sup>, Agnieszka BARAN<sup>2</sup> i Czesława JASIEWICZ<sup>2</sup>

## OCENA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNO-CHEMICZNYCH OSADÓW DENNYCH ZBIORNIKA CHAŃCZA

### ASSESSMENT OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE BOTTOM SEDIMENTS CHAŃCZA RESERVOIR

**Abstrakt:** Celem badań była ocena wybranych właściwości fizycznych i chemicznych osadów dennych zbiornika Chańcza zlokalizowanego na rzece Czarnej Staszowskiej (woj. świętokrzyskie). W powietrznie suchym materiale oznaczono skład granulometryczny, pH, zawartość węglanów, materii organicznej, węgla organicznego, azotu ogólnego oraz całkowitą zawartość wybranych pierwiastków (P, Ca, K, Mg, Mn i Fe).

**Słowa kluczowe:** osady denne, zbiornik właściwości fizyczne, chemiczne

Nagromadzone w zbiornikach wodnych osady denne stanowią bardzo ważną część ekosystemów, odgrywając szczególną rolę w ich funkcjonowaniu oraz w obiegu pierwiastków pomiędzy poszczególnymi komponentami systemu wodno-gruntowego [1]. Właściwości fizyczno-chemiczne osadów dennych kształtują się w wyniku procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych zachodzących zarówno w zbiorniku wodnym, jak i w obrębie jego zlewni, będąc często ważnym wskaźnikiem antropopresji. Znajomość składu chemicznego osadów ma znaczenie nie tylko w ocenie degradacji zbiorników wodnych, ale również w celu określenia potencjalnych możliwości wykorzystania wydobytego osadu.

Celem badań była ocena wybranych właściwości fizyczno-chemicznych osadów dennych zbiornika Chańcza zlokalizowanego na rzece Czarnej Staszowskiej (woj. świętokrzyskie).

#### Materiał i metodyka

Zbiornik retencyjny Chańcza zlokalizowany jest na rzece Czarna Staszowska nieopodal miasta Staszowa, w południowo-wschodniej części województwa świętokrzyskiego. Obszar ten należy do makroregionu Wyżyny Kieleckiej, a szczegółowo do makroregionu Nicki Nidziańskiej i mezoregionów Pogórza Szydłowskiego i Pasma Orłowskiego. Dno doliny wyścielają aluwia zbudowane z gruntów spoistych (pyły, gliny, iły) oraz piasków kwarcowych drobno- i średnioziarnistych. Rzeką Czarna Staszowska jest lewobrzeżnym dopływem Wisły, a jej wody oraz zbiornika Chańcza zaliczane są do III klasy czystości [2]. Do głównych zadań oddanego do eksploatacji w 1984 roku zbiornika należą: zaspokojenie potrzeb wodnych użytkowników przemysłowych i komunalnych, redukcja fali powodziowej, wyrównanie przepływów oraz turystyka i rekreacja. Zapora ziemna z betonowym blokiem przelewowo-spustowym zamyka zlewnię rzeki

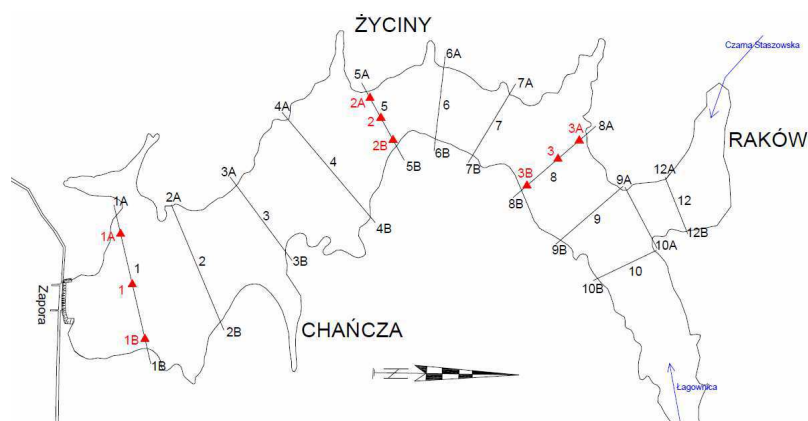
<sup>1</sup> Katedra Inżynierii Wodnej i Geotechniki, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. A. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków, tel. 12 662 40 52, email: mtarnaw@cyf-kr.edu.pl

<sup>2</sup> Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 662 43 41, email: Agnieszka.Baran@ur.krakow.pl

o powierzchni 475 km<sup>2</sup>, umożliwiając powstanie zbiornika o pojemności 24 mln m<sup>3</sup> i głębokości 11 m.

