



POLITECHNIKA ŚLĄSKA  
WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA I ENERGETYKI

**Praca doktorska**

**ROLA ZAWIESIN W TRANSPORCIE  
METALI CIĘŻKICH W PŁYNAJĄCYCH WODACH  
POWIERZCHNIOWYCH**

**Autor:**

**mgr inż. Witold Nocoń**

**Promotor:**

**dr hab. inż. Krzysztof Barbusiński, prof. nzw. Politechniki Śląskiej**

Gliwice 2011

## SPIS TREŚCI

<b>1. WSTĘP</b> .....	3
<b>2. PRZEGLĄD LITERATURY</b> .....	5
2.1. EKOSYSTEM RZECZNY .....	5
2.2. OBSZAR BADAŃ .....	6
2.3. PRZEDMIOT BADAŃ .....	8
2.3.1. Metale ciężkie .....	8
2.3.1.1. Występowanie i właściwości metali ciężkich .....	9
2.3.1.2. Metale ciężkie w środowisku wodnym .....	15
2.3.2. Zawiesina w wodach płynących .....	23
2.3.2.1. Zawiesina jako element ekosystemu rzeczno-egzogenicznego .....	23
2.3.2.2. Zawiesina jako zanieczyszczenie wód powierzchniowych .....	24
2.3.2.3. Zawiesina jako element transportu zanieczyszczeń .....	27
<b>3. CELE PRACY</b> .....	31
<b>4. METODYKA BADAŃ</b> .....	33
4.1. Pomiary terenowe .....	33
4.2. Badania laboratoryjne .....	33
4.3. Obliczenia statystyczne .....	35
4.4. Lokalizacja stanowisk pobierania próbek .....	36
<b>5. CZĘŚĆ BADAWCZA</b> .....	42
5.1. Profil hydrochemiczny rzeki Kłodnicy .....	42
5.2. Stężenie metali ciężkich w wodzie rzeki Kłodnicy .....	45
5.3. Metale ciężkie związane z zawiesiną .....	49
5.4. Metale ciężkie w osadach dennych .....	54
5.5. Statystyczna interpretacja wyników badań .....	57
5.6. Zawartość metali ciężkich w zawieszynie w zależności od wybranych wskaźników fizyczno-chemicznych .....	65
5.7. Udział procentowy metali związanych z zawiesiną .....	74
<b>6. DYSKUSJA WYNIKÓW</b> .....	80
6.1. Zmiany ładunków zawieszyny z biegiem rzeki .....	88
6.2. Zmiany ładunków metali związanych z zawiesiną .....	90
<b>7. WNIOSKI</b> .....	98
<b>8. KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ</b> .....	100
<b>9. LITERATURA</b> .....	101
<b>ZAŁĄCZNIKI</b> .....	111

*Praca powstała w oparciu o wyniki badań projektu badawczego własnego Nr N N523 413135 finansowanego ze środków na naukę w latach 2008 – 2010*

*Podziękowania dla: promotora niniejszej pracy, dr hab. inż.*

*Krzysztofa Barbusińskiego, prof. Pol. Śl. i dr inż. Macieja Kosteckiego za wsparcie merytoryczne i cenne uwagi.*

*Specjalne podziękowania dla żony Katarzyny za wszechstronne wsparcie, wyrozumiałość i motywację, mgr inż. Joanny Pudło za nieocenioną pomoc w trakcie prac terenowych oraz śp. inż. Jerzego Kozłowskiego za wprowadzenie w zagadnienia analityki środowiskowej.*

## **1. WSTĘP**

Od początku rozwoju cywilizacji można obserwować niekorzystny wpływ człowieka na ekosystemy rzeczne. Praktycznie każda działalność człowieka zalicza się do antropopresji. Produkcja przemysłowa oraz związane z nią zanieczyszczenie atmosfery, odprowadzanie ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych, tworzenie hałd, składowisk odpadów, regulacja koryt rzecznych, budowa zbiorników zaporowych i retencyjnych, budowa dróg, osiedli mieszkaniowych to wszystko czynniki antropogeniczne negatywnie oddziałujące na środowisko naturalne. Pod bardzo silną antropopresją znajdują się również wody powierzchniowe.

Wraz z rozwojem gospodarczym do wód otwartych zaczęło trafiać coraz więcej zanieczyszczeń pochodzenia przemysłowego. Ten rodzaj zanieczyszczeń nigdy nie stanowił naturalnych składników wód płynących, w związku z czym ekosystemy wodne nie są w stanie poprawnie funkcjonować przy obecności zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego. Regułą jest, że im bardziej rozwinięty przemysł tym wyższe zanieczyszczenie środowiska substancjami specyficznymi, czyli takimi, które w naturze nie występują lub występują w ilościach śladowych, niejednokrotnie nie dających się wykryć standardowymi metodami analitycznymi. Znaczny udział w tych zanieczyszczeniach stanowiły i nadal stanowią metale ciężkie.

Literatura naukowa opisująca zanieczyszczenie wód płynących jest bardzo bogata. Badacze podkreślają negatywny wpływ różnych gałęzi przemysłu oraz innej działalności człowieka na stan czystości wód powierzchniowych. Większość cieków, w tym również rzeki na terenie Polski poddana jest stałemu monitoringowi zmian jakości wody. Powierzchniowe wody płynące od dawna stanowiły w naszym kraju intensywnie eksploatowane kolektory wszelkiego rodzaju ścieków. Często zanieczyszczenie środowiska wodnego odbywało się poza wszelką kontrolą. Wprowadzając zanieczyszczenia do wód płynących szybko pozbywano się zanieczyszczeń z własnego terenu nie troszcząc się zbytnio o to co z rzeką i przyległymi do niej terenami dzieje się poniżej zrzutu ścieków.

Jednak wraz z wprowadzaniem coraz surowszych przepisów dotyczących eksploatacji i ochrony środowiska naturalnego, z Ramową Dyrektywą Wodną na czele, w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat obserwowana jest nieznaczna poprawa stanu środowiska naturalnego, w tym wód płynących. Jest to nie tylko efekt podjęcia ogromnych inwestycji na rzecz ochrony środowiska, ale również w dużej mierze likwidacja lub znaczne ograniczenie działalności najbardziej uciążliwych dla środowiska gałęzi przemysłu.

Mimo wielkich inwestycji w poprawę stanu czystości środowiska, do wód otwartych nadal wprowadzane są olbrzymie ilości zanieczyszczeń. Negatywnie na tym tle wyróżniają się rzeki i potoki przepływające przez tereny miejskie i przemysłowe. Jeśli dodać do tego fakt bagatelizowania zagadnień ochrony środowiska przez kilkadziesiąt lat intensywnego rozwoju gospodarczego naszego kraju, oraz traktowanie wszystkich rzek jako kolektory ścieków, jawi nam się obraz stanu środowiska tych terenów jako obszarów klęski ekologicznej.

Jedną z bardziej zanieczyszczonych rzek Polski jest przepływająca przez centralną część aglomeracji katowickiej rzeka Kłodnica.

## **2. PRZEGLĄD LITERATURY**

### **2.1. EKOSYSTEM RZECZNY**

Wszystkie wody występujące bezpośrednio na powierzchni ziemi – tzw. wody powierzchniowe – tworzą hydrosferę, której masa szacowana jest na  $1,35 \cdot 10^{18}$  t., z czego prawie 98% stanowią wody mórz i oceanów, które zajmują ponad 70% powierzchni Ziemi [40].

Wody płynące stanowią jedynie niewielką część dostępnych światowych zasobów wody słodkiej. Jednak z uwagi na ich dostępność stanowią najważniejszy składnik zarówno ekosystemów jak również są bardzo istotne z punktu widzenia rozwoju człowieka.

Ludzie od zarania dziejów chętnie korzystali ze zdawałoby się niewyczerpanych zasobów wód płynących. Pierwsze osady, a później miasta i metropolie powstawały nad brzegami rzek. Wody płynące nie tylko dostarczały człowiekowi pożywienia i stanowiły źródło wody pitnej. Pozwalały, i nadal pozwalają, na przemieszczanie się z ich biegiem bądź pod prąd, w celu eksploracji i zasiedlania coraz to nowych obszarów globu. Wody płynące to w minionych wiekach często jedyne drogi transportu towarów. Żyzne osady rzeczne, które wraz z wodami pokonują niejednokrotnie setki kilometrów stanowią nadal główny składnik gruntów rolnych zlokalizowanych w zlewniach największych dorzeczy świata. Stąd wniosek, że niemożliwy byłby rozwój starożytnych cywilizacji gdyby nie rozwijały się one nad brzegami wielkich rzek. Ich rozwój i ekspansja związane były ściśle z wodami płynącymi.

Wszystkie wielkie ośrodki przemysłowe powstały nad brzegami rzek. Rzeki dostarczały nie tylko wody i pożywienia, dostarczały przede wszystkim żyznej gleby w postaci osadów, które rokrocznie osiadały na terenach zalewowych, stanowiąc doskonałą glebę pod wszelkiego rodzaju uprawy. Do chwili obecnej transportowane są setki ton węgla Kanałem Gliwickim do portów śródlądowych położonych w dolnym biegu Odry. Jeszcze kilkadziesiąt lat temu pienińscy flisacy spławiali w nurtem Dunajca duże ilości drewna, a nazwa rzeki Kłodnicy ma swój rodowód w sposobie jej wykorzystywania (od „kłody” drewna spławianej z nurtem rzeki).

Polska, mimo korzystnego położenia geograficznego w strefie klimatu umiarkowanego, jest krajem stosunkowo ubogim w wodę. Zdecydowana większość zasobów wodnych skupiona jest w północnej części naszego kraju (pojezierza, nizinne partie rzek oraz tak cenne z przyrodniczego punktu widzenia obszary podmokłe). Południowa część Polski to tereny górskie, podgórskie i wyżynne. Mimo często bardzo wysokich opadów deszczu woda z tych terenów bardzo szybko „ucieka”, co spowodowane jest z jednej strony znacznym spadkiem

terenu, z drugiej zaś niewielkimi możliwościami retencji na tych obszarach, potęgowanymi dodatkowo intensywnymi zmianami antropogenicznymi.

Przeważająca część terytorium Polski położona jest w granicach zlewni dwóch największych rzek: Wisły (54% powierzchni kraju) i Odry (33,9% powierzchni). Sieć hydrologiczna naszego kraju obejmuje także rzeki uchodzące bezpośrednio do Bałtyku: Pasłękę, Redę, Łebę, Łupawę, Słupię, Wieprzę, Grabową, Parsętę czy Regę, oraz ułamek procenta powierzchni Polski – rzeki zlewni Morza Czarnego (Czarna Orawa, Strwiąż i potok Czadeczek). Od wielu lat do wód powierzchniowych odprowadzane są różnego rodzaju ścieki. Taka sytuacja niekorzystnie oddziałuje na ekosystemy, przyczyniając się do ich stałej degradacji.

## **2.2. OBSZAR BADAŃ**

Prowadzone od wielu lat w rejonie aglomeracji katowickiej badania powierzchniowych wód płynących potwierdzają silny wpływ antropogeniczny na stopień ich zanieczyszczenia. W opisywanym regionie występuje najsilniej rozwinięty przemysł, przede wszystkim wydobywania i przetwórstwa węgla kamiennego. Do chwili obecnej funkcjonuje kilkanaście kopalń węgla kamiennego, działają zakłady koksownicze, elektrociepłownie, huty. Obecne w obrębie konurbacji katowickiej są również produkcyjne gałęzie przemysłu. Oczyszczalnie ścieków, których wiele funkcjonuje w górnośląskim obszarze zlewni Kłodnicy często przyczyniają się do poprawy czystości rzeki. Natomiast gęstość zaludnienia, najwyższa w Polsce i jedna z najwyższych w Europie, przyczynia się bardzo niekorzystnie do nieodwracalnych zmian w środowisku.

Zlewnia Kłodnicy jest zmiennym przykładem wpływu antropopresji na środowisko wodne. W jej granicach nastąpiło poważne zaburzenie stosunków wodnych, wyrażające się m.in. antropogenną odpływem, zmianą układu powierzchniowej sieci hydrograficznej oraz degradacją jakości wód powierzchniowych wykluczającą możliwości samooczyszczania [19,87]. Dane statystyczne mówią, że w województwie śląskim w roku 2002 wykorzystano na potrzeby gospodarki narodowej i ludności 577,5 hm<sup>3</sup> wody, której głównym źródłem były wody powierzchniowe. W tym samym roku województwo śląskie odprowadziło do wód powierzchniowych 385,3 hm<sup>3</sup> ścieków, w tym ok. 93% ścieków wymagających oczyszczenia wytworzyło górnictwo, kopalnictwo, hutnictwo oraz energetyka [24].

Powyzsze czynniki bardzo negatywnie wpływają na wszystkie elementy środowiska naturalnego. Aglomerację górnośląską charakteryzuje również bardzo uboga sieć rzeczna.

Region ten przedziela główny dział wodny Polski – w rejonie miast Tarnowskie Góry, Bytom, Chorzów, Ruda Śląska, Katowice przebiega dział wodny Wisły i Odry. Jest to powodem szybkiego odpływu wód, który dodatkowo potęgowany jest przez prawie całkowite zlikwidowanie retencji w obszarach miejskich. W bliskiej odległości od tego obszaru nie ma żadnych większych ujęć czystych wód powierzchniowych. Nie licząc niewielkiego udziału wód podziemnych (pochodzących z terenów wodonośnych zachodniej części omawianego obszaru), wody do celów bytowo-gospodarczych i przemysłowych pochodzą ze zlewni górnej Wisły. I choć większa część aglomeracji katowickiej należy do zlewni Odry, nie dziwi fakt, że znaczny procent wód i ścieków wprowadzanych do płynących wód powierzchniowych pochodzi z przerzutów ze zlewni Wisły.

Badaniami objęto największy ciek aglomeracji katowickiej – rzekę Kłodnicę, która jest prawobrzeżnym dopływem Odry. Wg danych RZGW Gliwice długość biegu rzeki wynosi 84 km, a całkowita powierzchnia zlewni rzeki 1125,8 km<sup>2</sup> [107]. Bieg rzeki dzieli się na trzy charakterystyczne odcinki:

- odcinek górny od źródeł od Łabęd
- odcinek środkowy od Łabęd do jazu w Pławniowicach.
- odcinek dolny od jazu w Pławniowicach do ujścia do Odry w Kędzierzynie-Koźlu.

Jej źródła znajdują się na wysokości około 305 m n. p. m. w Brynowie (dzielnica Katowic) [22,79]. Ujście Kłodnicy znajduje się na wysokości 164 m n. p. m. [76]. Spadek rzeki na pierwszych kilkunastu kilometrach nie przekracza 5,3 ‰. W dalszym biegu, od Rudy Śląskiej-Halemby do Gliwic-Sośnicy, wynosi 1,1 ‰, a od Gliwic – około 0,68 ‰ [22].

Od źródeł aż do Zabrze-Makoszowy rzeka płynie niemal równoleżnikowo – ze wschodu na zachód. Na tym odcinku jej koryto jest uregulowane, a brzegi umocnione faszyną. Jedynie na odcinku od granicy z Katowicami do Rudy Śląskiej-Halemby umocnienia brzegowe zostały w znacznym stopniu zniszczone. Od ujścia potoku Promna koryto Kłodnicy jest skanalizowane i prawie na całej długości biegu w obrębie konurbacji katowickiej wybrukowane i wybetonowane, w celu uniemożliwienia ucieczki wód do wyrobisk górniczych. W rejonie Zabrze-Makoszowy i Przyszowic rzeka zmienia kierunek na północno-zachodni, a poniżej Gliwic, tuż przed opuszczeniem konurbacji wpada do zbiornika Dzierżno Duże, wcześniej zasilając wodami Kanał Gliwicki [22,71]. Ta część zlewni jest wyraźnie przekształcona przez wpływy antropogeniczne. Wysoki i nienaturalny jest przepływ wody. Udział wód obcych, oszacowany przez IMGW o/Katowice dla przekroju wodowskazowego w Gliwicach, wynosił w latach osiemdziesiątych XX wieku około 63 %. Składały się na niego wody pochodzące z przerzutu z sąsiednich zlewni, wykorzystywane do zaopatrzenia ludności



w wodę pitną oraz wody dołowe wypompowywane ze zlokalizowanych na tym terenie kopalń węgla kamiennego [79]. Poniżej zbiornika kierunek rzeki zmienia się na zachodni, rzeka przyjmuje stosunkowo słabo zanieczyszczone wody Potoku Toszeckiego i Dramy, a zlewnia posiada charakter głównie rolniczy, chociaż na jej terenie zlokalizowanych jest kilka dużych zakładów przemysłowych, przede wszystkim w Blachowni i Kędzierzynie-Koźlu. W niewielkim stopniu uregulowanym korytem płynie wśród terenów rolniczych i leśnych miejscowości Rudziniec, Ujazd, Sławięcice, Blachownia Śląska, Lenartowice. Uchodzi do Odry w Kędzierzynie-Koźlu [71].

Zlewnia rzeki Kłodnicy na terenie województwa śląskiego należy do gęsto zaludnionych. Szacuje się, że mieszka tu ponad 900 tysięcy mieszkańców. Średnia gęstość zaludnienia wynosi około 1100 osób /km<sup>2</sup>. Występuje wyraźne zróżnicowanie tego wskaźnika pomiędzy zlewnią w górnym i środkowym biegu rzeki. W górnej części biegu Kłodnicy zlokalizowane są duże miasta – Katowice, Ruda Śląska, Świętochłowice, Bytom, Gliwice i Zabrze, w których gęstość zaludnienia waha się w granicach 1700 – 4600 osób/km<sup>2</sup>. Zdecydowanie niższa jest ona w gminach położonych w środkowym i dolnym biegu rzeki [71,79].

## **2.3. PRZEDMIOT BADAŃ**

### **2.3.1. Metale ciężkie**

Metale ciężkie to pierwiastki o ciężarze właściwym większym od 4,5 g/cm<sup>3</sup>, które w reakcjach chemicznych wykazują tendencję do oddawania elektronów, tworząc proste kationy. W stanie stałym i ciekłym charakteryzują się dobrą przewodnością cieplną i elektryczną, posiadają połysk i są nieprzezroczyste. Mają wysoką temperaturę topnienia i wrzenia. Są kowalne i ciągliwe, a ich pary są najczęściej jednoatomowe. Wykazują właściwości redukujące. Dziedziny wiedzy zajmujące się ochroną środowiska przyjmują jeszcze dodatkowe kryterium, a mianowicie ich toksyczność w stosunku do organizmów żywych. Niektóre metale ciężkie wykazują również właściwości promieniotwórcze. Zanieczyszczenie środowiska naturalnego metalami ciężkimi stanowi światowy problem, ponieważ są nierozkładalne i większość z nich po przekroczeniu określonych stężeń działa toksycznie na organizmy żywe [62]. Obieg i migracja metali ciężkich w naturalnym środowisku przyrodniczym związane są głównie z takimi procesami jak: wietrzenie skał, erupcja wulkanów, parowanie oceanów, pożary lasów, procesy glebotwórcze.

Najsilniejsze właściwości toksyczne mają nieorganiczne związki metali, łatwo rozpuszczalne i silnie dysocjujące, gdyż łatwo przenikają przez błony komórkowe i dostają się do narządów wewnętrznych. Metale ciężkie gromadzą się głównie w nerkach, nadnerczu, wątrobie, płucach, a nawet we włosach i skórze i mogą powodować nadciśnienie, zmiany nowotworowe, uszkodzenie nerek, wątroby, mózgu w niektórych przypadkach mogą też doprowadzić do zaburzeń psychicznych.