Prace terenowe zostały przeprowadzone we wrześniu 2009 roku. Próbkę osadu dennego pobrano z wyznaczonych wcześniej przekrojów, będących charakterystycznymi dla danej strefy zbiornika: wlotowej - przekrój 8, środkowej - przekrój 5, przy zaporowej - przekrój 1 (rys. 1). Wzdłuż każdego z przekrojów pobrano osad denny w trzech punktach w okolicach brzegów (prawego, lewego) oraz w środku przekroju. W celu uśrednienia pobranego materiału próbki pobrane były z 6 miejsc w promieniu 5-8 metrów od wyznaczonej lokalizacji. Pobranie osadu wykonano za pomocą próbnika Ekmana.

Pobrane próbki osadu dennego zostały przewiezione do laboratorium. Badania fizyczne zostały przeprowadzone w laboratorium geotechnicznym, należącym do Katedry Inżynierii Wodnej i Geotechniki, a pozostałe analizy wykonano w laboratorium Katedry Chemii Rolnej i Środowiskowej.



Rys. 1. Schemat zbiornika Chańcza z zaznaczonymi przekrojami poprzecznymi i miejscami pobrania osadu

Fig. 1. Chańcza water reservoir with marked measuring cross-sections and the places of collected bottom sediment

W powietrze suchym materiale oznaczono skład granulometryczny metodą Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego, pH w wodzie destylowanej i 1 mol KCl · dm<sup>-3</sup>. Następnie materiał homogenizowano w moździerzu agatowym i określono w nim zawartość węglanów metodą klas wg PN-88/B-0448 [3], materii organicznej metodą wyżarzania, węgla organicznego metodą Tiurina, azotu ogólnego metodą Kjeldahla oraz całkowitą zawartość wybranych pierwiastków (Ca, Mg, P, K, Fe, Mn). Zawartość całkowitą pierwiastków oznaczono po uprzedniej mineralizacji w piecu muflowym, a następnie w mieszaninie HNO<sub>3</sub> i HClO<sub>4</sub> (3:2). W uzyskanych roztworach stężenia wybranych pierwiastków oznaczono metodą ISP-AES w aparacie JY 238 ULTRACE Jobin Von Emission. Uzyskane wyniki opracowano statystycznie, obliczając: średnią arytmetyczną, odchylenie standardowe wartość minimalną i maksymalną oraz współczynniki zmienności (V%). Ponadto na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono współczynniki korelacji pomiędzy poszczególnymi parametrami.

## Wyniki

Wybrane parametry fizyczno-chemiczne osadów podano w tabelach 1-3. Analiza składu granulometrycznego osadów metodą Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego zakłada wielkość dodatku węgla sodu wynoszącą 1,5 g. W badaniach zastosowano modyfikację tej metody uwzględniającą zerowy dodatek oraz po dodaniu 0,2 i 0,5 g węgla wapnia [4, 5]. W przypadku próbki pierwszej (przekrój 1) przy zerowym dodatku stwierdzono, że osad stanowi pył piaszczysty, a przy wymaganym dodatku (1,5 g) osad wykazuje cechy piasku gliniastego, w próbce drugiej (przekrój 2) przy dodatku zerowym węglanu sodu osad zakwalifikowano jako pył piaszczysty, a przy maksymalnym dodatku jako glinę (tab. 1). W próbce trzeciej (przekrój 3) przy braku węgla sodu sklasyfikowano osad jako pył piaszczysty, a przy wymaganej jego ilości jako glinę zwięzłą. Zatem zwiększenie dodatku węgla sodu powoduje przesunięcie krzywej uziarnienia w kierunku zmniejszania się udziału frakcji piaszczystej i zwiększania się udziału frakcji ilowej. Otrzymane wyniki potwierdzają wcześniej opisywane prawidłowości, że użycie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w analizie Prószyńskiego zmienia kształt krzywych uziarnienia [4, 6].