### **2.3.1.1. Występowanie i właściwości metali ciężkich**

Pomimo swej toksyczności metale ciężkie stanowią nieodłączny element geosfery. Występują w postaci różnych minerałów oraz w połączeniach metaloorganicznych. W swej naturalnej postaci stanowią zagrożenie jedynie potencjalne, gdyż ich uwalnianie do środowiska zależy od wielu czynników. Nie zawsze można powiedzieć, że gleby są zanieczyszczone metalami ciężkimi. Jedynie w przypadku gdy ich koncentracja wpływa negatywnie na wzrost roślin uprawnych ich produkcję czy szkodliwość dla zdrowia ludzi i zwierząt, można mówić o zanieczyszczeniu [81].

Metale ciężkie występują również w innych elementach środowiska. Niektóre ich formy, najczęściej nieorganiczne sole oraz kompleksy metaloorganiczne występują jako rozpuszczone w wodzie. Również w osadach dennych wszystkich zbiorników wodnych metale występują w bardzo różnych stężeniach. Wody podziemne zawierają duże ilości metali (mangan, żelazo). Bardzo istotnym źródłem metali w środowisku jest pył zawieszony [84]. Łatwe kumulowanie się metali ciężkich w tkankach organizmów żywych wynika z ich właściwości chemicznych zbliżonych do wapnia i magnezu.

Pomimo wielu wspólnych właściwości chemicznych metale ciężkie charakteryzują się bardzo różnym oddziaływaniem na ekosystemy, organizmy żywe i człowieka. W pracy podjęto się oznaczania cynku, ołowiu, kadmu, chromu, miedzi, niklu, manganu i żelaza. W związku z tym przedstawiono poniżej kilka faktów dotyczących właściwości chemicznych tych metali oraz krótko omówiono ich występowanie w przyrodzie oraz niekorzystne właściwości w aspekcie oddziaływania na środowisko naturalne

**Cynk** jest powszechnym składnikiem skorupy ziemskiej. W procesach wietrzenia wszystkie związki cynku są łatwo rozpuszczalne, zwłaszcza w środowiskach kwaśnych, a uwalniane jony tworzą połączenia mineralne lub organiczno-mineralne o dużej mobilności. Podlega szybkiemu wytrącaniu, głównie w obecności jonów siarczkowych [40]. Większość wyprodukowanego na świecie cynku jest wykorzystywana do cynkowania tj. pokrywania

cienną warstwą ochronną żelaza i stali. Warstwa cynku zabezpiecza powierzchnię żelaza i stali przed rdzewieniem. Cynk ma również korzystne właściwości jako składnik stopów, z których najważniejszym jest mosiądz. Tlenek cynku (ZnO) jest używany do produkcji farb, maści i kremów do opalania [21]. Średnia zawartość cynku w glebach mieści się w granicach 30 – 125 mg/kg [40]. Xie i Lu podają wartości z przedziału 10-300 mg/kg [105]. W Polsce najniższe stężenia cynku występują w glebach bielcowych i pławych, a najwyższe w ciężkich glebach brunatnych i madach. Za dopuszczalną zawartość cynku w glebach użytkowanych rolniczo przyjmuje się wartości 250 – 300 mg/kg [40]. Badacze zagraniczni wykazali, że nawet 100 mg/kg cynku w glebach może ograniczać procesy nityfikacji, a około 1000 mg/kg działa szkodliwie na większość procesów mikrobiologicznych [26]. Za naturalną zawartość cynku w wodzie rzecznej przyjęto  $10\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Większość wód śródlądowych zawiera znacznie większe ilości tego pierwiastka. Marjanović i in. podają zawartość cynku w wodach Dunaju w przedziale 71 – 110  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  [59]. Natomiast wody zlewni Wisły zawierają średnio od 37 do 219  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  cynku, przy maksymalnych wartościach ok. 3000  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , notowanych w wodach Czarnej i Białej Przemszy [74]. W Wiśle, w Krakowie średnie stężenie cynku w wodzie w roku 1997 wynosiło ok. 460  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  [75]. Zawartość cynku w wodzie zlewni rzeki Odry oceniana jest na 30 – 165  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , z wyraźnym wzrostem stężeń w wodach aglomeracji górnośląskiej [11]. W osadach dennych Wisły jako tło geochemiczne dla cynku przyjęto 110 mg/kg [32]. Jednak w górnym biegu Wisły wartość ta jest wielokrotnie przekroczona osiągając około 14000 mg/kg w osadach dennych Białej Przemszy [53]. Oprócz naszego kraju wysokie (powyżej 109 mg/kg) stężenia cynku występują w osadach rzecznych m.in. z terenów centralnej Finlandii, południowej Szwecji, Sardynii, Grecji, Czech, Niemiec, Słowacji, Wielkiej Brytanii, Belgii, Portugalii i Hiszpanii [88 [w:] 35]. Stopień toksyczności cynku w wodzie nie jest na ogół duży, ale zależy od formy jonowej i zmienia się zarówno pod wpływem twardości wody jak i jej odczynu [40]. Stężenie cynku większe od 240  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  może być szkodliwe dla wrażliwych organizmów wodnych [99].

**Ołów** – jest pierwiastkiem, którego historia zaczyna się w starożytności. Jest jednym z najlepiej poznanych metali ciężkich stanowiących duże zagrożenie dla zdrowia człowieka [21,40,81]. Jego toksyczne działanie znane jest od starożytności [103]. W stanie rodzimym występuje bardzo rzadko. Naturalne występowanie ołowiu to przede wszystkim siarczek ołowiu (II) – inaczej zwany galeną [90]. Stosunkowo łatwe wydobywanie i obróbka ołowiu były przyczyną bardzo wczesnego wykorzystywania go do różnych wyrobów, a przede wszystkim do produkcji naczyń kuchennych, rur wodociągowych oraz ozdób i innych

przedmiotów użytkowych [40]. Ołów jest miękki i podatny na obróbkę, ma dużą gęstość, niską temperaturę topnienia, łatwo wchodzi w skład stopów, jest odporny na korozję i stanowi doskonałą ochronę przed promieniowaniem  $\alpha$  i  $\beta$ . Obecnie główną dziedziną zastosowania ołowiu są akumulatory samochodowe, jest on również składnikiem szkła kryształowego, stosuje się go do wyrobu amunicji, pokryć dachowych, do różnych stopów, łożysk i czcionek drukarskich. Jest jednak toksyczny, co spowodowało ograniczenie jego stosowania w sytuacjach, w których człowiek może wchłaniać ołów lub jego związki [21]. Ołów jest wszechobecnym metalem toksycznym i wykrywany jest w praktycznie każdym elemencie środowiska i we wszystkich systemach biologicznych [89] Właściwości chemiczne ołowiu, zbliżone do właściwości wapnia powodują jego akumulację w kościach ludzi i zwierząt [60,106]. Jako tło geochemiczne podawane są najczęściej wartości z przedziału 25 – 40 kg/kg. Średnia zawartość ołowiu w glebach Polski waha się od 20 do 25 mg/kg i zależy od rodzaju gleby [40], jednak naturalne zawartości tego pierwiastka są z reguły zawyżone ze względu na wieloletnie oddziaływanie zanieczyszczeń (czterotylek ołowiu stosowany był jeszcze niedawno jako dodatek przeciwstukowy do benzyn). Zawartość ołowiu rozpuszczonego w nie zanieczyszczonych rzekach jest rzędu kilku  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Natomiast w wodach zanieczyszczonych wynosić może nawet kilkadziesiąt  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  (np. Biała i Czarna Przemsza, Odra). Bardzo istotnym wskaźnikiem zanieczyszczenia wody ołowiem jest jego zawartość w osadach dennych. Kabata-Pendias [40] podaje, że w rzekach, do których odprowadzane są ścieki przemysłowe ponad 90% ołowiu występującego w osadach pochodzi z zanieczyszczeń, a jego stężenie jest na ogół prostą funkcją odległości od miejsca zrzutu ścieków. Jako tło geochemiczne dla osadów Wisły przyjęto wartość 45 mg/kg, jednak jak wykazują badania wartości te są wielokrotnie przekroczone, szczególnie w obrębie aglomeracji przemysłowych [1,12,50]. Ołów podlega w wodzie intensywnej bioakumulacji [106]. Najwyższe stężenia ołowiu w osadach dennych występują w rzekach przepływających przez Wielką Brytanię, południową Norwegię, Francję, południowo-zachodnie Niemcy i północne Czechy [88 cyt. w 35].

**Kadm** – to metal miękki, kowalny, o barwie srebrzystobiałej. Został odkryty i wydzielony w stanie czystym w 1817 r. [21,81] przez niemieckiego chemika badającego zanieczyszczenia w cynku [21]. Cała produkcja kadmu jest obecnie pozyskiwana jako produkt uboczny przeróbki rud cynku. Kadm używany jest w bateriach niklowo-kadmowych oraz przy produkcji PVC [8]. Źródłem kadmu są odpady tworzyw sztucznych, zużyte baterie, ścieki bytowe i przemysłowe oraz nawozy, a także dym papierosowy. Przez pierwsze 60 lat

po odkryciu pierwiastek ten był wykorzystywany głównie jako barwnik do farb. Około 1890r. kadm znalazł nowe zastosowanie jako składnik niskotopliwych stopów i odczynników chemicznych. Obecnie jest stosowany również w metalurgii i produkcji akumulatorów oraz jako stabilizator mas plastycznych. Kadm jest pierwiastkiem silnie rozproszonym w skałach, a przeciętna jego zawartość mieści się w granicach 0,03 – 0,22 mg/kg [40]. Sam kadm jest szeroko rozpowszechniony w śladowych ilościach w głównej rudzie cynku sfalrycie. Jego właściwości geochemiczne są podobne do cynku, przy czym przejawia większą podatność do tworzenia połączeń z siarką i w większości środowisk jest także bardziej mobilny niż cynk. Zawartość kadmu w wodach kształtuje się przede wszystkim pod wpływem czynników antropogenicznych a jako naturalną zawartość przyjmuje się  $0,02 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , która jest obecnie przekraczana w większości rzek. Jest to pierwiastek charakteryzujący się wysoką toksycznością [56]. Kadm podlega szybko wiązaniu w osadach rzek i zbiorników wodnych [40]. Jako tło geochemiczne kadmu w osadach rzecznych górnej Wisły przyjęto 2 mg/kg [31]. W górnym biegu Wisły koncentracja tego pierwiastka wynosiła 47 – 160 mg/kg masy osadu [53]. W osadach dennych zbiornika rybnickiego poziom zanieczyszczenia kadmem jest bardzo wysoki, a jego zawartość w powierzchniowej warstwie osadów zmieniała się od 12 do prawie 37 mg/kg s.m. [56]. Zgodnie z Geochemical Atlas of Europe najbardziej zanieczyszczone kadmem osady (powyżej 0,51 mg/kg) występują w rzekach przepływających przez większą część Wielkiej Brytanii, Belgię, Norwegię, północną i centralną część Niemiec, Czechy oraz południowo-zachodnią Polskę i Łotwę [88 cyt. w 35]. Wg Biuletynu [11] stężenia kadmu w zlewni rzeki Odry wynosiły  $0,05 - 8,34 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  z wyraźnie wyższymi stężeniami w Małej Panwi i Kłodnicy. Adamiec [1] podaje stężenia kadmu w wodach zlewni Odry na poziomie od wartości niewykrywalnych do  $1,12 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Badacze zauważają również, że zawartość kadmu w osadach dennych, nawet w nie zanieczyszczonych ekosystemach wodnych często przekracza poziom tła geochemicznego [31].

**Chrom** – Ze względu na swoje antykorozyjne właściwości, chrom jest stosowany jako zewnętrzna warstwa pokrywająca elementy stalowe, poprawiająca ich wygląd oraz chroniąca przed korozją, jest także składnikiem stali nierdzewnych (chromowych). Stal taka jest stosowana m.in. w armaturze łazienkowej lub w samochodach, ale także w produkcji samolotów, broni i pojazdów wojskowych. Nawet niewielkie ilości chromu na +6 stopniu utlenienia mają działanie szkodliwe dla zdrowia człowieka. W naturalnych środowiskach wodnych chrom krótko utrzymuje się w stanie rozpuszczonym. W wodach nie zanieczyszczonych rzek jego stężenie wynosi ok.  $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . W wodach zanieczyszczonych przez

działalność przemysłową stężenie jest kilkunastokrotnie wyższe. Podlega on wytrącaniu w postaci wodorotlenków oraz bioakumulacji [40]. Chrom wykorzystywany jest szeroko w przemyśle garbarskim. W obszarach, w których jest to popularna działalność gospodarcza obserwuje się znaczne koncentracje chromu w osadach dennych [23].

**Miedź** – jest metalem powszechnie występującym w skorupie ziemskiej. Jest silnie wiązana przez substancję organiczną oraz minerały ilaste. Wytrąca się także w postaci siarczanów, siarczków, węglanów itp. Występuje we wszystkich rodzajach wód, a jej zawartość podlega dużemu zróżnicowaniu. W wodach rzecznych naturalną zawartość miedzi, obecnie rzadko spotykana, przyjęto na poziomie 1 – 2  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Obecnie w naszym kraju stężenia miedzi kilkakrotnie przekraczają tę wartość. Miedź w kwaśnych środowiskach wietrzeniowych jest łatwo uruchamiana i transportowana. Szacuje się, że około 99% miedzi transportowane jest w rzekach w formie zaabsorbowanej przez frakcję ilastą oraz tlenki manganu, a znaczna jej część pozostaje w osadach dennych. Z kolei Kabata-Pendias sugeruje, iż główną rolę w wiązaniu miedzi w glebach odgrywa materia organiczna [40]. Pomimo faktu, że miedź jest niezbędnym mikroelementem w diecie człowieka oraz większości organizmów żywych [40,81], w wyższych stężeniach stanowi poważne zagrożenie dla środowiska wodnego. Szczególnie wysoką koncentrację miedzi notuje się na obszarach bezpośredniego wpływu górnictwa oraz hutnictwa miedzi. Jako tło geochemiczne dla miedzi w osadach zlewni Wisły przyjęto wartość 40mg/kg. W większości punktów badawczych górnego biegu Wisły wartość ta była wielokrotnie przekroczona [32]. Na terenie Europy najwyższe stężenia miedzi (powyżej 27 mg/kg) występują w osadach rzecznych Albanii, Grecji, północnych Włoch, Francji, południowej Sardynii południowej Hiszpanii, północno-zachodniej Austrii i centralnych Niemiec [88 cyt. w 35].

**Nikiel** – był wykorzystywany już przed tysiącami lat. Niewielką ilość tego metalu stwierdzono w monetach pochodzących z wykopalisk na Bliskim Wschodzie. Pierwszą dziedziną zastosowania metalicznego niklu były stopy niklowo-srebrne, określane jako „niemieckie srebro”. Wyrabiano z nich tace, czajniki i inne naczynia domowego użytku. Wielkie zapotrzebowanie na nikiel wystąpiło jednak dopiero w wyniku odkrycia zjawiska elektrolizy przez angielskiego uczonego, Michaela Faradaya. Następnie zaczęto dodawać niklu do miedzi stosowanej do bicia monet, gdyż zapewniał im większą trwałość. Zastosowanie niklu jako stopu żelaza datuje się od XX w. Odmiany stali z dodatkiem samego niklu lub niklu z chromem i innymi składnikami są stosowane w konstrukcji samolotów, samochodów, lokomotyw i innych urządzeń wymagających wysokiej niezawodności i wytrzymałości [21]. Nikiel jest mikroelementem koniecznym dla prawidłowego funkcjono-

wania organizmu. Niebezpieczna jest stała emisja niklu do środowiska zachodząca w wyniku spalania paliw (zwłaszcza węgla i ropy naftowej), wysyłanie pyłów azbestowych i hutniczych, palenie papierosów, nie oczyszczanie ścieków i szlamów z rafinerii, galwanizerni i wytwórni akumulatorów zasadowych, gdyż w ten sposób najczęściej przedostaje się do środowiska. Dlatego też w glebach i roślinach liściastych znajduje się dużo niklu, co w szczególności jest niebezpieczne w rejonach uprzemysłowionych [40].

**Mangan** – jest pospolitym pierwiastkiem w skorupie ziemskiej. Rozpuszczalne związki manganu szybko ulegają wytrąceniu w wodzie, w związku z czym transportowany jest z wodami rzecznyymi przede wszystkim w formie nierozpuszczalnej, w postaci zawiesiny koloidalnej lub rzeczywistej uwodnionych tlenków, przejawiających duże powinowactwo do sorpcji wielu metali. Zawartość manganu w wodach rzecznych jest zwykle na poziomie kilkudziesięciu  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Zauważalny jest wzrost zawartości manganu w wodzie zamkniętych zbiorników wodnych wraz ze wzrostem głębokości, co świadczy o wytrącaniu tego metalu w warunkach tlenowych [40]. Kowal i Świdarska-Bróz podają, że stężenia manganu w wodzie są odwrotnie proporcjonalne do stężenia tlenu rozpuszczonego. Podają również, że wyższe stężenia tego pierwiastka obserwowane są w wodach do których odprowadzane są wody dołowe oraz ścieki z przemysłu metalurgicznego [47]. Na dno zbiorników wodnych sedymentują przede wszystkim tlenki, wodorotlenki oraz węglany manganu. Zawartość manganu w osadach dennych jest wysoka. Osady Odry zawierają 770 ppm Mn. [49]. Frakcje ilaste różnych rzek Polski zawierają najczęściej ok. 2000 ppm Mn. [14]. Za naturalną zawartość w osadach Renu przyjęto 960 ppm. Obserwuje się wyraźny wpływ zanieczyszczeń przemysłowych na zawartość tego pierwiastka.

**Żelazo** – stanowi jeden z głównych pierwiastków skorupy ziemskiej. Należy do najbardziej ruchliwych pierwiastków w glebach, a jego stopień mobilności waha się wraz z okresową zmianą warunków. Żelazo stanowi także niezbędny mikroelement w rozwoju roślin, zwierząt i człowieka. Współczesne nasilenie czynników antropogenicznych (kwaśne deszcze, zakwaszające nawozy mineralne, nadmierny zrzut substancji organicznej) mogą w istotnym stopniu wpływać na zachowanie żelaza w glebach, zmieniając jego ogólny geochemiczny obieg [40]. W procesach naturalnych żelazo uruchamiane jest do środowiska w wyniku wietrzenia. Drobnodziarniste i koloidalne wodorotlenki żelaza podlegają sorpcji na powierzchni mineralnych i organicznych cząstek i w tej formie transportowane są na znaczne odległości. Stężenia żelaza w wodach są bardzo różne. W wodach powierzchniowych żelazo występuje najczęściej w formie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [47]. W wodach rzecznych stężenia wahają się od 10 do 1400  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Żelazo i jego związki nie są toksyczne dla organizmów żywych.. Formy

zredukowane żelaza –  $Fe^{2+}$  – są dobrze rozpuszczalne w wodzie, jednak łatwo i szybko ulegają utlenieniu i wytrącają się w postaci tlenków. Choć pierwiastek ten nie stanowi zagrożenia dla organizmów żywych, jego zawartość w wodach, szczególnie w formie nierozpuszczalnej, jest bardzo ważna, gdyż tlenki żelaza odgrywają istotną rolę w procesach sorpcji metali śladowych. Zagadnieniem tym zajmowali się m.in. Jain i Ram [39].

### **2.3.1.2. Metale ciężkie w środowisku wodnym**

W środowisku wodnym metale ciężkie występują zarówno w formie rozpuszczalnej jak i nierozpuszczalnej. Rozpuszczalne formy metali to przede wszystkim ich sole (azotany, chlorki, siarczany itp.) oraz metaloorganiczne kompleksy. Metale wprowadzane do wód w formie nierozpuszczalnej to przede wszystkim formy tlenkowe. Określenie poziomu zanieczyszczenia wód metalami ciężkimi na zadowalającym poziomie dokładności nie zawsze było możliwe. Dopiero techniki analizy instrumentalnej pozwalają oznaczać zawartość metali w wodzie z należytą dokładnością. Zastosowanie metod spektroskopowych pozwoliło z jednej strony na oznaczanie niskich stężeń metali ciężkich występujących w wodzie, z drugiej zaś pozwoliło na stwierdzenie występowania metali ciężkich w każdym ekosystemie rzeczonym. Współczesna analityka pozwala tym samym stwierdzić powszechność występowania metali ciężkich w środowisku.

Zagadnienie występowania w wodzie metali ciężkich poznane jest bardzo dobrze. Od dziesiątków lat wielu krajowych i zagranicznych badaczy zwraca uwagę na występujące w środowisku wodnym związki metali ciężkich, przede wszystkim z uwagi na ich realne zagrożenie dla zdrowia człowieka [40,81]. Tak jak różne jest ich oddziaływanie na ekosystemy i organizmy żywe tak różne są źródła ich pochodzenia. Bardzo często stanowią naturalny składnik wód, a ich wyższe stężenia nie zawsze muszą świadczyć o zanieczyszczeniu. Naturalnym źródłem metali w środowisku rzeczonym są określone formacje skalne oraz minerały ulegające erozji i wietrzeniu [1,30,51,61,73]. Jednak w przeważającej części rozpuszczalne związki metali ciężkich dostają się do wód powierzchniowych na skutek działalności człowieka.

Rzeki przepływające przez regiony nie poddane silnej antropopresji zawierają na ogół niewielkie ilości rozpuszczalnych form metali. Badania prowadzone w czterech rzekach (Salween, Mekong, Jangcy i Yarlung Tsangpo) w obrębie Płaskowyżu Tybetańskiego [38] wykazały na niewielką zawartość miedzi, cynku, srebra, kadmu i chromu. Autorzy tej pracy zauważyli jednak zanieczyszczenie ołowiem wód rzeki Salween oraz niklem w Jangcy.



Podwyższone stężenia ołowiu obserwowane były w greckiej rzece Axios, przekraczając tym samym kryteria zawartości tego pierwiastka dla wód śródlądowych [41].

Badacze zauważają, że w wodach powierzchniowych poddanych wpływowi antropogenicznemu notuje się znacznie wyższe stężenia rozpuszczalnych form metali. Badania przeprowadzone w połowie lat 90-tych XX wieku przez Diagonanolin i in. [25] w rzece Karoon w Iranie dowiodły wzrastającego z biegiem rzeki zanieczyszczenia wód niklem, miedzią i chromem. Wyższe stężenia tych pierwiastków występowały w okresie zimowym, czyli przy mniejszym przepływie rzeki co zdaniem autorów może wskazywać na istotny wpływ działalności człowieka na stan zanieczyszczenia rzeki.

Wody przyujściowe Bałtyku wykazują wyższe zanieczyszczenie metalami ciężkimi w rejonie portów i stoczni [104]. Podwyższone stężenia miedzi w wodach powierzchniowych występują na ogół w obrębie zakładów przemysłu miedziowego (Lubińsko-Głogowskie Zagłębie Miedziowe). W Białej Przemszy notuje się bardzo wysokie stężenia rozpuszczalnych form cynku, ołowiu i kadmu [35]. Helios-Rybicka zaobserwowała, że zawartość tych metali ciężkich w Wiśle jest wyraźnie wyższa poniżej ujścia Przemszy [35].

W niewielkich i średnich rzekach południa Polski wyższa zawartość metali w wodzie uwarunkowana jest przede wszystkim lokalnymi gałęziami przemysłu. Zlewnia górnego Dunajca charakteryzuje się podwyższonymi koncentracjami chromu wykorzystywanego w przemyśle garbarskim [23]. W wodach Dunajca stwierdzono większą zawartość metali ciężkich w wodach z rejonów usytuowania większych źródeł zanieczyszczeń: ośrodków miejsko-przemysłowych w Tarnowie i Nowym Sączu oraz z terenów rolniczych o nieuregulowanej gospodarce ściekowej [102]. W zbiorniku zaporowym Solina stwierdzono, że zawartość miedzi, niklu, ołowiu i cynku jest na poziomie tła geochemicznego, natomiast nieznacznie przekroczony jest dopuszczalny poziom zawartości kadmu [31].

W wodach aglomeracji górnośląskiej również obserwowane są wysokie stężenia metali ciężkich. Wysokie stężenia rozpuszczalnych metali oznaczano w wodach Kłodnicy [65]. Obserwowane w tej rzece stężenia metali ciężkich, szczególnie zaś cynku, ołowiu i kadmu często znacznie przekraczały wartości przyjęte dla ówczesnie obowiązującej klasyfikacji czystości wód powierzchniowych. Również dopływy Kłodnicy charakteryzowały się podwyższonymi stężeniami metali ciężkich w wodzie [44] (Tabela 1).

Tabela 1. Stężenia metali ciężkich w wybranych rzekach województwa śląskiego

Rzeka	Zakres zmian stężeń	Źródło literaturowe
Bytomka	Zn: 0,03 – 0,07 mg/dm <sup>3</sup> Pb: 0,02 – 0,07 mg/dm <sup>3</sup> Cd: 0,006 – 0,023 mg/dm <sup>3</sup> Cu: <LOD – 0,05 mg/dm <sup>3</sup> Ni: 0,03 – 0,07 mg/dm <sup>3</sup> Mn: 0,26 – 0,72 mg/dm <sup>3</sup> Fe: 0,03 – 0,12 mg/dm <sup>3</sup>	Kostecki i in. (2005)
Czarniawka	Zn: 0,02 – 0,09 mg/dm <sup>3</sup> Pb: <LOD – 0,07 mg/dm <sup>3</sup> Cd: 0,002 – 0,018 mg/dm <sup>3</sup> Cu: <LOD – 0,04 mg/dm <sup>3</sup> Ni: <LOD – 0,10 mg/dm <sup>3</sup> Mn: 0,34 – 0,67 mg/dm <sup>3</sup> Fe: 0,04 – 0,33 mg/dm <sup>3</sup>	Kostecki i in. (2005)
Kłodnica	Zn: <LOD – 0,25 mg/dm <sup>3</sup> Pb: <LOD – 0,07 mg/dm <sup>3</sup> Cd: 0,003 – 0,025 mg/dm <sup>3</sup> Cu: <LOD – 0,05 mg/dm <sup>3</sup> Ni: <LOD – 0,09 mg/dm <sup>3</sup> Mn: 0,03 – 0,41 mg/dm <sup>3</sup> Fe: <LOD – 0,10 mg/dm <sup>3</sup>	Nocoń (2007)
Biała Przemsza (z Białą i Sztolą)	Zn: <LOD – 0,97 mg/dm <sup>3</sup> Pb: <LOD – 0,15 mg/dm <sup>3</sup> Cd: 0,003 – 0,004 mg/dm <sup>3</sup> Cu: <LOD – 0,24 mg/dm <sup>3</sup> Ni: <LOD – 0,03 mg/dm <sup>3</sup> Mn: 0,033 – 0,295 mg/dm <sup>3</sup> Fe: 0,02 – 0,71 mg/dm <sup>3</sup>	Nocoń i in. (2009) (niepubl)

LOD – poziom wykrywalności (ang. limit of detection)

W ramach międzynarodowego projektu „Odra” realizowanego przez zespół Akademii Górniczo-Hutniczej z Krakowa oraz Instytutu Chemii Nieorganicznej i Stosowanej Uniwersytetu w Hamburgu podjęto na szeroką skalę badania zanieczyszczenia metalami ciężkimi zlewni Odry, do której uchodzi Kłodnica [1]. W trakcie prowadzenia ww. badań zaobserwowano podwyższone stężenia metali ciężkich w wodach płynących regionu aglomeracji katowickiej.

Istotną rolę w przemieszczaniu metali ciężkich do osadów dennych odgrywa tlenek żelaza, który jest znakomitym sorbentem soli innych metali. Cięższe od wody cząstki materiału zawieszzonego sedymentują. Tym samym w osadach stale „odkładają się” pewne ilości metali. Nasuwa się przy tym pytanie co dzieje się z nierozpuszczalnymi związkami

metali od momentu ich powstania (sorpcja lub wytrącenie) lub wprowadzenia do ekosystemu rzecznoego do momentu immobilizacji w osadach dennych?

W wyniku złożonych procesów geochemicznych metale ciężkie transportowane w środowisku wodnym w formie rozpuszczonej przekształcają się w formy nierozpuszczalne. Osady denne stanowią ważną, integralną i dynamiczną część zbiornika rzecznoego. Pozwalają na istnienie w nim życia, ale równocześnie stanowią pułapkę dla wielu niebezpiecznych składników, w tym metali ciężkich [18,35]. Skład chemiczny osadów wód powierzchniowych, w tym także zawartość w nich składników szkodliwych dla organizmów żywych, uwarunkowany jest wieloma czynnikami naturalnymi i antropogenicznymi. Zależy on głównie od budowy geologicznej zlewni, geomorfologii oraz warunków klimatycznych, które decydują o przebiegu procesów wietrzenia skał oraz uruchamianiu, migracji i akumulacji pierwiastków w środowisku [12].

Formy nierozpuszczalne metali ciężkich w wodzie płynącej związane są głównie z rumowiskiem unoszonym i rozkład ich zawartości w osadach rzecznych zależy od parametrów hydraulicznych koryta rzecznoego, które określają warunki mechanicznego sortowania osadu, mieszania zanieczyszczeń z osadem czystym oraz sedymentacji w korycie rzecznoym. Natomiast sedymentacja rumowiska unoszonego w korycie rzecznoym zależy od mocy strumienia płynącej wody oraz ukształtowania form korytowych [57].

Metale ciężkie z uwagi na powszechność ich stosowania w różnych dziedzinach gospodarki stanowią duże zagrożenie dla środowiska naturalnego. Na skutek procesów samooczyszczania wód powierzchniowych, rozpuszczalne formy metali ciężkich w procesach sorpcji, a następnie sedymentacji przemieszczają się do osadów dennych, w wyniku czego następuje poprawa jakości wody oraz zwiększenie ilości metali ciężkich w osadach [12].

Na obszarach nieuprzemysłowionych duże zawartości potencjalnie szkodliwych pierwiastków w osadach mogą być jedynie wynikiem wietrzenia i erozji wychodni okruszczonych skał lub płytko zalegających złóż mineralnych. Natomiast na terenach uprzemysłowionych podwyższone koncentracje pierwiastków śladowych w osadach dennych są przede wszystkim wynikiem różnorodnej działalności gospodarczej człowieka prowadzonej na terenie zlewni rzeki lub jeziora [12]. Ich zawartość w osadach jest dobrym wskaźnikiem stopnia zanieczyszczenia środowiska wodnego. Poziom zanieczyszczenia osadów rzecznych potęgowany jest historyczną i współczesną działalnością przemysłu wydobywczego i hutniczego [5].

Bardzo wielu krajowych badaczy zajmowało się, jak również nadal zajmuje badaniem zawartości metali ciężkich w osadach dennych wód płynących [1,2,23,32,50,55,64,

67,78,91,102]. Ogólnie znany jest fakt, że uprzemysłowienie danego regionu jest główną przyczyną silnego zanieczyszczenia metalami ciężkimi. Zrzuty ścieków do zlewni Wisły i Odry na dużą skalę rozpoczęły się już na początku XIX wieku wraz z przemysłowym wydobyciem węgla i rozwojem opartego na nim przemysłu ciężkiego [20]. Helios-Rybicka i in. [32] oraz Adamiec [1] zwracają uwagę na silne zanieczyszczenie osadów dennych Wisły i Odry poniżej dopływów wód z aglomeracji katowickiej. W latach 1977 – 2000 przeprowadzone zostały badania zawartości metali ciężkich w wodzie zawieszynie i osadach dennych Odry, które wykazały wysokie zawartości metali – cynku do 3133 mg/kg, ołowiu do 419 mg/kg, miedzi i kadmu odpowiednio do 1276 i 92 mg/kg [35]. Również badania Noconia [64,67] prowadzone w dorzeczu rzeki Kłodnicy (Tabela 2, Tabela 3), będącej prawobrzeżnym dopływem Odry wskazują na istotną różnicę zawartości metali ciężkich w osadach rzek poddanych wpływowi działalności przemysłowej w porównaniu z rzeką posiadającą zlewnię o charakterze rolniczym. Powyższe badania wskazują również na zanieczyszczenie osadów dennych przede wszystkim cynkiem, kadmem i ołowiem. Pilc i in. [78] potwierdzają w swojej pracy, że w rejonie oddziaływania przemysłu miedziowego obserwuje się podwyższoną zawartość miedzi w osadach dennych.

W przypadku zlewni Wisły głównym ogniskiem jej zanieczyszczenia jest górnośląski przemysł wydobywczy, hutnictwo rud cynkowo-ołowiowych oraz przemysł chemiczny [35]. Labus [50] zwraca uwagę na bardzo wysoką zawartość metali ciężkich, szczególnie cynku i ołowiu, w osadach rzeki Białej Przemszy. Przyczyną tego stanu jest odprowadzanie ścieków z terenu zakładu górniczo-hutniczego do rzeki Białej – lewobrzeżnego dopływu Białej Przemszy. Mimo zaobserwowanego spadku zawartości metali od 1989 roku w rzece Wildze (dopływ Wisły w Krakowie) zawartość w osadach dennych cynku, ołowiu miedzi, chromu, niklu i kadmu była w połowie lat 90-tych raczej wysoka [97].

Badania prowadzone w ramach krajowego monitoringu jakości osadów dennych rzek i jezior zwracają uwagę na znacznie wyższe, w porównaniu z resztą Polski, stężenia metali w osadach rzek i jezior dawnego woj. katowickiego [12]. Na terenie Śląska badaniami objęto również niewielkie rzeki: Graniczną Wodę, Stołę w Tworogu i Małą Panew w miejscowości Brusiek. Badania te dotyczyły transportu metali ciężkich w trzech różnie zanieczyszczonych wodach powierzchniowych. W przeważnie kwaśnych, obciążonych ściekami z huty cynku i ołowiu wodach rzeki Graniczna Woda istotnymi czynnikami wpływającymi na ilość metali ciężkich w osadach dennych były: zawartość materii organicznej oraz zawartość tlenków Fe-Mn, węglanów i siarczanów [82].

Analiza osadów dennych ciekłu Mielnica (woj. dolnośląskie), którego zlewnia ma charakter rolniczy i odwadnia lessowe obszary Wzgórz Trzebnickich wykazała, że zawartość metali ciężkich nie stwarza zagrożenia dla życia biologicznego w ciekłu i stawach zasilanych jego wodą. Ilości Pb, Zn, Cu i Ni wahają się w przedziale wartości dla gleby o naturalnej zawartości tych metali [54]. Osady denne zlewni Sanu, jak wykazały badania w ramach krajowego monitoringu [13] są osadami nie zanieczyszczonymi, a zawartości metali ciężkich niższe lub równe wartościom tła geochemicznego. Spośród objętych badaniami dopływów Sanu jedynie te z Wisłoka poniżej Rzeszowa są zanieczyszczone kadmem, miedzią, niklem, rtęcią, cynkiem i ołowiem. Badania te potwierdzają negatywny wpływ antropogeniczny na stan czystości środowiska. Również w osadach dennych Dunajca obserwuje się podwyższone stężenia metali ciężkich (głównie niklu i chromu) w osadach pobranych poniżej ośrodków miejsko-przemysłowych (Tarnów, Nowy Sącz) [102]. Osady denne górnej Narwi i dopływów charakteryzują się niewielkim zanieczyszczeniem cynkiem i miedzią, tylko w niewielu miejscach przekraczającym poziom tła geochemicznego. Wyższe zawartości tych pierwiastków są wyraźnie powiązane z działalnością człowieka [91]. Zawartość miedzi w rzece Świnie była 10-krotnie wyższa aniżeli średnie stężenia tego pierwiastka w innych rzekach Polski [104]. Wysoka zawartość miedzi stanowić może istotne zagrożenie biologicznej aktywności, ogranicza procesy samooczyszczania, zatrać też może żyjące w wodach organizmy poprzez łatwą akumulację w fito – zooplanktonie [40,104]. Stężenia ołowiu i cynku również wskazywały na ich koncentracje znacznie przekraczającą dopuszczalne normy [104].

Tabela 2. Stężenie metali ciężkich w osadach dennych rzeki Kłodnicy [9]

Stanowisko	Zn	Pb	Cu	Ni	Cr	Cd	Mn	Fe
	mg/kg s.m.							g/kg s.m.
Katowice-Ligota	245	13	11	9	7	2,6	112	2
Katowice/Ruda Śl.	480	12	6	9	4	6,4	27	2
Ruda Śl.-Halemba	114	8	7	3	2	3,1	16	1
Ruda Śl.-Halemba	408	29	42	16	15	6,1	225	12
Zabrze/Paniówki	192	11	11	7	4	3,3	112	5
Gliwice-Sośnica	179	27	10	13	4	3,7	449	35
Gliwice-Centrum	133	23	5	7	9	3,5	191	6
Gliwice-Łabędy	322	54	26	15	18	4,5	434	27

Tabela 3. Zawartość metali ciężkich w osadach dennych wybranych dopływów Kłodnicy [67]

Pierwiastek	Jednostka	Rzeka		
		Bytomka	Czarniawka	Potok Toszecki
Zn	mg/kg s.m.	1010 – 1900	80 – 1050	25 – 175
Pb	mg/kg s.m.	131 – 287	14 – 289	2 – 56
Cd	mg/kg s.m.	2,7 – 6,1	0,4 – 4,0	0,3 – 2,6
Cr	mg/kg s.m.	12 – 25	4 – 38	2 – 11
Cu	mg/kg s.m.	40 – 127	<1 – 90	<1 – 10
Ni	mg/kg s.m.	11 – 26	<1 – 39	<1 – 15
Mn	mg/kg s.m.	294 – 694	67 – 973	75 – 650
Fe	g/kg s.m.	7,3 – 13,9	2,6 – 42,1	2,7 – 16,4

Rolnicze wykorzystanie osadów dennych wód płynących było tematem badań m.in. Loski i in. [55]. Zaobserwowano, że zawartość metali ciężkich w osadach cofki zbiornika rybnickiego nie przekracza wartości dopuszczalnych pozwalających na ich rolnicze zagospodarowanie. Zawartość cynku, rtęci i miedzi stanowiła maksymalnie kilkanaście procent wartości dopuszczalnej, zawartość ołowiu dochodziła do 20% wartości dopuszczalnej, niklu do 38%, natomiast zawartość kadmu stanowiła ok. 60% wartości dopuszczalnej.

Także zagraniczni badacze zwracają uwagę na problem wzrostu zawartości metali ciężkich w płynących wodach powierzchniowych. Zauważają istotną korelację pomiędzy uprzemysłowieniem regionu a zanieczyszczeniem środowiska metalami ciężkimi.