Skład granulometryczny osadów dennych

Tabela 1

Granulometric formation bottom sediment

Table 1

Przekrój Cross-section	Fracje i utwór granulometryczny [%] Granulometric fractions and formation				
	>2	2÷0,05	0,05÷0,002	< 0,002	Wg polskiej normy
1	0,04	92,16	6,83	0,97	Piasek gliniasty
2 (5)	0	39,50	55,50	5,00	Gлина
3 (8)	0	30,00	58,00	12,00	Gлина zwięzła

pH, zawartość  $\text{CaCO}_3$ , materii organicznej, C-organicznego, N-ogólnego w osadach dennych

Tabela 2

pH, content of  $\text{CaCO}_3$ , organic matter, C-organic, N-total in bottom sediment

Table 2

Przekrój Cross-section	pH		$\text{CaCO}_3$	Materia org. Organic matter [%]	C - org. [g · kg <sup>-1</sup> s.m. (d.m.)]	N-ogólny N-total	C:N	
	H <sub>2</sub> O	KCl						
1	1	7,23	7,09	3,20	12,66	57,81	4,26	14
	1B	7,15	6,89		7,75	21,82	1,52	14
	1A	7,09	7,05		9,50	36,34	2,83	13
2 (5)	2	7,40	7,25	2,10	5,24	35,61	2,44	15
	2B	7,35	7,27		6,00	39,81	2,16	18
	2A	7,18	7,13		7,00	34,52	2,09	17
3 (8)	3	7,05	6,80	2,30	15,67	32,43	4,36	7
	3B	7,07	6,88		9,98	40,51	3,24	13
	3A	7,00	6,91		8,00	21,16	2,32	9
Średnia ±SD		7,17	7,03	-	9,09±3,26	35,38±11,3	2,69±1,20	13±3,5
Average ±SD					4,48±16,00	18,0±66,0	0,45±4,93	7÷18
Zakres Range		6,73÷7,46			36	32	45	26
V%		-						

Zawartość węglanów w badanych osadach wahała się od 2,10 do 3,20% i była największa w próbkach pobranych z przekroju 1 (tab. 2). Otrzymane wyniki pozwoliły na zaklasyfikowanie osadów z przekroju 1 do klasy III, a osady z przekrojów 2 i 3 do klasy II [3]. Można stwierdzić, że osady te są ubogie w węglany. Odczyn osadów we wszystkich badanych przekrojach był obojętny, a pH zawierało się w granicach od 6,73 do 7,46 (tab. 2). Najniższą wartością pH charakteryzowały się próbki osadów pobrane z przekroju 3, nieco większym z przekroju 1, a najwyższym z przekroju 2. Odwrotną zależność zaobserwowano w przypadku zawartości materii organicznej, tj. największą jej zawartość stwierdzono w próbkach osadów pobranych z przekroju 3, następnie 1 i 2 (tab. 2). Zawartość oraz jakość materii organicznej jest ważną cechą osadów dennych z punktu widzenia warunków fizykochemicznych panujących na dnie zbiornika. Głównym składnikiem materii organicznej jest węgiel organiczny. Zatem orientacyjną wartość co do jakości materii organicznej w osadach względnie warunkach jej rozkładu ma oznaczenie w nich stosunku zawartości węgla organicznego do zawartości azotu ogółem C:N [7].