Na terenie kontynentu afrykańskiego badano zanieczyszczenie metalami ciężkimi osadów dennych rzeki Warri River, która uległa zanieczyszczeniu metalami ciężkimi w przeszłości. Choć nie usiłowano ustalić szczegółowo źródeł metali w rzece, wysokie wartości ich stężeń wskazują jednoznacznie sąsiedztwo przemysłu jako jedno ze źródeł zanieczyszczenia osadów rzeki Warri River. Metale te są intensywnie uwalniane z osadów, co jednoznacznie wskazuje na ich biodostępność dla wodnej flory i fauny [4].

W południowo – wschodniej Anglii oznaczano całkowitą zawartość metali w powierzchniowej warstwie osadów oraz w rdzeniach osadów zebranych z trzech ujść rzecznych: Tamizy, Medway i Blackwater. Dokonano również podziału metali w oparciu o ekstrakcję sekwencyjną metali, w celu określenia stopnia mobilności oznaczanych metali takich jak: Cr, Cu, Ni, Pb, Zn. Ogólna zawartość metali w powierzchniowej warstwie osadów wskazała, że nie stanowią one zagrożenia dla organizmów żywych w każdym z badanych ujść. Jakkolwiek historyczne zanieczyszczenia w głęboko położonej warstwie osadów stanowią oczywiste zagrożenie, największe dla Tamizy [93]. Suthar i in [95] podają, iż w

rzece Hindon przepływającej przez indyjską prowincję Ghaziabad, zrzuty ścieków miejskich i przemysłowych do zlewni są głównymi źródłami zanieczyszczenia osadów dennych metalami ciężkimi. Autorzy zauważają ponadto bardzo silne zanieczyszczenie osadów dennych kadmem.

Badania monitoringowe są stale prowadzone w największej rzece kontynentu europejskiego – Dunaju. Ponieważ rzeka ta przepływa przez tereny kilku państw badania prowadzone są zarówno w odniesieniu lokalnym obejmującym jedno państwo lub region geograficzny, jak również w ujęciu międzynarodowym, obejmującym swym zasięgiem większe obszary zlewni rzeki. Wysokie zawartości metali ciężkich w osadach dennych Dunaju – ołowiu do 542 mg/kg, miedzi do 8088 mg/kg, kadmu do 33 mg/kg – mogą wskazywać na ich źródło związane z górnictwem rozwiniętym na obszarze zlewni [35,100].

Badania przeprowadzone przez Pfeiffer i Rossmanna [77] wykazały średnią zawartość ołowiu w osadach dennych jeziora Michigan na poziomie 70 mg/kg, a w Zatoce Zielonej (Green Bay) na poziomie ok. 58 mg/kg. Autorzy pracy zauważają ponadto spadek koncentracji ołowiu w osadach jeziora i zatoki w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat.

Badacze krajowi i zagraniczni [9,12,13,32,64,67,92] podkreślają, że zawartość metali ciężkich w osadach jest dobrym wskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska wodnego. Osady denne wielu rzek naszego kraju są pod stałym monitoringiem prowadzonym przez Państwową Inspekcję Ochrony Środowiska [12]. We wszystkich innych krajach, w których ochrona środowiska odgrywa istotną rolę tego typu prace również są stale prowadzone.

By można mówić o osadach dennych konieczne jest ich „wytworzenie”. Organiczne składniki osadów mogą powstawać w miejscach ich nagromadzenia (obumarłe, gnijące części roślin, martwe organizmy zwierzęce). Jednak w przeważającej części warstwa osadów dennych powstaje w wyniku sedymentacji zawiesin.

### **2.3.2. Zawiesina w wodach płynących**

Zawiesiną ogólną nazywamy frakcje materiału przenoszone w roztworze wodnym i podlegające dyspersji, które są zatrzymywane podczas przesączania na filtrze o średnicy porów 0,45  $\mu\text{m}$  [1]. Za substancje rozpuszczone przyjęto zatem uznawać biologicznie przyswajalne składniki wody o wielkości poniżej 0,45  $\mu\text{m}$  [27].

W skład zawiesiny wchodzi zarówno cząstki pochodzenia mineralnego jak i organicznego (rys. 1.). Do mineralnych składników zawiesin zaliczyć można m.in.

- cząstki drobnego piasku,
- glinę,
- wytrącone związki żelaza lub manganu [36].

Zawiesinę pochodzenia organicznego stanowią:

- żywe i martwe organizmy wodne
- organiczne składniki ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych

#### **2.3.2.1. Zawiesina jako element ekosystemu rzecznoego**

Zawiesina stanowi nieodłączny element ekosystemu rzecznoego mający znaczny wpływ na kształtowanie się warunków fizyczno-chemicznych panujących w przemieszczających się masach wody. Zawiesina oddziałuje również bezpośrednio na ekosystemy wodne z punktu widzenia biologicznego. Zawiesina jest jednym z czynników, który kształtuje warunki życia biologicznego w rzecznych ekosystemach wodnych, transportując na znaczne odległości substancje niezbędne do prawidłowego funkcjonowania całych łańcuchów pokarmowych. Zawiesina ponadto odgrywa niebagatelną rolę w ustawicznym przekształcaniu środowisk wodno-ładowych. Przez setki a nawet tysiące lat poprzez sedymentację i przemiany zawiesin rzecznych powstają wielkie obszary wodno-błotne będące jednymi z najcenniejszych elementów środowiska naturalnego, które odgrywają również bardzo istotną rolę w gospodarce, stanowiąc naturalne oczyszczalnie ścieków oraz odnawialne rezerwuary wody słodkiej.

Stężenia zawiesin w wodzie wahają się w bardzo szerokich granicach. W oligotroficznym wodach płynących (np. potoki górskie) oraz zbiornikach wód stojących tzw. typu sielawowego stężenia zawiesiny ogólnej są rzędu kilku – kilkunastu  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . W rzekach nizinnych oraz żyznych jeziorach, stawach i zbiornikach zaporowych notuje się stężenia zawiesin znacznie przekraczające wartość 20  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . Najwyższe stężenia zawiesin naturalnie notowane w wodach występują w okresach wezbrań powodziowych i często przekraczają wartość 1000  $\text{mg}/\text{dm}^3$ .

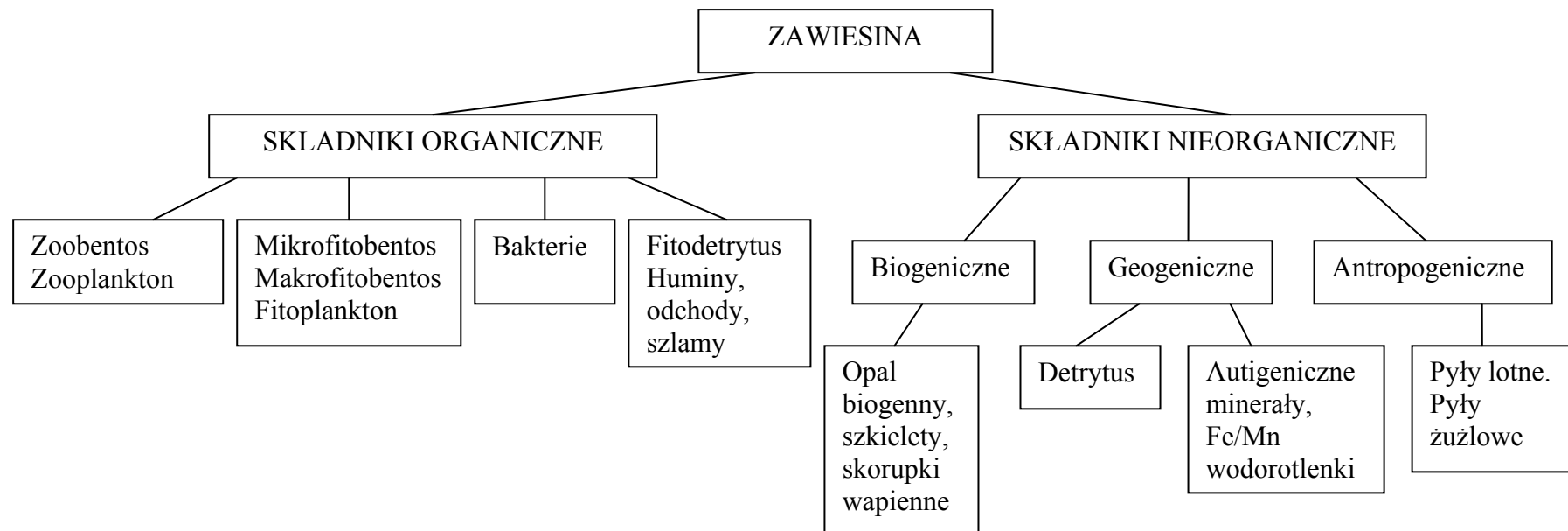


### **2.3.2.2. Zawiesina jako zanieczyszczenie wód powierzchniowych**

Rozdział zawartości substancji na składniki rozpuszczone i związane w zawiesinie zależy od wielu czynników, m.in. rodzaju substancji, jej rozpuszczalności w wodzie, zdolności do sorpcji na minerałach, zdolności do tworzenia kompleksów, pH i Eh wody, temperatury, siły jonowej i składu wody [27].

Stężenie zawiesiny ogólnej jest jednym z podstawowych parametrów jakości wód powierzchniowych [16,28,63,94]. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. (Dz. U. nr 32, poz. 284) stężenie zawiesiny w I klasie czystości wód powierzchniowych musiało być niższe od  $15 \text{ mg/dm}^3$ . dla klas czystości II do IV stężenia te wynoszą odpowiednio: 25, 50, 100 oraz powyżej  $100 \text{ mg/dm}^3$  dla wód V klasy czystości. W aktualnie obowiązującym rozporządzeniu wartości graniczne stężenia zawiesiny ogólnej wyznaczone są tylko dla I i II klasy czystości, podobnie jak większość wskaźników fizykochemicznych (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r., Dz. U. nr 162 poz. 1008) i wynoszą one odpowiednio 25 i  $50 \text{ mg/dm}^3$ . Również stężenie zawiesiny jest normowane jeśli chodzi o dopuszczalne jej wartości w ściekach odprowadzanych do środowiska (wody otwarte, gleby itp.). Zawiesiny zarówno pochodzenia naturalnego jak i pochodzące z odprowadzanych do wód różnego rodzaju ścieków oddziałują niekorzystnie na ekosystem [6,15,45,48].

Oprócz rozporządzeń normujących stężenia zawiesiny ogólnej bardzo wielu autorów zwraca uwagę na negatywną rolę zawiesiny jaką odgrywa ona w środowisku wodnym. Przede wszystkim zwraca się uwagę na niekorzystny wpływ sedymentującej zawiesiny na ustawiczne zmniejszanie pojemności misy zbiorników wodnych [45,46,76]. Ze ścieków przemysłowych przedostają się do wód płynących także fenole oraz metale ciężkie. Substancje te osiadając wraz z zawiesinami na dnie zbiornika współuczestniczą w tworzeniu osadów dennych a jednocześnie wpływają poprzez oddziaływanie toksyczne, inhibitujące niektóre procesy biologiczne, na ich specyfikę, określając warunki bytowania zespołów bakterii i organizmów bentosowych zasiedlających osady [43].



Rys. 1. Składniki zawiesiny [1]

Podwyższone stężenia zawiesin ograniczają dostęp promieni słonecznych pod powierzchnię wody, hamując tym samym proces fotosyntezy. Powoduje to ciągłe nasilanie się zjawisk niedotlenienia głębszych partii wód powierzchniowych, ale również ogranicza głębokość na jakiej mogą się rozwijać fotosyntetyzujące organizmy roślinne.

Szczególnie jednak opisywane badania dotyczą rzek górskich oraz zagadnień związanych ze stanami powodziowymi, podczas których ładunki i stężenia zawiesin są szczególnie wysokie [94] oraz problemów wleczonych w tych okresach rumoszu. Także zagadnienia wielkości ładunków w większości przypadków dotyczą ogólnej wielkości masy mineralnej, a zasadniczym kierunkiem badań jest problem zamulania rzek bądź wypływania zbiorników.

Stężenie zawiesiny ogólnej w wodach rzecznych zmienia się w bardzo szerokich granicach. W rzekach górskich i podgórszych na ogół nie przekracza kilku  $\text{mg/dm}^3$ , podczas gdy w rzekach nizinnych często znacznie przekracza wartości  $25 \text{ mg/dm}^3$ . Wysokie stężenie zawiesin ogólnych występuje przede wszystkim w wielkich rzekach odwadniających żyzne obszary lądowe (np. zlewnia Amazonki [80]) W rzekach tych zawiesina nie stanowi zanieczyszczenia. Jest ona przede wszystkim rozpatrywana pod kątem transportu i dostarczania substancji odżywczych w niższe partie zlewni.

Wysokie stężenie zawiesin występuje w okresie wezbrań powodziowych. Badania potwierdzają również wzrastający poziom zanieczyszczenia zawiesiną w regionach poddanych silnej antropopresji [66,69,70]. Za bardzo wysokie stężenia zawiesiny w wodach płynących odpowiada również przemysł węglowy. Wartości rzędu kilku tys.  $\text{mg/dm}^3$  notowane w rzece Czarniawce jeszcze kilka lat temu nie były niczym nadzwyczajnym [70].

Rzeki przepływające przez centralną część aglomeracji katowickiej charakteryzują się wyższymi stężeniami zawiesiny ogólnej. Prowadzone od roku 2003 badania pokazują, że takie rzeki jak Bytomka, Czarniawka czy Kłodnica charakteryzują się stężeniami zawiesiny ogólnej kilku-, kilkunastokrotnie wyższymi w porównaniu z przepływającym przez tereny rolnicze Potokiem Toszeckim (Tabela 4).

Tabela 4. Stężenia zawiesiny ogólnej w wybranych rzekach aglomeracji górnośląskiej

Rzeka	Zakres stężeń [ $\text{mg/dm}^3$ ]	Wart. średnia [ $\text{mg/dm}^3$ ]	Źródło
Bytomka	45,6 – 176,7	87	Nocoń, Kostecki 2005
Czarniawka	8,3 – 32640	-	Nocoń, Kostecki 2005
Potok Toszecki	1,4 – 43,7	13	Kostecki i in 2005
Kłodnica	3,2 – 1433	123	Nocoń i in. 2006

### **2.3.2.3. Zawiesina jako element transportu zanieczyszczeń**

Zawiesina choć sama w sobie stanowi element zanieczyszczenia mogący negatywnie oddziaływać na środowisko wodne, jest także jednym z czynników transportujących inne rodzaje zanieczyszczeń. W skład zawiesin wchodzi bardzo wiele związków organicznych i nieorganicznych o mniej lub bardziej skomplikowanej budowie, składzie jakościowym i ilościowym, a także o odmiennych właściwościach fizyczno-chemicznych. Istotny wpływ na zmniejszenie mobilności metali ciężkich w środowisku wodnym mają procesy współstrącania oraz sorpcji na powierzchni minerałów ilastych i materii organicznej, które stanowią ważny składnik zawiesiny rzecznej [17]. Zróżnicowana powierzchnia właściwa ziaren zawiesiny jest przyczyną różnych jej właściwości sorpcyjnych.

Bardzo rzadko w literaturze spotyka się odniesienia do problemu przemian lub transformacji, jakim podlegają zawiesiny w trakcie przemieszczania się z biegiem rzeki, a także jak zmienia się w tym czasie rodzaj i stopień ich zanieczyszczenia. Trudności z określeniem stężeń i ładunków pierwiastków oraz substancji wchodzących w skład zawiesiny wynikają z zakresu stężeń zawiesin w wodach powierzchniowych, który dla wód mało i średnio zanieczyszczonych (poza okresami wezbrań powodziowych) wynosi około 5 – 30 mg/dm<sup>3</sup>, a zatem zachodzą trudności z pozyskaniem ilości materiału doświadczalnego wystarczającego do wykonania analiz fizycznych oraz chemicznych.

Bardzo zmienny skład mineralny, zawartość związków mineralnych i organicznych, jak również źródła pochodzenia (naturalne, antropogeniczne) wywierają istotny wpływ na ilość transportowanych z zawiesiną zanieczyszczeń. Wśród zagranicznych badaczy coraz częściej pojawiają się opinie, że zawiesina stanowi istotny element transportu metali ciężkich w rzekach i potokach, szczególnie w okresach wysokich przepływów wody [10].

Pionierami badań zawartości metali ciężkich w zawiesinie na terenie Polski byli: Kostecki, Adamiec i Helios-Rybicka. Prace Adamiec i Helios-Rybickiej obejmowały przede wszystkim Odrę i jej dopływy. Zostały w nich scharakteryzowane zawiesiny pod kątem stężeń, składu mineralnego, zawartości metali ciężkich. Badania stwierdzały silne zanieczyszczenie metalami ciężkimi zawiesin pobranych w rzekach przepływających przez tereny silnie przekształcone antropogenicznie. Powyższe prace zwracają uwagę jak ważnym z punktu widzenia ochrony środowiska jest poznanie jak istotnym czynnikiem transportu metali ciężkich jest zawiesina [1-3].

Kostecki zwrócił uwagę, że zawiesina stanowi istotny element zanieczyszczenia metalami ciężkimi zbiornika Dzierżno Duże [42]. Natomiast w zrealizowanym w IPIŚ PAN projekcie badawczym przeanalizowano zagrożenia transportu metali ciężkich w zawiesinach

rzek Kłodnica, Bytomka, Czarniawka i w Potoku Toszeckim. Szeroki zakres badań obejmujący cztery ciekły aglomeracji katowickiej odpowiedział na wiele pytań dotyczących transportu metali ciężkich związanych z zawiesiną [44]. Pytania i wątpliwości, które pojawiły się w trakcie realizacji ww. pracy stały się założeniami projektu badawczego „Rola zawiesin jako elementu transportu metali ciężkich w płynących wodach powierzchniowych na przykładzie Kłodnicy” zrealizowanego w latach 2008 – 2010 przez autora niniejszej rozprawy doktorskiej [68].

W Polsce jak do tej pory nie ma regulacji prawnych dotyczących zanieczyszczenia zawiesiny metalami ciężkimi. Wszystkie przepisy ustawodawca odnosi tylko do zanieczyszczenia metalami ciężkimi osadów (Tabela 5). Graniczne zawartości metali ciężkich, które pozwalają uznać osady, w tym osady rzeczne, za zanieczyszczone zamieszczone są w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. [85].

Tabela 5. Stężenia metali ujęte w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. które powodują, że osady są zanieczyszczone [85]

Metal	Wartość progowa
Cynk	w stężeniu równym lub wyższym 1000 mg/kg suchej masy
Ołów	w stężeniu równym lub wyższym 200 mg/kg suchej masy
Kadm	w stężeniu równym lub wyższym 7,5 mg/kg suchej masy
Chrom	w stężeniu równym lub wyższym 200 mg/kg suchej masy
Miedź	w stężeniu równym lub wyższym 150 mg/kg suchej masy
Nikiel	w stężeniu równym lub wyższym 75 mg/kg suchej masy

Problem transportu metali w zawieszynie zauważany jest natomiast w innych krajach. Wynika to z faktu, iż jak wykazują dotychczasowe badania w zawieszynie na ogół obserwowane są wyższe zawartości zanieczyszczeń toksycznych w porównaniu z osadami dennymi [7,44,68]. Ponadto niekorzystne oddziaływanie zawiesziny na środowisko wodne jest znacznie większe w porównaniu z osadami dennymi, gdyż w tych ostatnich zanieczyszczenia są „unieruchomione” stanowiąc jedynie potencjalne źródło zanieczyszczenia, natomiast metale ciężkie występujące w zawieszynie mogą stanowić zagrożenie realne.

W Niemczech do oceny stopnia zanieczyszczenia elementów ekosystemu wodnego od ponad 10 lat wykorzystywana jest klasyfikacja LAWA (Tabela 6), która odnosi się również do występowania metali ciężkich w zawieszinach rzecznych. W klasyfikacji LAWA (Landesarbeitsgemeinschaft Wasser) [52] zaproponowano wydzielenie 7 klas czystości

wody, osadów dennych oraz zawiesiny m.in. w zależności od ich zanieczyszczenia metalami ciężkimi.

Tabela 6. Dopuszczalna zawartość metali ciężkich w osadach i zawieszynie – klasyfikacja LAWA [52]

	Klasa czystości						
	I	I – II	II*	II – III	III	III – IV	IV
Cynk	≤ 100	≤ 200	≤ 400	≤ 800	≤ 1600	≤ 3200	> 3200
Ołów	≤ 25	≤ 50	≤ 100	≤ 200	≤ 400	≤ 800	> 800
Miedź	≤ 20	≤ 40	≤ 80	≤ 160	≤ 320	≤ 640	> 640
Nikiel	≤ 30	≤ 60	≤ 120	≤ 240	≤ 480	≤ 960	> 960
Chrom	≤ 80	≤ 160	≤ 320	≤ 640	≤ 1280	≤ 2560	> 2560
Kadm	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 1,2	≤ 2,4	≤ 4,8	≤ 9,6	> 9,6
Klasa I	Nie zanieczyszczone						
Klasa I – II	Nie zanieczyszczone/Umiarkowanie zanieczyszczone						
Klasa II*	Umiarkowanie zanieczyszczone						
Klasa II - III	Umiarkowanie zanieczyszczone/Silnie zanieczyszczone						
Klasa III	Silnie zanieczyszczone						
Klasa III – IV	Silnie/Bardzo silnie zanieczyszczone						
Klasa IV	Bardzo silnie zanieczyszczone						

\* Zalecane dopuszczalne wartości zanieczyszczenia

Powyższa klasyfikacja została zaproponowana do oceny stopnia zanieczyszczenia zawiesiny i osadów dennych w zlewni Odry [1-3] oraz osadów dennych Kłodnicy oraz wybranych dopływów [9,67].

Rejon Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego należy do najsilniej przekształconych działalnością człowieka obszarów Polski. Wpływ antropogeniczny obserwowany jest również w odniesieniu do powierzchniowych wód płynących przepływających przez ten obszar. Na tle wszystkich rzek i potoków najbardziej wyróżnia się największa rzeka tego regionu – Kłodnica. Od swych źródeł do ujścia do zbiornika zaporowego Dzierżono Duże przepływa przez silnie zurbanizowany i uprzemysłowiony teren i stanowi jednocześnie główny kolektor ściekowy tego regionu. Z uwagi na odprowadzanie do rzeki znacznych ilości ścieków

bytowo-gospodarczych i przemysłowych większość wskaźników fizyczno-chemicznych w Kłodnicy wskazuje na silne zanieczyszczenie rzeki. Działalność przemysłowa w zlewni Kłodnicy (kopalnie węgla kamiennego, zakłady produkcyjne) powoduje, że do tej niewielkiej rzeki odprowadzane są duże ilości ścieków.

Jednym z parametrów odpowiedzialnych za klasyfikację rzeki jako silnie zanieczyszczonej jest zawiesina ogólna. Różne źródła pochodzenia, bardzo zmienny skład ilościowy i jakościowy, bardzo duża zmienność stężeń i ładunków niesionych z biegiem rzeki są przyczyną powstawania bardzo zróżnicowanych jakościowo osadów dennych. Natomiast różne właściwości fizyczno-chemiczne zawiesin jak chociażby zawartość składników mineralnych i organicznych, wpływają na zdolności do kumulowania metali ciężkich.

Rzeka Kłodnica objęta jest regionalnym monitoringiem jakości wód powierzchniowych, który jak większość tego typu badań ogranicza się do podania stanu istniejącego, porównania ze stanem z przeszłości i zwrócenia uwagę na określone tendencje. W ograniczonym zakresie oznaczana jest również zawartość metali ciężkich w osadach dennych. Badania te nie wyjaśniają jednak co dzieje się z metalami ciężkimi w rzece, dlaczego w danym miejscu jest ich więcej lub mniej oraz nie odpowiadają na nurtujące autora pytania – jak zmienia się ich zawartość w zawiesinie, jak zmieniają się ładunki metali ciężkich transportowane z zawiesiną z biegiem rzeki i co jest tego przyczyną, które składniki zawiesiny odpowiedzialne są za transport poszczególnych metali, oraz najważniejsze – czy możliwe jest określenie potencjalnych rejonów depozycji toksycznych metali ciężkich w osadach rzeki poddając badaniom jedynie zawiesinę.

Powyższe braki w stanie wiedzy o środowisku skłaniają do bliższego spojrzenia na zagadnienia transportu metali ciężkich w formie związanej z zawiesiną oraz odpowiedzenie na pytania dotyczące skali tego zjawiska, a także wpływu na ekosystem rzeczny.

### **3. CELE PRACY**

W obrębie koryta rzeczno występują nieustanne zmiany. Przepływ i prędkość przepływu wody wahają się w bardzo szerokim zakresie, zmienia się skład jakościowy i ilościowy wody, zmienna jest jej temperatura, zawartość tlenu rozpuszczonego itp. Równie dynamicznym zmianom podlegają osady denne. Część osadów przemieszczana jest z biegiem rzeki w formie zawiesiny, pewna ich część w trakcie wezbrań powodziowych sedymentuje na naturalnych terenach zalewowych, również niewielka ilość usuwana jest z koryta rzeki w trakcie prac przy utrzymaniu szlaków żeglownych. Chociaż osady denne pod kątem zanieczyszczenia metalami ciężkimi poznane są bardzo dokładnie, tak samo zresztą jak różne metodyki przygotowania próbek i oznaczania zanieczyszczeń, zauważyć można istotną lukę w tych badaniach. Poznanie zawartości metali ciężkich w osadach świadczy o zanieczyszczeniu ekosystemu w bliższej lub dalszej przeszłości. Biorąc pod uwagę nieustanne zmiany zachodzące w korycie rzeki (tzw. „niżówki”, wezbrania powodziowe, incydentalne rzuty ścieków) badacze nigdy nie mogą mieć pewności, czy wyznaczona zawartość zanieczyszczeń odpowiada aktualnemu skażeniu środowiska wodnego czy też odnosi się do zanieczyszczenia występującego w obrębie koryta rzeki kilka lub kilkanaście lat temu. Ponadto pobieranie materiału badawczego z górnej warstwy osadów (5 cm w głąb) samo w sobie jest trudne do spełnienia, szczególnie w rzekach, w których niemożliwe jest wytworzenie warstwy osadów o odpowiedniej miąższości, a ponadto nie uwzględnia takich czynników jak wysoka zmienność przepływu rzeki czy też zróżnicowany ciężar właściwy składników osadów dennych (składniki mineralne posiadają na ogół większy ciężar właściwy w stosunku do składników organicznych, co powoduje znacznie łatwiejsze przemieszczanie z biegiem rzeki tych drugich). Skłania to do podjęcia badań nad wyjaśnieniem roli zawiesiny w transporcie metali ciężkich.

Regiony przemysłowe odpowiedzialne są za wprowadzanie do środowiska olbrzymich ilości różnego rodzaju zanieczyszczeń i odpadów. Duża ilość tych szkodliwych substancji trafia do wód płynących. Wśród substancji toksycznych na szczególną uwagę zasługują metale ciężkie. Różne właściwości fizyczne i chemiczne związków metali ciężkich będą wpływały na ich mobilność w przyrodzie oraz możliwości ich transportu w środowisku wodnym. W zależności od lokalnych uwarunkowań przyrodniczych czy gospodarczych, dla różnych metali ciężkich ich ilość transportowana w formie związanej z zawiesiną może się zmieniać w szerokim zakresie, który w dużej mierze będzie uzależniony od stopnia uprzemysłowienia regionu, przez który przepływa rzeka stanowiąca powszechnie



wykorzystywany odbiornik wszelkiego rodzaju ścieków. Można zatem przypuszczać, że zawiesina stanowi istotny element transportu metali ciężkich w płynących wodach powierzchniowych. Rola zawiesin jako elementu transportu metali ciężkich zostanie przeanalizowana na przykładzie rzeki Kłodnicy przepływającej przez silnie uprzemysłowiony region aglomeracji górnośląskiej.

Wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy pozwolą wyjaśnić następujące zagadnienia będące jednocześnie celami pracy:

- jak istotna jest rola zawiesiny w transporcie metali ciężkich w zanieczyszczonych wodach płynących na przykładzie rzeki Kłodnicy, w odniesieniu do całkowitych ładunków poszczególnych metali transportowanych z biegiem rzeki,
- jak z biegiem rzeki zmienia się zawartość metali ciężkich w zawiesinie, w zależności od wybranych parametrów fizyczno-chemicznych (pH wody, zawartość materii organicznej i żelaza w zawiesinie),
- jak z biegiem rzeki zmieniają się ładunki metali ciężkich niesione z zawiesiną oraz czy te zmiany wpływają na ich zawartość w osadach dennych Kłodnicy.

Ponadto na podstawie uzyskanych wyników badań wykonana zostanie klasyfikacja zawartości metali ciężkich w zawiesinie i osadach dennych Kłodnicy pod kątem zanieczyszczenia metalami ciężkimi, w odniesieniu do klasyfikacji przyjętej w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. oraz klasyfikacji LAWA, która jako jedyna z obecnie funkcjonujących klasyfikacji zanieczyszczenia środowiska wodnego podaje również klasy czystości w oparciu o zawartość metali ciężkich w zawiesinie. W aspekcie przyszłych zabiegów rewitalizacji zlewni Kłodnicy, opierając się na zmianach ładunków metali ciężkich transportowanych z zawiesiną zostaną również wskazane odcinki rzeki, na których obserwowana jest wyższa koncentracja metali ciężkich w osadach dennych.

## **4. METODYKA BADAŃ**

### **4.1. Pomiary terenowe**

Na odcinku rzeki od źródeł do ujścia do zbiornika zaporowego Dzierżono Duże wyznaczono 8 stanowisk pobierania próbek. Stanowiska zlokalizowano w taki sposób, aby możliwe było uchwycenie zmian jakości wody jakie następują poniżej naturalnych dopływów Kłodnicy oraz punktów odprowadzania różnego rodzaju ścieków. Ponadto stanowiska zlokalizowano w taki sposób, żeby możliwy był dojazd samochodem. Dokonywano pomiarów następujących parametrów:

- przepływ chwilowy;
- pH wody.

Do wyznaczenia przepływu chwilowego rzeki (Fot. 1.) posłużył młynek hydrometryczny HEGA-2 pracujący w zakresie prędkości przepływu cieczy 0,02 – 3,00 m/s.

Temperaturę wody, stężenie tlenu rozpuszczonego oraz pH mierzono za pomocą miernika CX-401 firmy Elmetron. Wartość pH wyznaczano elektrodą pH-metryczną zespoloną ERH-111, temperaturę czujnikiem temperatury Pt-1000, natomiast stężenie tlenu rozpuszczonego czujnikiem tlenowym CTN 9202S firmy Elsent.

### **4.2. Badania laboratoryjne**

Badania laboratoryjne obejmowały oznaczanie stężeń zawiesiny w wodzie Kłodnicy oraz metali ciężkich w wodzie zawieszynie i osadach dennych. Oznaczenie stężenia zawiesiny ogólnej jest bardzo istotnym elementem niniejszej pracy, gdyż jest to niezbędny składnik służący wyznaczeniu procentowego udziału metali ciężkich, które związane są z zawiesiną oraz ładunków metali transportowanych w formie związanej z zawiesiną. Z uwagi na to należało dobrać odpowiednią metodykę wykonania oznaczenia, która charakteryzowałaby się dużą dokładnością, przy jednoczesnej szybkości i łatwości wykonania. Oznaczenia zawiesiny ogólnej wykonano metodą wagową, zgodnie z metodyką przedstawioną w miesięczniku Laboratorium – Przegląd Ogólnopolski [63]. Metodyka ta w dużej części opiera się na obowiązującej w naszym kraju normie PN-EN 872:2005 (Jakość wody – Oznaczenie zawiesin – Metoda z zastosowaniem filtracji przez sączi z włókna szklanego), z tą jednak różnicą, że do filtracji używano filtrów membranowych o średnicy porów 0,45  $\mu\text{m}$ , co zdaniem autora, jest założeniem poprawnym, uwzględniającym definicję zawiesiny ogólnej (patrz str. 23).



Fot. 1. Pomiar prędkości przepływu wody za pomocą młynka hydrometrycznego [fot. J. Pudło]

W wodzie oraz uprzednio przygotowanych próbkach zawiesin i osadów dennych oznaczono stężenia metali (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn).

Przygotowanie próbek wody do oznaczenia metali obejmowało przesączenie przez filtr membranowy o średnicy porów  $0,45\ \mu\text{m}$ , a następnie utwalenie próbki poprzez zakwaszenie spektralnie czystym kwasem azotowym do pH ok. 2,0. Najlepszą dostępną techniką oznaczania stężenia metali w wodzie jest GF-AAS (atomowa spektrometria absorpcyjna z kuwetą grafitową), pozwalająca oznaczać metale ciężkie przy bardzo niskich stężeniach oraz bez interferencji związanych z zasoleniem próbek wody. Jednakże Instytut, w którym badania były prowadzone takiej aparatury nie posiada, w związku z czym oznaczenia stężeń metali w wodzie wykonywane były metodą F-AAS (atomowa spektrometria absorpcyjna, metoda płomieniowa). Pomimo dość ograniczonych możliwości oznaczania niskich stężeń metali ciężkich (szczególnie w wodzie) technika ta charakteryzuje się wysoką odpornością na zasolenie, co zostało sprawdzone doświadczalnie przez oznaczenie stężeń metali w zasolonych próbkach metodami F-AAS i ICP-MS. Próbki wody poddawane analizom F-AAS nie wymagały rozcieńczeń, a w razie konieczności można było stosować zateżanie poprzez odparowanie wody. Natomiast oznaczenia metodą ICP-MS wymagały rozcieńczeń z uwagi na wysokie zasolenie wody, co już na wstępie wprowadzało duży błąd oznaczeń, a często

również niemożność oznaczenia niektórych pierwiastków (Cr, Fe, Zn). Ponadto próby oznaczeń wykonane na roztworach wzorcowych wykazały, że metoda ICP-MS daje często gorsze wyniki, w porównaniu z AAS, w miarę wzrostu zasolenia próbek (dotyczy to przede wszystkim Zn i Fe).

Przygotowanie zawiesiny i osadów dennych do oznaczenia metali ciężkich obejmowało suszenie i przesiewanie próbek, rozcieranie w moździerzu agatowym, następnie ekstrakcję metali śladowych stężonym kwasem chlorowodorowym (spektralnie czystym) w mineralizatorze mikrofalowym. Stosunek masy próbki do objętości kwasu wynosił 1 : 10. Powyższą metodykę przyjęto z uwagi na to, że jest ona wymieniona jako zalecana w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz. U. Nr 55, poz. 498). Metale ciężkie oznaczano metodą AAS na aparacie firmy Perkin-Elmer

### **4.3. Obliczenia statystyczne**

Zmienność stężeń zawiesiny oraz zawartość metali podlegały bardzo szerokim zmianom w okresie prowadzenia badań. Do statystycznej oceny otrzymanych wyników oznaczeń wykorzystano test jednostronny Dixona, pozwalający eliminować wyniki obciążone błędem grubym. Do obliczeń wykorzystano program E-STAT udostępniony przez Wydział Chemiczny Uniwersytetu Warszawskiego po wykupieniu licencji.

W przypadku, gdy test Dixona dawał wynik negatywny, usuwano wartość odrzuconą i obliczenia powtarzano ponownie. W przypadku odrzucenia wyniku podejmowano próbę wyjaśnienia, czy zasadne jest jego odrzucenie. Analizowano przy tym zarówno przebieg zmian stężeń zawiesiny z biegiem rzeki, jak i zawartość metali w zawiesinie. Jeśli obserwowano, że pomimo przekroczenia parametru  $Q_{kryt.}$  odrzuconą wartość można przekonująco wyjaśnić, wyniku nie odrzucano. Jeśli natomiast takiego wyjaśnienia nie udało się znaleźć wynik nie był uwzględniany w dalszym toku obliczeń. Podkreślono w ten sposób również bardzo istotny wpływ antropopresji na stan czystości Kłodnicy.

W pracy wyznaczono także podstawowe parametry statystyczne pomiarów i analiz stężenia zawiesiny ogólnej oraz zawartości metali w zawiesinie, takie jak: wartość średnia, mediana, odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności. Parametry te wyznaczono zarówno w obrębie stanowiska jak i we wszystkich próbkach zawiesiny pobranej w Kłodnicy. Obliczenia te zostały następnie wykorzystane do określenia zmian średnich ładunków zawiesiny i metali związanych z zawiesiną.

#### 4.4. Lokalizacja stanowisk pobierania próbek

Wzdłuż biegu rzeki Kłodnicy, na odcinku od źródeł do ujścia do zbiornika Dzierżno Duże, wyznaczono 8 stanowisk pobierania próbek (Tabela 7). Lokalizację na mapie przedstawiono na rys. 2.

Stanowisko 1 (fot. 2.), zlokalizowane w początkowym biegu rzeki Kłodnicy, stanowi pewien punkt odniesienia, gdyż zanieczyszczenia trafiające do rzeki pochodzą przede wszystkim z osiedli mieszkaniowych. Na zanieczyszczenie próbek pobieranych na stanowisku 2 (fot. 3.) silny wpływ wywiera odpływ z oczyszczalni ścieków oraz zrzuty wód kopalnianych z kopalni KWK „Wujek” Ruch Śląsk (dawniej KWK „Śląsk”). Rzeka w obrębie tego stanowiska płynie w kanale o regularnym kształcie trapezu i szerokości maksymalnej ok. 5 m. Po przepłynięciu przez najciekawszy przyrodniczo odcinek rzeki, powyżej stanowiska 3 (fot. 4.) uchodzi do Kłodnicy największy lewobrzeżny dopływ – potok Jamna, który nadal stanowi odbiornik ścieków z Mikołowa.

Tabela 7. Lokalizacja stanowisk pobierania próbek

Stanowisko	Km biegu	Lokalizacja
1	3,5	Katowice-Ligota
2	8,2	Katowice/Ruda Śl.-Kochłowice
3	14,0	Ruda Śl.-Halemba
4	17,0	Ruda Śl.-Halemba
5	21,0	Zabrze/Paniówki
6	29,0	Gliwice-Sośnica
7	32,0	Gliwice-Centrum
8	40,0	Gliwice-Łabędy

W zlewni stanowiska 4 pojawiają się zrzuty ścieków bytowo-gospodarczych, przemysłowych i wód dołowych z terenu KWK „Halemba”. Stanowisko 5 (fot. 5.) zlokalizowane jest ok. 1 km poniżej odprowadzania ścieków oczyszczonych z oczyszczalni „Halemba”. Z uwagi na szybki przepływ wody powyżej stanowiska, kaskadową zabudowę koryta rzeki oraz pewien wpływ odprowadzanych ścieków oczyszczonych można obserwować intensyfikację procesów samooczyszczania. Najbardziej charakterystycznym źródłem zanieczyszczenia znajdującym się w zlewni stanowiska 6 (fot. 6.) jest rzeka Czarniawka, do której odprowadzane są ścieki (poflotacyjne i wody dołowe) z terenu KWK

„Makoszowy”. Stanowisko 7 (fot. 7.) zlokalizowano w centrum Gliwic, w sąsiedztwie budynku Biblioteki Głównej Politechniki Śląskiej. Wpływ na stan czystości wód Kłodnicy obserwowany na tym stanowisku wywiera największy dopływ – rzeka Bytomka. W zlewni stanowiska 8 znajduje się centralna część miasta Gliwice oraz odprowadzenie ścieków oczyszczonych z Centralnej Oczyszczalni Ścieków dla miasta Gliwice.