Stosunek C:N określa tempo mineralizacji materii organicznej, im ten stosunek jest mniejszy, tym stopień mineralizacji wyższy [8, 9]. Ponadto, jak podkreślają Herczeg i in. [10], wartość stosunku C:N w osadach może być wskaźnikiem czasowych zmian w cyklach materii organicznej w systemach wodnych. Januskiewicz [11], badając skład przestrzenny substancji organicznej w osadach dennych, stwierdził, że zachodzące w nich przemiany powodują znacznie większy ubytek węgla niż azotu. W niniejszych badaniach największą zawartość C-org. wykazano w osadach z przekroju 1 - średnio 38,25 g, a najmniej w namulach przekroju 3 - średnio 31,30 g · kg<sup>-1</sup> s.m. Badane osady charakteryzowały się stosunkowo dużą zawartością azotu wynoszącą od 0,45 do 4,93 g · kg<sup>-1</sup> (tab. 2). Najwyższą zawartość azotu stwierdzono w przekroju 3, mniejszą w przekroju 1, a najmniejszą w osadach pobranych z przekroju 2. Dla porównania osady zbiornika Dobczyckiego (ujęcie wody dla miasta Krakowa) w 2003 roku zawierały od 2,06 do 2,44 g N · kg<sup>-1</sup>, zbiornika Zesławice od 1,02 do 1,08 g N, osady jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego (WPN) od 1,5 do 19,5 g N, jeziora Długie Wielkie od 2,2 do 14,4 g N i jeziora Gardno 12,4 g · kg<sup>-1</sup> s.m. [8, 9, 12, 13]. Zróżnicowanie zawartości C-org. i N-ogółem w badanych osadach odzwierciedlają obliczone stosunki C:N. Osady, dla których udział materii organicznej pochodzącej z roślin lądowych jest względnie mały w porównaniu z udziałem materii organicznej produkowanej w słupie wody, charakteryzują się niższym stosunkiem C:N niż osady zasilane znacznymi ilościami detrytusu pochodzącego z roślin naczyniowych. W osadach dennych zbiornika Chańcza stwierdzono wartość stosunku C:N w przekroju 1 o zakresie 13-14, w przekroju 2 w zakresie 15-18, a z przekroju 3 w zakresie 7-13. Wskazuje to na jednakowy udział szczątków roślin naczyniowych i nienaczyniowych w badanych osadach. Jest to sytuacja charakterystyczna dla większości jezior [14]. W badaniach innych autorów stosunek zawartości C:N był na zbliżonym poziomie i zmieniał się od 12,44 do 35,43 w zbiorniku Krempna oraz od 12,85 do 15,34 w zbiorniku Zesławice [15] oraz od 2 do 27,5 w osadach jeziora Długie Wielkie [9]. Warto zaznaczyć, że optymalny dla mikroorganizmów stosunek C:N wynosi 17, a niskie jego wartości powodują, że w procesie mikrobiologicznego rozkładu zawartej w osadzie materii organicznej wystąpi uwalnianie azotu do toni wodnej [13]. Taką sytuację w niniejszych badaniach zaobserwowano w strefie wylotowej zbiornika (przekroju 3). Mianowicie osady z tego przekroju charakteryzowały się najmniejszą wartością stosunku

C:N i zarazem największą zawartością azotu. Ponadto niską wartość stosunku C:N stwierdzono dla materii organicznej bogatej w białka - wartości pomiędzy 4-10, natomiast wysoką wartość C:N > 20 charakteryzuje się materia organiczna, której źródłem są makrofity i rośliny wyższe bogate w celulozę [7]. Biologiczna przemiana fosforu zależy w dużej mierze od biochemicznych przemian węgla i azotu. Tendencja zmian zawartości fosforu ogólnego w badanych osadach kształtowała się odmiennie niż zawartości węgla i podobnie do azotu. Największą zawartość tego pierwiastka stwierdzono w osadach pobranych z przekroju 3 (tab. 3). Osady pobrane w przekrojach 1 i 2 miały odpowiednio ponad 2-krotnie i 3-krotnie mniejszą zawartość fosforu w stosunku do osadów pochodzących z przekroju 3. Zawartość fosforu w próbkach innych osadów wahała się od 0,22 do 0,44 g P · kg<sup>-1</sup> w zbiorniku Krempana oraz od 0,37 do 0,40 g P · kg<sup>-1</sup> w zbiorniku Zesławice, w osadach zbiornika Dobczyckiego zawartość fosforu wyniosła 0,34 g P · kg<sup>-1</sup>, a w osadach jeziornych WPN od 0,04 do 1,82 g P · kg<sup>-1</sup> [15, 13]. Porównując powyższe wyniki, można stwierdzić, że badane osady cechowała nieznacznie podwyższona zawartość fosforu, wynikająca z presji antropogennej w zlewniach rzeki Czarnej Staszowskiej. Zawartość pozostałych pierwiastków w osadach wahała się od 27,64 do 46,08 g Ca, od 0,23 do 0,80 g Mg, od 0,11 do 0,33 g K, od 0,23 do 0,90 g Mn oraz od 8,95 do 22,75 g Fe · kg<sup>-1</sup> s.m. Największą zawartość Ca, K, Mn i Fe stwierdzono w osadach pobranych z przekroju 3, a najmniejszą w osadach z przekroju 1 (tab. 3). Jedynie dla magnezu wykazano inną zależność, najwięcej tego pierwiastka oznaczono w osadach z przekroju 1, mniejszą z przekroju 3, a najmniejszą w strefie środkowej - przekroju 2 (tab. 3). Pod względem ilościowym analizowane pierwiastki tworzyły następujący szereg: Ca > Fe > N > P > Mg > Mn > P. Ponadto największym zróżnicowaniem zawartości w osadach dennych charakteryzował się fosfor (V = 68%), a najmniejszym żelazo (V = 25%).

Tabela 3

Średnia w przekroju zawartość pierwiastków w osadach dennych

Table 3

The average content of elements in cross-section in the bottom sediments

Przekrój Cross-section	Ca	Mg	K	P	Mn	Fe
	[g · kg <sup>-1</sup> s.m. (d.m.)]					
1	36,11	0,62	0,20	0,56	0,36	14,54
2 (5)	30,94	0,32	0,15	0,35	0,26	11,30
3 (8)	40,57	0,49	0,27	1,21	0,62	18,92
Średnia ±SD Average ±SD	35,90 ±5,63	0,48 ±0,15	0,21±0,06	0,70±0,48	0,41±0,19	14,93±3,74
Zakres Range	27,64÷46,08	0,23÷0,80	0,11÷0,33	0,25÷1,93	0,23÷0,90	8,95÷22,75
V%	16	32	28	68	47	25

Interesującym uzupełnieniem powyższych danych są obliczone współczynniki korelacji między badaniami parametrami osadów dennych (tab. 4). Statystyczna analiza

wykazała wysokie współczynniki korelacji między poszczególnymi parametrami badanych osadów.

Tabela 4  
Współczynniki korelacji pomiędzy zawartością pierwiastków, materią organiczną oraz pH w osadach dennych

Table 4  
The correlation coefficients between the content of elements, organic matter and pH in bottom sediment

Parametr	Ca	Mg	K	P	Mn	Fe	N	C	Materia org.
Mg	0,69**								
K	0,90***	0,55*							
P	0,80***	0,29	0,92***						
Mn	0,83***	0,34	0,93***	0,90***					
Fe	0,77***	0,44	0,87***	0,62***	0,91***				
N	0,69**	0,56*	0,60**	0,84**	0,65**	0,71***			
C	0,23	0,40	-0,08	-0,09	-0,06	0,01	0,39		
Materia org.	0,91***	0,71***	0,86***	0,84***	0,86***	0,84***	0,81***	0,25	
pH <sub>KCl</sub>	-0,61**	-0,37	-0,79***	-0,72***	-0,73***	-0,75***	-0,30	0,33	-0,60**

Istotne przy \*  $p \leq 0,05$ , \*\*  $p \leq 0,01$ , \*\*\*  $p \leq 0,001$

### Podsumowanie

Podsumowując, wykonane analizy uziarnienia metodą Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego wykazały, że w przekroju 1, a więc w osadzie znajdującym się najbliżej zapory, największy procentowy udział miała frakcja piaskowa (ok. 92%). W przypadku pozostałych przekrojów największy udział miała frakcja pylasta (prawie 60%). Analizując otrzymane wartości, stwierdzono, że w części wlotowej zbiornika (przekrój 3) był to utwór pylasty. W części środkowej zbiornika (przekrój 2) osady miały strukturę gliny, a największe średnice ziaren występowały w części przyzaporowej badanego obiektu (przekrój 1). Otrzymane wyniki świadczą o tym, że w zbiorniku nie zachodzi typowe zjawisko segregacji ziarnowej, z którym spotkano się, badając inne obiekty. Może to być spowodowane dużym wypłyceniem części wlotowej zbiornika, zarośnięciem roślinnością wodną oraz brakiem przygotowania czaszy, polegającym na nieusunięciu roślinności, w tym pni i korzeni drzew oraz krzewów. Częste utrzymywanie się niskich stanów wody powoduje zatrzymanie dostarczanego rumowiska przed wlotem do zbiornika. Sytuacja się zmienia podczas dużych wezbrań, kiedy to fala powodziowa wnosi w dalsze strefy zbiornika grubszy materiał denny, unosząc równocześnie drobne frakcje mineralne. Utwory piaszczyste w strefie przy zaporowej mogą stanowić również produkty abrazji (brzegi stanowią piaszczyste plaże) oraz utwory rodzime wyścielające dolinę rzeki Czarna Staszowska. Analizując zawartość części organicznych badanych osadów, we wszystkich próbkach przekraczały one wartość 5%, ale mieściły się w przedziale do 20%, dlatego można zakwalifikować je do osadów mineralno-organicznych. Jak podają Dąbkowski i Pawła-Zawrzykraj [16], takie zawartości substancji organicznych różnicują zawartość oznaczonych składników chemicznych, takich jak: wapń, magnez, fosfor czy azot ogólny. Występujące zawartości części organicznych dostarczane są do zbiornika z powierzchni całej zlewni, a przede wszystkim z lasów porastających brzeg prawy. Zawartość materii organicznej w osadzie zbiornika Chańcza była większa od określonej dla innych obiektów