Fot. 2. Kłodnica – stanowisko 1 [zdjęcie autora]

Stanowiska pomiarowe ustalano w taki sposób aby możliwe było uchwycenie zmian jakości wody, które następowały pod wpływem odprowadzania do Kłodnicy ścieków typowych dla aglomeracji górnośląskiej. Istotnymi zagadnieniami z punktu prowadzenia badań była również możliwość dojazdu do stanowiska pomiarowego oraz prędkość przepływu wody powyżej 0,02 m/s, która wynikała z zakresu pracy młynka hydrometrycznego.





Rys. 2. Lokalizacja stanowisk pobierania próbek [źródło: [www.zumi.pl](http://www.zumi.pl)]





Fot. 3. Kłodnica – stanowisko 2 [zdjęcie autora]



Fot. 4. Kłodnica – stanowisko 3 [zdjęcie autora]





Fot. 5. Kłodnica – stanowisko 5 [zdjęcie autora]



Fot. 6. Kłodnica – stanowisko 6 [zdjęcie autora]



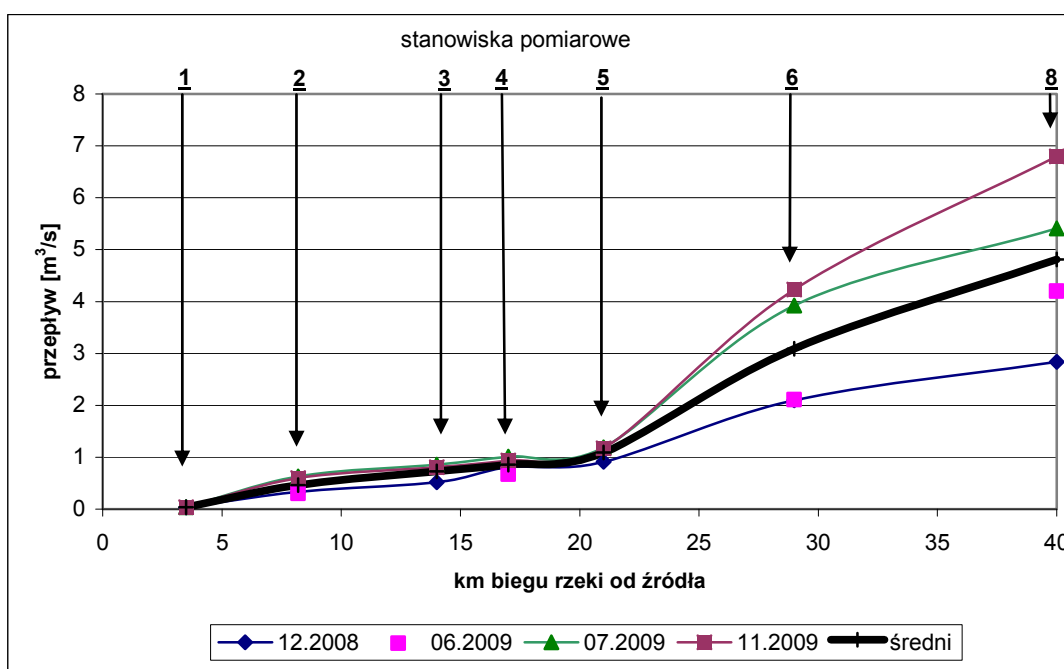
Fot. 7. Kłodnica – stanowisko 7 [zdjęcie autora]

## 5. CZĘŚĆ BADAWCZA

### 5.1. Profil hydrochemiczny rzeki Kłodnicy

#### Zmienność przepływów rzeki Kłodnicy

Na rys. 3 przedstawiono zmiany przepływu w Kłodnicy. Źródłowy odcinek rzeki Kłodnicy charakteryzował się bardzo wyrównanym przepływem ( $0,03 - 0,04 \text{ m}^3/\text{s}$ ). 5 km niżej przepływy Kłodnicy są kilkukrotnie wyższe, co spowodowane jest z jednej strony odprowadzeniem ścieków z oczyszczalni miejskiej z drugiej zaś dopływem ścieków z terenu kopalni węgla kamiennego. Na stanowisku 3 na przepływ Kłodnicy wpływa również największy lewobrzeżny dopływ tej rzeki – potok Jamna. Pomiedzy stanowiskami 3 i 5 do rzeki odprowadzane są ścieki z terenu kopalni węgla kamiennego oraz miejskiej oczyszczalni ścieków. Obserwowany jest niewielki wzrost przepływu wody. Natomiast pomiędzy stanowiskami 5 i 6 do Kłodnicy uchodzą dwa prawobrzeżne dopływy – Potok Bielszowski oraz Czarniawka. Obserwuje się przy tym 2 – 3 krotny wzrost przepływu rzeki, co wskazuje na istotny udział wód tych dopływów w sumarycznym przepływie rzeki Kłodnicy. Do rzeki poniżej stanowiska 6 uchodzi największy prawobrzeżny dopływ – rzeka Bytomka. Na stanowisku 8 średni obliczony przepływ Kłodnicy wynosił poniżej  $5 \text{ m}^3/\text{s}$ , a zmieniał się w trakcie prowadzenia pomiarów od ok.  $3$  do  $7 \text{ m}^3/\text{s}$ . Z powodu konieczności wejścia do rzeki, celem pomiaru prędkości przepływu wody, wielkość przepływu na stanowisku 7 (wartość średnia  $3,5 \text{ m}^3/\text{s}$ ) odczytywano z wykresu.

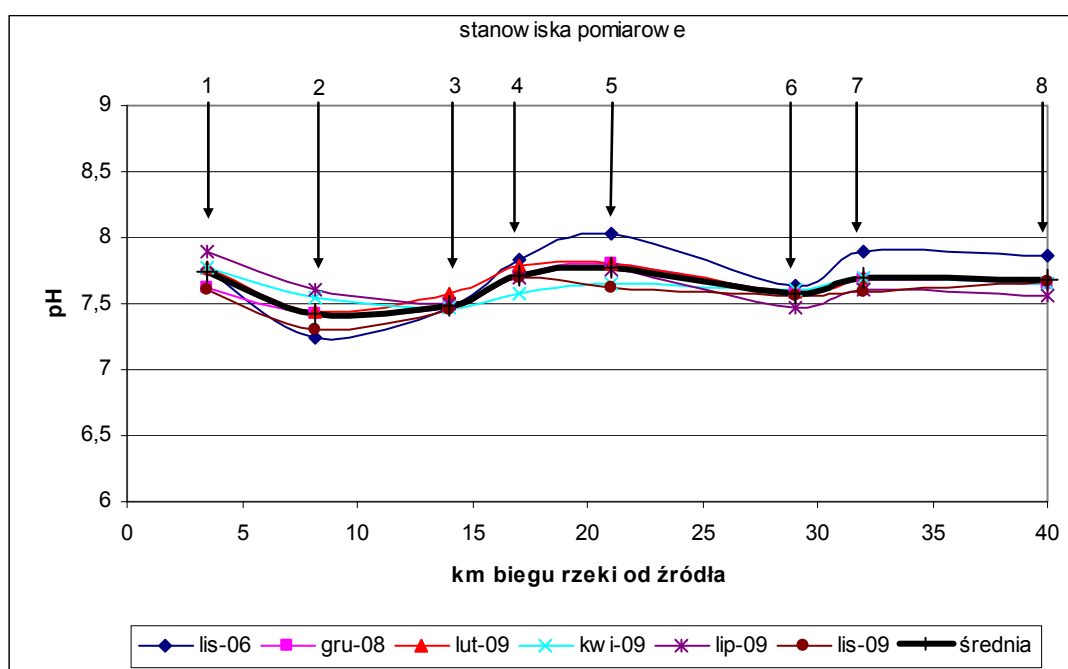


Rys. 3. Zmiany przepływu w rzece Kłodnicy



## pH

Wartość pH wody w Kłodnicy w okresie, w którym realizowano badania zmieniał się w zakresie 7,25 – 8,03 (rys. 4). Nie zaobserwowano istotnych zmian tego wskaźnika w zależności od pory roku. Charakterystyczne było obniżenie pH w wodzie rzeki Kłodnicy na stanowisku 2, które prawdopodobnie spowodowane było stałym dopływem ścieków o znacznie niższym, w porównaniu z Kłodnicą, pH.



Rys. 4. Zmiany pH w wodzie rzeki Kłodnicy

## Zawiesina ogólna

Stężenia zawiesiny w Kłodnicy zmieniały się od 3 do 1000 mg/dm<sup>3</sup> (Tabela 8) najniższą zawartość zawiesiny odnotowano na stanowisku 1 (1,2 mg/dm<sup>3</sup>). Z biegiem rzeki obserwowano wzrost stężenia zawiesiny ogólnej. Najwyższe stężenia notowano na stanowisku 6 – maksymalnie prawie 1000 mg/dm<sup>3</sup>, spowodowane odprowadzaniem ścieków z terenu kopalni węgla kamiennego, w skład których wchodzi pył węglowy. Dalej następuje spadek stężenia zawiesiny ogólnej, gdyż pył węglowy posiada duży ciężar właściwy i bardzo szybko sedymentuje, a z biegiem rzeki przemieszczane są jedynie najdrobniejsze jego frakcje. Wyniki badań pozwalają również zauważyć, że na stanowiskach 6 – 8 w trakcie badań przeprowadzonych w 2008 i 2009 stężenia zawiesiny ogólnej były wyraźnie niższe w porównaniu z rokiem 2006.

Wysokie wartości względnego odchylenia standardowego stężeń zawiesiny ogólnej (Tabela 9) świadczą o dominującej roli zawiesiny allochtonicznej, w tym przede wszystkim pochodzenia antropogenicznego, w ogólnej masie zawiesin. Również incydentalne zrzuty ścieków przemysłowych potrafią w istotny sposób wpłynąć na stężenia zawiesin ogólnych w rzece Kłodnicy (Tabela 4, str. 27). Stężenia zawiesiny ogólnej w Kłodnicy należy uznać za wysokie lub bardzo wysokie. Wcześniejsze badania przeprowadzone w obrębie rzeki Kłodnicy potwierdzają, że stężenia zawiesiny ogólnej zmieniają się w bardzo szerokich granicach [71], choć jest obserwowana na przestrzeni lat tendencja spadku stężenia zawiesiny ogólnej, szczególnie w granicach miasta Gliwice.

Tabela 8. Stężenie zawiesiny ogólnej w wodzie rzeki Kłodnicy

Stanowisko	km biegu	02.2006	04.2006	07.2006	09.2006	11.2006
1	3,5	9,3	8,2	3,3	4,5	9,3
2	8,2	-	8,8	14,0	5,6	8,0
3	14	34,5	29,7	19,1	9,0	14,9
4	17	60,9	37,6	66,6	50,4	37,5
5	21	64,2	44,3	85,9	64,3	39
6	29	-	107,3	95,6	<b>999</b>	36,9
7	32	95,3	60,4	63,1	301	48,6
8	40	46,1	95,8	121,4	36,6	40,0
Stanowisko	km biegu	12.2008	02.2009	04.2009	07.2009	11.2009
1	3,5	<b>1,2</b>	9,2	10,6	4,4	10,7
2	8,2	10,2	14,9	21,5	18,8	18,5
3	14	26,5	36,5	85,1	30,5	49,3
4	17	45,7	54,4	90,1	41,2	53,5
5	21	48,4	43,2	63	42,8	47,9
6	29	35,7	39,2	31,5	54,4	70
7	32	43,4	54,1	39,4	34,5	-
8	40	30,2	-	39,8	-	37,8

Tabela 9. Stężenie zawiesiny ogólnej – wybrane parametry statystyczne

Stanowisko	km biegu	średnia			
		arytm.	mediana	SD	RSD
1	3,5	7	9	3	48%
2	8,2	13	14	6	41%
3	14	34	30	21	64%
4	17	54	52	16	30%
5	21	54	48	15	27%
6	29	163	54	315	193%
7	32	82	54	84	102%
8	40	56	40	33	60%

## 5.2. Stężenie metali ciężkich w wodzie rzeki Kłodnicy

Stężenia rozpuszczalnych form metali ciężkich w wodzie rzeki Kłodnicy oznaczane były w dziesięciu seriach pomiarowych. Wyniki oznaczeń zestawiono w Tabelach 10 – 19.

Stężenie cynku w wodzie Kłodnicy zmieniały się od wartości poniżej poziomu oznaczalności ( $0,01 \text{ mg/dm}^3$ ) do  $1,54 \text{ mg/dm}^3$ . Wyższe stężenia cynku w wodzie notowane były na pierwszych pięciu stanowiskach pomiarowych. Najwyższe stężenia tego pierwiastka oznaczano na stanowisku 5. Tak wysoka zawartość cynku mogła być spowodowane incydentalnym zrzutem ścieków przemysłowych.

Stężenia ołowiu rozpuszczonego zmieniały się od  $0,01$  do  $0,07 \text{ mg/dm}^3$ . Obserwowano nieznaczną tendencję wzrostu stężenia ołowiu z biegiem rzeki. Mogło być to spowodowane zrzutami ścieków zawierającymi podwyższone zawartości ołowiu lub spływami powierzchniowymi wód opadowych z obszarów drogowych.

W wodzie Kłodnicy obserwowano często podwyższone stężenia kadmu. Pierwiastek ten stanowi bardzo duże zagrożenie dla organizmów żywych bytujących w wodzie oraz przede wszystkim dla człowieka, stąd jego podwyższona koncentracja w wodzie rzecznej może budzić pewien niepokój. Notowano stężenia z przedziału  $0,001 \text{ mg/dm}^3$  –  $0,025 \text{ mg/dm}^3$ .

Stężenia chromu w wodzie rzeki Kłodnicy były niskie. Najwyższe notowane zawartości tego pierwiastka są rzędu  $0,03 \text{ mg/dm}^3$ . Stężenia podawane jako  $0,01 \text{ mg/dm}^3$  należy

traktować ostrożnie, gdyż mogą to być stężenia poniżej tej wartości, co wynika z poziomu oznaczalności tego pierwiastka metodą AAS. Próba oznaczenia chromu metodą ICP-MS dawała podobne rezultaty, co wynikało z konieczności 1000-krotnego rozcieńczania próbek.

Stężenia miedzi rozpuszczonej zmieniały się od 0,01 do 0,05 mg/dm<sup>3</sup>. Można zaobserwować nieco wyższą zawartość tego pierwiastka na stanowiskach 2 – 5, jednak zależność ta nie dotyczy to całego okresu badań, a jedynie I połowy 2006 roku. Badania prowadzone w roku 2009 nie wykazały stężeń miedzi przekraczających wartość 0,01 mg/dm<sup>3</sup>. Również te wyniki powinno traktować się jako poziom oznaczalności tego pierwiastka metodą AAS.

Stężenia niklu zmieniały się w zakresie 0,01 – 0,09 mg/dm<sup>3</sup>. Zmiany stężeń niklu z biegiem rzeki nie wykazywały określonej tendencji. Nie obserwowano także sezonowości zmian stężeń tego pierwiastka.

Niższe stężenia manganu obserwowano na pierwszych dwóch stanowiskach pomiarowych. Następnie obserwowano nieznaczny, choć zauważalny wzrost zawartości manganu rozpuszczonego, przy czym najwyższe jego stężenia notowano na stanowiskach 5 – 7.

Stężenia rozpuszczalnych form żelaza wykazywały największą zmienność. Najniższe zanotowane były na poziomie oznaczalności tego pierwiastka (0,01 mg/dm<sup>3</sup>), natomiast najwyższe, incydentalne stężenie wynosiło 0,91 mg/dm<sup>3</sup> (grudzień 2008). Choć wartość ta mogłaby sugerować możliwość wystąpienia błędu grubego w trakcie pobierania, przygotowania, bądź oznaczania żelaza, stężenie tego pierwiastka rzędu 0,40 mg/dm<sup>3</sup> oznaczone w lipcu 2009 r. w próbce wody pobranej w obrębie tego samego stanowiska może wskazywać, że na zawartość żelaza w wodzie Kłodnicy może istotnie oddziaływać punktowe odprowadzenie ścieków na odcinku rzeki pomiędzy stanowiskami 4 i 5.