zbiornikowych (Zesławice, Cierpisz, Wilcza Wola, Krempna, Besko) [5, 6], a także niektórych stawów rybnych [4]. Analizując zawartość pierwiastków, stwierdzono największą ich zawartość w próbkach, które charakteryzowały się największą zawartością materii organicznej. Otrzymaną zależność potwierdzają istotnie dodatnie współczynniki korelacji pomiędzy zawartością materii organicznej i analizowanymi pierwiastkami w badanych osadach dennych.

### Literatura

- [1] Aleksander-Kwaterczak U. Rozmieszczenie metali śladowych w rdzeniach osadów wybranych rzek Polski. Kraków: Wyd AGH; 2007; 114.
- [2] WIOŚ Kielce; 2009. <http://kielce.pios.gov.pl/raporty/rocz/2009/raport%202009.pdf>
- [3] PN-88/B-0448.
- [4] Madeyski M. Zesz Nauk AR Kraków. 1998;236, ser. Rozprawy:94.
- [5] Tarnawski M.: Charakterystyka osadów dennych w niektórych małych zbiornikach wodnych. Rozprawa doktorska, Kraków: AR; 2003, s. 160.
- [6] Madeyski M, Tarnawski M. Infrastrukt Ekol Terenów Wiejsk. 2007;4(1):101-110.
- [7] Meyers PA. Org Geochem. 1997;27(5/6):13-250.
- [8] Trojanowska J, i in. Słupskie Prace Mat-Przyr. 1993;9b:261-291.
- [9] Trojanowska J, Antonowicz J. Słupskie Prace Biol. 2005;2:123-127.
- [10] Herczeg AL, Smith AK, Dighton JC. Appl Geochem. 2001;16:73-84.
- [11] Januszkiewicz T. Arch Hydrobiol. 1980;26:475-493.
- [12] WIOŚ Kraków; 2003. <http://www.krakow.pios.gov.pl/access/dostep03/zbior03.pdf>.
- [13] Sobczyński T, Zerbe J, Elbanowska H, Sajewska K, Siepak J. Ekol i Tech. 1996;5(7):17-22.
- [14] Cieślęwicz J. Parametry jakościowe kwasów huminowych osadów dennych jezior o zróżnicowanym zagospodarowaniu zlewni. Praca doktorska. ATR w Bydgoszczy; 1999; 134.
- [15] Jasiewicz C, Baran A. J Elementol. 2006;11(3):367-377.
- [16] Dąbkowski SL, Pawła-Zawrzykraj A. Woda - Środowisko - Obszary Wiejskie. 2003;3(6):141-148.

## ASSESSMENT OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE BOTTOM SEDIMENTS CHAŃCZA RESERVOIR

<sup>1</sup> Department of Hydraulic Engineering and Geotechnics, University of Agriculture in Krakow

<sup>2</sup> Department of Agricultural and Environmental Chemistry, University of Agriculture in Krakow

**Abstract:** The research aimed at an assessment of selected physical and chemical properties of bottom sediments with the reservoir Chańcza located on the river Chańcza Staszowska (Świętokrzyskie province). The air-dry material was determined granulometric composition, pH, the contents of carbonates, organic matter, organic carbon, total nitrogen and total content of selected elements (P, Ca, K, Mg, Mn and Fe).

**Keywords:** bottom sediment, reservoir, physical and chemical properties