Tabela 10. Stężenie metali ciężkich [mg/dm<sup>3</sup>] w wodzie rzeki Kłodnicy – luty 2006

Stanow.	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
1	0,09	0,01	0,012	0,01	0,02	0,04	0,45	0,02
2	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0,10	0,01	0,021	0,02	0,02	0,05	0,57	0,07
4	0,08	0,01	0,018	0,01	0,02	0,04	0,49	0,04
5	0,05	0,01	0,007	0,01	0,03	0,03	0,45	0,01
6	-	-	-	-	-	-	-	-
7	0,08	0,01	0,017	0,01	0,03	0,05	0,05	0,03
8	0,06	0,01	0,010	0,01	0,03	0,03	0,03	0,05

Tabela 11. Stężenie metali ciężkich [mg/dm<sup>3</sup>] w wodzie rzeki Kłodnicy – kwiecień 2006

Stanow.	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
1	0,19	0,01	0,014	0,01	0,03	0,02	0,28	0,09
2	0,25	0,01	0,012	0,01	0,02	0,04	0,29	0,05
3	0,23	0,01	0,010	0,01	0,01	0,02	0,36	0,05
4	0,23	0,01	0,008	0,01	0,01	0,01	0,38	0,07
5	0,33	0,01	0,003	0,01	0,02	0,02	0,41	0,04
6	0,14	0,03	0,008	0,01	0,01	0,04	0,41	0,04
7	0,11	0,06	0,009	0,01	0,02	0,04	0,38	0,05
8	0,11	0,01	0,012	0,01	0,01	0,01	0,36	0,02

Tabela 12. Stężenie metali ciężkich [mg/dm<sup>3</sup>] w wodzie rzeki Kłodnicy – lipiec 2006

Stanow.	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
1	0,16	0,01	0,012	0,01	0,01	0,02	0,14	0,10
2	0,11	0,04	0,023	0,02	0,05	0,09	0,24	0,04
3	0,13	0,05	0,019	0,01	0,02	0,07	0,27	0,07
4	0,11	0,05	0,025	0,02	0,03	0,06	0,29	0,06
5	0,05	0,02	0,018	0,01	0,03	0,09	0,29	0,08
6	0,14	0,05	0,019	0,02	0,01	0,08	0,43	0,09
7	0,13	0,07	0,016	0,02	0,03	0,06	0,42	0,08
8	0,01	0,03	0,014	0,01	0,02	0,07	0,41	0,08

Tabela 13. Stężenie metali ciężkich [mg/dm<sup>3</sup>] w wodzie rzeki Kłodnicy – wrzesień 2006

Stanow.	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
1	0,04	0,04	0,007	0,01	0,02	0,01	0,14	0,06
2	0,04	0,02	0,005	0,01	0,01	0,02	0,11	0,06
3	0,06	0,05	0,010	0,01	0,02	0,04	0,22	0,06
4	0,06	0,07	0,015	0,03	0,02	0,06	0,32	0,06
5	0,05	0,05	0,013	0,03	0,02	0,06	0,28	0,07
6	0,02	0,07	0,019	0,02	0,02	0,05	0,40	0,06
7	0,02	0,04	0,012	0,02	0,02	0,05	0,27	0,05
8	0,02	0,04	0,008	0,02	0,02	0,05	0,32	0,06

Tabela 14. Stężenie metali ciężkich [mg/dm<sup>3</sup>] w wodzie rzeki Kłodnicy – listopad 2006

Stanow.	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
1	0,03	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01	0,27	0,06
2	0,04	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01	0,19	0,03
3	0,04	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01	0,32	0,02
4	0,04	0,02	0,001	0,01	0,01	0,02	0,47	0,01
5	0,04	0,01	0,002	0,01	0,01	0,01	0,45	0,03
6	0,04	0,01	0,003	0,02	0,01	0,02	0,58	0,05
7	0,04	0,01	0,002	0,01	0,01	0,01	0,44	0,03
8	0,06	0,02	0,007	0,01	0,01	0,01	0,43	0,02



Tabela 15. Stężenie metali ciężkich [mg/dm<sup>3</sup>] w wodzie rzeki Kłodnicy – grudzień 2008

Stanow.	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
1	0,05	0,02	0,003	0,01	0,01	0,01	0,32	0,08
2	0,06	0,03	0,004	0,01	0,01	0,01	0,25	0,11
3	0,07	0,05	0,006	0,01	0,02	0,02	0,40	0,06
4	0,05	0,04	0,006	0,01	0,01	0,03	0,44	0,05
5	0,25	0,05	0,005	0,01	0,02	0,02	0,40	0,91
6	0,04	0,06	0,007	0,01	0,01	0,03	0,50	0,08
7	0,05	0,06	0,007	0,01	0,02	0,03	0,42	0,08
8	0,03	0,07	0,006	0,01	0,02	0,03	0,42	0,13

Tabela 16. Stężenie metali ciężkich [mg/dm<sup>3</sup>] w wodzie rzeki Kłodnicy – luty 2009

Stanow.	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
1	0,11	0,02	0,001	0,01	0,01	0,03	0,42	0,04
2	0,10	0,02	0,005	0,01	0,01	0,03	0,32	0,05
3	0,11	0,02	0,004	0,01	0,01	0,03	0,44	0,11
4	0,09	0,06	0,004	0,01	0,01	0,04	0,54	0,05
5	0,10	0,06	0,004	0,01	0,01	0,03	0,45	0,10
6	0,06	0,07	0,003	0,01	0,01	0,03	0,54	0,05
7	0,06	0,04	0,006	0,01	0,01	0,02	0,47	0,11
8	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 17. Stężenie metali ciężkich [mg/dm<sup>3</sup>] w wodzie rzeki Kłodnicy – kwiecień 2009

Stanow.	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
1	0,17	0,02	0,018	0,01	0,01	0,01	0,26	0,37
2	0,17	0,05	0,017	0,01	0,01	0,01	0,27	0,10
3	0,14	0,04	0,009	0,01	0,01	0,01	0,33	0,08
4	0,15	0,04	0,013	0,01	0,01	0,01	0,38	0,09
5	0,12	0,04	0,008	0,01	0,01	0,01	0,39	0,05
6	0,07	0,06	0,009	0,01	0,01	0,01	0,38	0,04
7	0,09	0,04	0,009	0,01	0,01	0,01	0,36	0,04
8	0,05	0,04	0,008	0,01	0,01	0,01	0,35	0,03

Tabela 18. Stężenie metali ciężkich [mg/dm<sup>3</sup>] w wodzie rzeki Kłodnicy – lipiec 2009

Stanow.	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
1	0,07	0,02	0,003	0,01	0,01	0,01	0,24	0,09
2	0,07	0,06	0,004	0,01	0,01	0,02	0,26	0,07
3	0,05	0,04	0,005	0,01	0,01	0,02	0,42	0,08
4	0,04	0,02	0,006	0,01	0,01	0,04	0,47	0,06
5	1,54	0,05	0,007	0,01	0,01	0,02	0,53	0,40
6	0,06	0,06	0,005	0,01	0,01	0,03	0,61	0,06
7	0,03	0,07	0,004	0,01	0,01	0,03	0,53	0,06
8	0,03	0,07	0,006	0,01	0,01	0,03	0,55	0,06

Tabela 19. Stężenie metali ciężkich [mg/dm<sup>3</sup>] w wodzie rzeki Kłodnicy – listopad 2009

Stanow.	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
1	0,06	0,02	0,001	0,01	0,01	0,01	0,31	0,05
2	0,09	0,05	0,001	0,01	0,01	0,02	0,24	0,06
3	0,06	0,03	0,002	0,01	0,01	0,03	0,37	0,08
4	0,06	0,06	0,002	0,01	0,01	0,02	0,48	0,05
5	0,05	0,03	0,001	0,01	0,01	0,03	0,44	0,07
6	0,06	0,06	0,003	0,01	0,01	0,03	0,48	0,03
7	-	-	-	-	-	-	-	-
8	0,04	0,05	0,002	0,01	0,01	0,03	0,42	0,06

Duża zmienność stężeń metali ciężkich w wodzie rzeki Kłodnicy wynika z jednej strony z dużego udziału ścieków w jej całkowitym przepływie, z drugiej zaś powodem tego jest wielkość samej rzeki. W związku z powyższym nawet niewielki dopływ wody lub ścieków zawierający wyższe stężenia metali może w konsekwencji przyczynić się do znacznego wzrostu stężeń na odcinku rzeki poniżej tego dopływu.

### 5.3. Metale ciężkie związane z zawiesiną

Pobrane i uśrednione próbki zawiesiny poddawano procesowi ekstrakcji w roztworze spektralnie czystego kwasu chlorowodorowego. W przesączonych próbkach oznaczano następnie stężenia metali ciężkich. W tabelach 20 – 29 przedstawiono wyniki oznaczeń metali ciężkich związanych z zawiesiną, w przeliczeniu na suchą masę próbki [mg/kg s.m.].

Zawartość cynku w suchej masie zawiesiny zmieniała się w bardzo szerokim zakresie. Najniższe wartości notowano na stanowisku 6 (3 mg/kg s.m. – Tabela 22). Najwyższe na stanowiskach 1 – 4 (maksymalnie 6610 mg/kg s.m. na stanowisku 1 – Tabela 26). Na stanowiskach 1 – 5 nie obserwowano określonej tendencji zmian koncentracji cynku związanego z zawiesiną. Wzrost zawartości tego pierwiastka następował począwszy od stanowiska 6.

Stężenia ołowiu w zawiesinie zmieniały się od 4 mg/kg s.m. (Tabela 22) do ok. 600 mg/kg s.m. (Tabela 23). Zwykle obserwowano wyższą zawartość tego pierwiastka na stanowiskach 1 – 5, wyraźnie niższą zawartość ołowiu związanego z zawiesiną notowana była na stanowisku 6, po czym obserwowano wzrost zawartości ołowiu z biegiem rzeki.

Zawartości kadmu w zawiesinie zmieniały się od wartości będących poziomem jego oznaczalności (Tabela 29, stanowisko 1) do 73 mg/kg s.m. (Tabela 23, stanowisko 3). Najwyższe stężenia kadmu notowano na stanowisku 3 oraz stanowiskach 1, 2 i 4. Znacznie niższą zawartość kadmu w zawiesinie oznaczano w próbkach pobranych na stanowiskach 6 – 8, przy czym obserwowano na tym odcinku rzeki tendencję wzrostu zawartości w zawiesinie.

Zawartość kadmu w zawieszynie wielokrotnie przekraczała wartości II klasy czystości osadów i zawiesiny klasyfikacji LAWA [52] oraz wartości podanych w rozporządzeniu Ministra Środowiska z 16 kwietnia 2002 r. które powodują, że zawieszinę należy uznać za zanieczyszczoną [85].

Zawartość chromu związanego z zawiesziną mieściła się w zakresie od 2 mg/kg s.m. (Tabela 24, stanowisko 6) do 112 mg/kg s.m. (Tabela 23, stanowisko 1). Zawartość tego pierwiastka w trakcie prowadzenia badań nie przekraczała poziomu tła geochemicznego.

Najniższe stężenia miedzi w zawieszynie (poniżej poziomu oznaczalności) obserwowano na stanowisku 6 i 7 (Tabela 22). Najwyższą zawartość 270 mg/kg s.m. zanotowano na stanowisku 1 (Tabela 23). Porównanie wszystkich dziesięciu serii pomiarowych zwraca uwagę, podobnie jak w przypadku cynku, ołowiu i kadmu, że wyższe stężenia miedzi oznaczane były w zawieszynie pobranej na stanowiskach 1 – 5.

Najwyższe stężenia niklu notowano na stanowiskach 1 – 5 (maksymalnie 74 mg/kg s.m. – Tabela 23), natomiast najniższe (2 – 3 mg/kg s.m.) na stanowiskach 6 i 8 (Tabela 23 i 24), podobnie jak w przypadku pozostałych pierwiastków (za wyjątkiem chromu). Również zawartość niklu w zawieszynie nie przekraczała wartości dla tła geochemicznego.

Najwyższą zawartość manganu wykazywała zawieszina pobrana na stanowisku 1 (maksymalnie ponad 9500 mg/kg s.m. (Tabela 23)). Zdecydowanie niższą zawartość manganu notowano w zawieszynie pobranej na stanowiskach 6 – 8. Można również zaobserwować, że zawartość tego pierwiastka w zawieszynie w okresie wiosennym jest wyraźnie niższa. (Tabela 21 i 27).

Zawartość żelaza zmieniała się od 720 mg/kg s.m. (Tabela 22, stanowisko 6) do 63350 mg/kg s.m. (Tabela, 23, stanowisko 1). Wyraźnie niższą zawartość żelaza wykazywała zawieszina pobrana na stanowiskach 6 – 8.

Tabela 20. Metale ciężkie w zawieszynie rzeki Kłodnicy –luty 2006

Stanowisko	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
	mg/kg s.m.							
1	1188	59	5,9	10,8	91	43	425	10110
2	-	-	-	-	-	-	-	-
3	2550	136	34,0	29	165	44	1290	21100
4	1867	75	18,7	29	109	34	670	13800
5	840	53	7,3	14	86	22	312	9000
6	-	-	-	-	-	-	-	-
7	413	49	2,1	4	24	18	131	3580
8	503	109	3,9	21	59	28	409	11500

Tabela 21. Metale ciężkie w zawiesinie rzeki Kłodnicy – kwiecień 2006

Stanowisko	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
	mg/kg s.m.							
1	634	32	3,9	7	34	13	135	4430
2	1830	88	22,4	20	62	26	320	15630
3	915	65	10,4	16	111	26	260	13150
4	1830	95	19,2	25	145	35	390	21100
5	1034	58	9,4	14	100	20	240	13920
6	72	23	2,9	4	8	9	156	5260
7	133	24	2	5	12	8	61	3040
8	250	26	2,2	6	12	7	109	6470

Tabela 22. Metale ciężkie w zawiesinie rzeki Kłodnicy – lipiec 2006

Stanowisko	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
	mg/kg s.m.							
1	1442	101	15	73	216	38	4922	48870
2	3020	102	46,1	68	171	51	4454	44250
3	2724	75	41,7	45	397	50	3005	38740
4	2500	52	15,6	60	127	67	1604	28510
5	469	33	7,7	19	59	18	253	10740
6	3	4	2,7	2	1	6	35	720
7	95	6	4,2	20	1	7	62	1510
8	1005	37	16,7	56	74	42	642	16470

Tabela 23. Metale ciężkie w zawiesinie rzeki Kłodnicy – wrzesień 2006

Stanowisko	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
	mg/kg s.m.							
1	2314	599	67,1	112	<b>270</b>	74	9596	63350
2	3580	490	69,5	72	222	62	4965	47810
3	3471	426	72,9	65	268	50	3059	54120
4	2597	276	35,1	52	157	67	4291	34330
5	517	51	7	17	53	13	353	10600
6	34	26	2,1	4	6	8	59	1740
7	68	22	2,3	11	7	6	83	2210
8	121	16	2,8	7	9	2	44	2060

Tabela 24. Metale ciężkie w zawiesinie rzeki Kłodnicy – listopad 2006

Stanowisko	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
	mg/kg s.m.							
1	1008	175	7,1	38	115	18	1739	31030
2	1533	126	15,9	26	98	14	1822	31670
3	2000	145	27,4	26	141	20	1457	37170
4	1770	117	19,4	26	101	21	1065	32990
5	1080	87	11,1	19	81	16	970	24600
6	39	17	0,6	2	6	3	42	12600
7	610	65	3,1	47	26	6	99	6810
8	944	68	4,3	96	46	15	74	9040

Tabela 25. Metale ciężkie w zawiesinie rzeki Kłodnicy – grudzień 2008

Stanowisko	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
	mg/kg s.m.							
1	3570	213	5,71	67	254	57	7650	56090
2	1530	144	18,08	35	113	24	1760	32060
3	1720	139	19,23	45	212	32	1340	38530
4	1760	128	17,11	46	172	35	1400	33390
5	1600	125	14,31	41	173	32	1460	33100
6	330	41	2,2	16	34	9	13	8190
7	440	222	8,15	39	87	21	17	21790
8	1040	134	5,95	32	122	18	21	16110

Tabela 26. Metale ciężkie w zawiesinie rzeki Kłodnicy – luty 2009

Stanowisko	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
	mg/kg s.m.							
1	<b>6610</b>	298	19,74	66	167	54	4010	60540
2	1910	230	36,7	25	112	28	1180	35830
3	2350	190	28,7	63	171	42	760	39540
4	2400	163	23,4	60	160	37	840	33910
5	2140	104	16,4	44	149	29	950	31460
6	287	63	2,58	35	38	12	460	15620
7	1930	145	10,2	47	113	19	660	27450
8	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 27. Metale ciężkie w zawiesinie rzeki Kłodnicy – kwiecień 2009

Stanowisko	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
	mg/kg s.m.							
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	1180	141	12	20	36	13	320	11200
3	1200	106	13,9	34	115	22	430	20800
4	1530	129	16,9	46	127	28	620	24500
5	1160	199	12	30	122	21	580	29800
6	270	51	1,3	27	26	14	400	14200
7	880	134	4,4	34	37	15	260	13900
8	1010	123	5,9	30	61	17	180	12600

Tabela 28. Metale ciężkie w zawiesinie rzeki Kłodnicy – lipiec 2009

Stanowisko	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
	mg/kg s.m.							
1	247	35	1,8	19	26	7	383	5350
2	2556	187	32,3	48	136	33	1539	24340
3	266	26	3,7	9	27	8	113	5320
4	345	8	2,3	10	26	6	213	5280
5	1539	127	14,7	46	143	33	1201	22760
6	332	74	2,0	47	51	21	639	19430
7	1214	206	6,1	56	92	29	1358	23660
8	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 29. Metale ciężkie w zawiesinie rzeki Kłodnicy – listopad 2009

Stanowisko	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
	mg/kg s.m.							
1	200	20	0,2	9	11	9	87	2420
2	2464	195	28,8	61	141	34	1899	26610
3	1630	131	20,4	54	161	30	873	28190
4	1022	88	9,6	34	94	26	850	15280
5	1256	83	8,2	37	98	25	1064	16030
6	74	24	0,5	20	20	14	116	2630
7	-	-	-	-	-	-	-	-
8	509	67	1,8	30	47	12	189	8740

#### 5.4. Metale ciężkie w osadach dennych

Sedymentująca zawiesina jest składnikiem osadów dennych. W pięciu seriach pomiarowych oznaczono zawartość Zn, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn i Fe w osadach dennych Kłodnicy. Osady pobrane zostały w obrębie tych samych stanowisk pomiarowych co woda i zawiesina. W dalszej części pracy zestawiono wyniki oznaczeń metali w osadach i zawieszynie i omówiono pod kątem klasyfikacji LAWA.

Zawartość cynku w osadach dennych Kłodnicy (Tabela 30) zmieniała się od 35 do ponad 1000 mg/kg s.m. Największą dynamikę zmian zawartości cynku wykazywały osady pobrane na stanowisku 6. Można również zaobserwować, iż na stanowisku 3 oznaczano niższe zawartości tego pierwiastka. Wynika to przede wszystkim z ukształtowania koryta rzeki oraz prędkości przepływu wody. Na tym stanowisku prędkość przepływu była wyższa, co uniemożliwiało sedymentację i zatrzymywanie w osadach znacznych ilości lekkiej materii organicznej, stanowiącej naturalny sorbent metali. Podobna sytuacja miała miejsce na stanowisku 5. Natomiast w skład osadów dennych na stanowisku 6 wchodził przede wszystkim pył węglowy, nie zawierający dużych ilości tego pierwiastka.

Tabela 30. Zawartość cynku w osadach dennych Kłodnicy

Stanowisko	mg Zn/kg s.m.					średnia	mediana
	06-lip	06-lis	09-kwi	09-lip	09-lis		
1	248	254	233	221	290	249	248
2	484	475	480	<b>1082</b>	512	607	484
3	139	121	82	430	122	179	122
4	393	502	328	-	239	365	361
5	176	130	270	-	-	192	176
6	<b>35</b>	52	451	906	174	324	174
7	140	126	-	545	-	270	140
8	249	362	356	251	274	298	274

Ołów występował w stężeniach od 7 do 83 mg/kg s.m. (Tabela 31). Na stanowiskach 1 – 3 stężenia ołowiu w osadach były niskie i względnie stałe w trakcie całego okresu objętego badaniami. Można zaobserwować wyższą, koncentrację tego pierwiastka na stanowiskach 4 oraz 6 – 8.

Zanieczyszczenie osadów dennych kadmem (Tabela 32) należy uznać za wysokie. Wprawdzie najniższa zawartość tego pierwiastka nie przekraczała poziomu oznaczalności (0,3 mg/kg s.m.) to jednak średnie stężenia jak i stężenia notowane w poszczególnych seriach

pomiarowych (do 8 mg/kg s.m.) świadczą o zanieczyszczeniu tym pierwiastkiem osadów dennych Kłodnicy.

Tabela 31. Zawartość ołowiu w osadach dennych Kłodnicy

Stanowisko	mg Pb/kg s.m.					średnia	mediana
	06-lip	06-lis	09-kwi	09-lip	09-lis		
1	<b>7</b>	14	18	65	31	27	18
2	10	13	13	10	12	12	12
3	10	<b>7</b>	8	13	14	10	10
4	37	26	23	-	<b>7</b>	23	25
5	12	9	11	-	-	11	11
6	18	14	48	55	45	36	45
7	21	25	-	66	-	37	25
8	<b>83</b>	32	46	39	38	48	39

Tabela 32. Zawartość kadmu w osadach dennych Kłodnicy

Stanowisko	mg Cd/kg s.m.					średnia	mediana
	06-lip	06-lis	09-kwi	09-lip	09-lis		
1	4,1	1,7	2,0	2,4	0,7	2,2	2,0
2	<b>8,1</b>	4,9	6,1	3,4	3,2	5,2	4,9
3	5,8	2,1	1,3	1,4	1,4	2,4	1,4
4	7,6	6,5	4,2	-	0,8	4,8	5,4
5	5,0	2,2	2,7	-	-	3,3	2,7
6	4,6	2,3	4,1	2,1	0,78	2,8	2,3
7	4,4	2,5	-	1,8	-	2,9	2,5
8	6,0	4,2	3,3	<b>0,3</b>	1,2	3,0	3,3

Zawartość chromu (Tabela 33) nie przekraczała w trakcie całego okresu objętego badaniami wartości tła geochemicznego i zmieniała się od 1 do 53 mg/kg s.m. Nieznacznie wyższe średnie zawartości chromu oznaczano w osadach pobranych na stanowiskach 6 – 8.

Zawartość miedzi w osadach dennych Kłodnicy (Tabela 34) zmieniała się od wartości niewykrywalnych (w tabeli podano wartości 1 mg/kg s.m.) do 105 mg/kg s.m. Jednak ilość miedzi w osadach dennych Kłodnicy nie wskazuje na zanieczyszczenie rzeki tym pierwiastkiem.

Podobnie sytuacja wygląda w przypadku niklu (Tabela 35). Stężenia rzędu kilkunastu (maksymalnie 30) mg/kg s.m. osadu, należy traktować jako wartości typowe dla tła geochemicznego, nie wskazujące na obecność źródeł zanieczyszczenia nikiem.



Tabela 33. Zawartość chromu w osadach dennych Kłodnicy

Stanowisko	mg Cr/kg s.m.					średnia	mediana
	06-lip	06-lis	09-kwi	09-lip	09-lis		
1	8	6	7	27	13	12	8
2	5	2	4	8	5	5	5
3	3	1	1	1	4	2	1
4	22	12	10	-	8	13	11
5	6	1	6	-	-	4	6
6	4	2	6	47	37	19	6
7	12	6	-	<b>53</b>	-	24	12
8	18	24	12	23	15	18	18

Tabela 34. Zawartość miedzi w osadach dennych Kłodnicy

stanowisko	mg Cu/kg s.m.					średnia	mediana
	06-lip	06-lis	09-kwi	09-lip	09-lis		
1	1	20	12	38	41	22	20
2	3	4	12	13	41	14	12
3	4	9	9	10	14	9	9
4	46	41	38	-	14	35	40
5	13	6	15	-	-	11	13
6	1	8	22	46	32	22	22
7	2	8	-	<b>105</b>	-	38	8
8	24	17	37	51	16	29	24

Tabela 35. Zawartość niklu w osadach dennych Kłodnicy

stanowisko	mg Ni/kg s.m.					średnia	mediana
	06-lip	06-lis	09-kwi	09-lip	09-lis		
1	7	10	9	6	8	8	8
2	8	8	10	18	17	12	10
3	4	1	4	8	4	4	4
4	19	18	11	-	7	14	15
5	9	5	8	-	-	7	8
6	5	4	<b>30</b>	21	22	16	21
7	9	4	-	17	-	10	9
8	12	11	21	11	10	13	11

Mangan w osadach dennych Kłodnicy (Tabela 36) występował w stężeniach od 8 do 1080 mg/kg s.m. Wartości średnie na poszczególnych stanowiskach pomiarowych wahały się od 25 do 462 mg/kg s.m., z wyraźnie wyższą zawartością na stanowiskach 6 – 8.

Żelazo (Tabela 37) w osadach dennych Kłodnicy występowało w ilościach od 917 do 121800 mg/kg s.m. Średnia zawartość żelaza w obrębie stanowisk wahała się od 1678 do prawie 44700 mg/kg s.m. Warto zwrócić uwagę na kilkukrotny wzrost zawartości żelaza,

obserwowany w roku 2009 na stanowisku 6 oraz poniżej. Odwrotna sytuacja występuje w przypadku zawartości żelaza w zawieszynie – na tych stanowiskach jest go zauważalnie mniej niż na stanowiskach 1 – 5). Żelazo obecne w osadach dennych na tym stanowisku wprowadzane jest do ekosystemu jako składnik ścieków poflotacyjnych z terenu kopalni węgla kamiennego.

Tabela 36. Zawartość manganu w osadach dennych Kłodnicy

stanowisko	mg Mn/kg s.m.					średnia	mediana
	06-lip	06-lis	09-kwi	09-lip	09-lis		
1	66	168	101	423	163	184	163
2	34	27	21	101	62	49	34
3	27	13	<b>8</b>	43	34	25	27
4	347	214	114	-	81	189	164
5	121	55	161	-	-	112	121
6	126	140	<b>1080</b>	700	265	462	265
7	241	141	-	679	-	354	241
8	423	238	640	202	152	331	238

Tabela 37. Zawartość żelaza w osadach dennych Kłodnicy

stanowisko	mg Fe/kg s.m.					średnia	mediana
	06-lip	06-lis	09-kwi	09-lip	09-lis		
1	2010	2970	2280	8990	4690	4189	2970
2	2200	1680	2760	3880	2070	2516	2200
3	1630	980	<b>917</b>	2360	2510	1678	1630
4	15200	12080	7750	-	2500	9384	9915
5	6770	2640	5390	-	-	4933	5390
6	3290	4610	96800	52490	19770	35392	19770
7	7060	5220	-	<b>121800</b>	-	44692	7060
8	21100	12180	48100	10650	7860	19979	12180

## 5.5. Statystyczna interpretacja wyników badań

Aby możliwa była poprawna interpretacja wyników badań należy spośród całego zbioru danych wyeliminować te wyniki, które obarczone są błędem grubym. W tym celu zastosowano jednostronny test Dixona na eliminację błędów grubych. W tabelach 38 – 42 przedstawiono obliczenia statystyczne dla stężeń zawiesiny ogólnej, stężeń metali rozpuszczonych w wodzie oraz zawartości metali w zawieszynie wykonane przy użyciu programu E-STAT udostępnionego przez Wydział Chemiczny Uniwersytetu Warszawskiego.

Obliczenia statystyczne na eliminację błędów grubych (test Dixona) spośród wszystkich wyników oznaczeń pozwalają odrzucić wartości stężenia zawiesiny w czterech przypadkach

(Tabela 38). W teście Dixona odrzucono wstępnie cztery wartości stężeń zawiesiny. Jednakże dokładna analiza zmian stężenia zawiesiny ogólnej z biegiem rzeki (Tabela 8) wskazuje, że mimo znacznego przekroczenia parametru  $Q_{kryt}$  wyników tych nie należy odrzucać. Wartość  $85,1 \text{ mg/dm}^3$  zanotowana na stanowisku 3 nie została odrzucona, gdyż wyniki oznaczeń stężeń zawiesiny ogólnej w trakcie serii pomiarowej z 04.2009 r. wykazały ogólnie wyższą zawartość zawiesiny na całej długości rzeki objętej badaniami. Wartości odpowiednio  $999 \text{ mg/dm}^3$  na stanowisku 6 i  $301 \text{ mg/dm}^3$  oraz  $95,3 \text{ mg/dm}^3$  na stanowisku 7 wzajemnie się potwierdzają. Ponadto takie stężenia zawiesin były wcześniej notowane zarówno w samej Kłodnicy [71] jak i Czarniawce [70], która do Kłodnicy uchodzi powyżej stanowiska 6, wprowadzając często bardzo wysokie ładunki zawiesin.

Tabela 38. Stężenie zawiesiny ogólnej – test Dixona na występowanie błędu grubego

$Q_{kryt}(95\%, n=7)=0,568, Q_{kryt}(95\%, n=8)=0,526 Q_{kryt}(95\%, 9)=0,493, Q_{kryt}(95\%, n=10)=0,466$	
<b>Stanowisko 1:</b> n=10: $Q_{exp}=0,221$	<b>Stanowisko 2:</b> n=9: $Q_{exp}=0,170$
<b>Stanowisko 3:</b> n=10: $Q_{exp}=0,470$ ( $85,1 \text{ mg/dm}^3$ obarczone błędem grubym) n=9: $Q_{exp}=0,318$	<b>Stanowisko 4:</b> n=10: $Q_{exp}=0,447$
<b>Stanowisko 5:</b> n=10: $Q_{exp}=0,461$	<b>Stanowisko 6:</b> n=9: $Q_{exp}=0,922$ ( $999 \text{ mg/dm}^3$ obarczone błędem grubym) n=8: $Q_{exp}=0,154$
<b>Stanowisko 7:</b> n=9: $Q_{exp}=0,772$ ( $301 \text{ mg/dm}^3$ obarczone błędem grubym) n=8: $Q_{exp}=0,530$ ( $95,3 \text{ mg/dm}^3$ obarczone błędem grubym) n=7: $Q_{exp}=0,171$	<b>Stanowisko 8:</b> n=8: $Q_{exp}=0,281$

Testy Dixona wykonane dla stężeń metali w wodzie wskazują na występowanie błędów grubych w przypadku cynku, ołowiu, niklu, manganu i żelaza. Analiza przebiegu zmian stężeń cynku rozpuszczonego pozwala jednakże z wartości wątpliwych wyeliminować wyniki oznaczeń na stanowiskach 3 i 8 (Tabela 39). Wątpliwe natomiast jest oznaczenie stężenia cynku na poziomie  $1,54 \text{ mg/dm}^3$  ze stanowiska 5. Wartość ta w toku dalszych obliczeń nie została uwzględniona. Wykazany w teście Dixona błąd gruby dla stężenia ołowiu  $0,04 \text{ mg/dm}^3$  na stanowisku 1 (Tabela 39) nie został uznany za wartość znacznie odbiegającą. Stężenia ołowiu jakie występowały w wodzie Kłodnicy były często na tyle niskie, że nie

przekraczały poziomu oznaczalności metodą F-AAS. Zawartość chromu w wodach powierzchniowych aglomeracji górnośląskiej jest niska. Ponadto możliwości analityczne nie pozwalały oznaczać stężeń tego pierwiastka poniżej wartości  $0,01 \text{ mg/dm}^3$ . W związku z tym, że w większości przypadków stężenie chromu określone zostało na poziomie  $0,01 \text{ mg/dm}^3$ , nie było możliwe przeprowadzenie testów statystycznych Dixona, które wymagają pewnego rozrzutu wyników (Tabela 39). Podobnie sytuacja wyglądała w przypadku stężeń miedzi (Tabela 40). Dla niklu wykazano błąd gruby w jednej próbce pobranej na stanowisku 2 ( $0,09 \text{ mg/dm}^3$ ). W dalszych obliczeniach nie uwzględniano tej wartości. Również w jednym przypadku odnotowano błąd gruby w przypadku oznaczeń manganu rozpuszczonego (stanowisko 8, stężenie  $0,03 \text{ mg/dm}^3$ ). Należy jednakże zauważyć, że w trakcie pierwszej serii pomiarowej na stanowisku 7 stężenie tego pierwiastka było również znacznie niższe aniżeli w późniejszych seriach. W związku z tym zdecydowano nie odrzucać tego wyniku. Błędy grube zanotowano dla żelaza na stanowisku 1 ( $0,37 \text{ mg/dm}^3$ ) oraz 6 (2-krotnie, stężenia  $0,91$  oraz  $0,40 \text{ mg/dm}^3$ ). Wyników tych oznaczeń nie uwzględniano podczas dalszych obliczeń.

Testy Dixona przeprowadzone dla dziesięciu serii oznaczeń zawartości metali w zawiesinie (Tabela 41 i 42) również wskazują na występowanie błędów grubych w kilku przypadkach (ołów na stanowiskach 1 – 3, kadm na stanowiskach 1 i 8, mangan na stanowiskach 4 i 7). Podobnie jednak jak w przypadku stężeń zawiesiny ogólnej obserwować można pewne prawidłowości sugerujące, że otrzymane wyniki są wartościami prawdopodobnymi. W przypadku ołowiu można zauważyć, że wartości odbiegające pojawiły się w trakcie czwartej serii pomiarów ( $599 \text{ mg/kg}$  – stanowisko 1,  $490 \text{ mg/kg}$  – stanowisko 2,  $426 \text{ mg/kg}$  – stanowisko 3). Jednakże obserwować można również podwyższoną zawartość cynku w zawiesinie oznaczoną w trakcie tej serii pomiarowej, nie dającą jednak podstaw do uznania wyników oznaczeń jako wartości wątpliwe (nie przekroczony parametr  $Q_{\text{kryt.}}$ ). W związku z tym oznaczone zawartości ołowiu nie zostały odrzucone w toku dalszych obliczeń. Odnośnie stężeń kadmu zauważyć można, że jego zawartość w zawiesinie na poziomie  $67,1 \text{ mg/kg}$  odnotowana na stanowisku 1 i odrzucona jako wynik obarczony błędem grubym, jest znacznie wyższa od wartości oznaczonych podczas pozostałych serii pomiarowych. Należy jednak odnotować, że na stanowiskach 2 – 4 zawartość kadmu w zawiesinie przekraczała w trakcie czwartej serii pomiarów zawartość notowaną w próbkach pobranych w trakcie pozostałych serii badań. W związku z powyższym przyjęto, że to oznaczenie również nie zostanie odrzucone. Zawartość kadmu na poziomie  $16,7 \text{ mg/kg}$  odnotowana na stanowisku 8 i odrzucona w teście Dixona nie została natomiast uwzględniona w dalszych obliczeniach. Odrzucone w teście statystycznym zawartości manganu w zawiesinie uwzględnione zostały

jako wartości prawdopodobne. Na stanowisku 4 wartość  $Q_{\text{exp.}}$  przy zawartości manganu w zawiesinie wynoszącej 4291 mg/kg była wprawdzie wyższa od  $Q_{\text{kryt.}}$ , jednakże porównując ją z wartościami notowanymi na stanowiskach 1 – 3 w trakcie trzeciej serii pomiarowej wydaje się ona prawdopodobna (zawartość manganu była ogólnie wyższa w próbkach zawiesiny pobranej w trakcie wspomnianej serii). Test Dixona pozwalał również odrzucić dwa spośród wyników oznaczeń zawartości manganu w zawiesinie na stanowisku 6 (1358 mg/g oraz 660 mg/kg). Jednak wysoki współczynnik determinacji  $R^2$  dla zależności zawartość manganu od zawartości żelaza wskazuje, że także i te wartości są prawdopodobne.

Tabela 39. Stężenie Zn, Pb, Cr i Cr w wodzie rzeki Kłodnicy– test Dixona na występowanie błędu grubego

Stanowisko	Zn	Pb	Cd	Cr
	$Q_{kryt}(95\%, n=7)=0,568,$ $Q_{kryt}(95\%, n=8)=0,526,$ $Q_{kryt}(95\%, n=9)=0,493,$ $Q_{kryt}(95\%, n=10)=0,466$			
1	n=10: $Q_{exp}=0,125$	n=10: $Q_{exp}=0,667$ (błąd gruby dla $0,04 \text{ mg/dm}^3$ ) n=9: $Q_{exp}=0,000$	n=10: $Q_{exp}=0,235$	Nie wykonano testu
2	n=9: $Q_{exp}=0,381$	n=9: $Q_{exp}=0,200$	n=9: $Q_{exp}=0,273$	Nie wykonano testu
3	n=10: $Q_{exp}=0,474$ (błąd gruby dla $0,23 \text{ mg/dm}^3$ ) n=9: $Q_{exp}=0,100$	n=10: $Q_{exp}=0,000$	n=10: $Q_{exp}=0,100$	Nie wykonano testu
4	n=10: $Q_{exp}=0,421$	n=10: $Q_{exp}=0,167$	n=10: $Q_{exp}=0,292$	Nie wykonano testu
5	n=10: $Q_{exp}=0,807$ (błąd gruby dla $1,54 \text{ mg/dm}^3$ ) n=9: $Q_{exp}=0,276$	n=10: $Q_{exp}=0,200$	n=10: $Q_{exp}=0,294$	Nie wykonano testu
6	n=9: $Q_{exp}=0,167$	n=9: $Q_{exp}=0,333$	n=9: $Q_{exp}=0,000$	Nie wykonano testu
7	n=9: $Q_{exp}=0,182$	n=9: $Q_{exp}=0,000$	n=9: $Q_{exp}=0,133$	Nie wykonano testu
8	n=9: $Q_{exp}=0,500$ (błąd gruby dla $0,11 \text{ mg/dm}^3$ ) n=8: $Q_{exp}=0,200$	n=9: $Q_{exp}=0,000$	n=9: $Q_{exp}=0,333$	Nie wykonano testu

Tabela 40. Stężenie Cu, Ni, Mn i Fe w wodzie rzeki Kłodnicy – test Dixona na występowanie błędu grubego)

Stanowisko	Cu	Ni	Mn	Fe
	$Q_{kryt}(95\%, n=7)=0,568$ $Q_{kryt}(95\%, n=8)=0,526,$ $Q_{kryt}(95\%, n=9)=0,493,$ $Q_{kryt}(95\%, n=10)=0,466$			
1	Nie wykonano testu	n=10: $Q_{exp}=0,333$	n=10: $Q_{exp}=0,097$	n=10: $Q_{exp}=0,771$ (błąd gruby dla $0,37 \text{ mg/dm}^3$ ) n=9: $Q_{exp}=0,250$
2	Nie wykonano testu	n=9: $Q_{exp}=0,625$ (błąd gruby dla $0,09 \text{ mg/dm}^3$ ) n=8: $Q_{exp}=0,333$	n=9: $Q_{exp}=0,381$	n=9: $Q_{exp}=0,125$
3	Nie wykonano testu	n=10: $Q_{exp}=0,333$	n=10: $Q_{exp}=0,371$	n=10: $Q_{exp}=0,333$
4	Nie wykonano testu	n=10: $Q_{exp}=0,000$	n=10: $Q_{exp}=0,200$	n=10: $Q_{exp}=0,375$
5	Nie wykonano testu	n=10: $Q_{exp}=0,375$	N=10: $Q_{exp}=0,320$	n=10: $Q_{exp}=0,567$ (błąd gruby dla $0,91 \text{ mg/dm}^3$ ) n=9: $Q_{exp}=0,769$ (błąd gruby dla $0,40 \text{ mg/dm}^3$ ) n=8: $Q_{exp}=0,222$
6	Nie wykonano testu	n=9: $Q_{exp}=0,429$	N=9: $Q_{exp}=0,130$	n=9: $Q_{exp}=0,167$
7	Nie wykonano testu	n=9: $Q_{exp}=0,200$	n=9: $Q_{exp}=0,458$	n=9: $Q_{exp}=0,375$
8	Nie wykonano testu	n=9: $Q_{exp}=0,333$	N=9: $Q_{exp}=0,558$ (błąd gruby dla $0,03 \text{ mg/dm}^3$ ) n=8: $Q_{exp}=0,522$	n=9: $Q_{exp}=0,455$

Tabela 41. Zawartość Zn, Pb, Cd i Cr w zawieszynie – test Dixona na występowanie błędu grubego

Stanowisko	Zn	Pb	Cd	Cr
	$Q_{kryt}(95\%, n=7)=0,568,$ $Q_{kryt}(95\%, n=8)=0,526,$ $Q_{kryt}(95\%, n=9)=0,493,$ $Q_{kryt}(95\%, n=10)=0,466$			
1	n=9: $Q_{exp}=0,474$	n=9: $Q_{exp}=0,520$ <i>(błąd gruby dla 599 mg/kg)</i> n=8: $Q_{exp}=0,306$	N=9: $Q_{exp}=0,708$ <i>(błąd gruby dla 67,1 mg/kg)</i> N=8: $Q_{exp}=0,243$	N=9: $Q_{exp}=0,371$
2	n=9: $Q_{exp}=0,233$	n=9: $Q_{exp}=0,647$ <i>(błąd gruby dla 490 mg/kg)</i> n=8: $Q_{exp}=0,246$	N=9: $Q_{exp}=0,407$	N=9: $Q_{exp}=0,077$
3	n=10: $Q_{exp}=0,233$	n=10: $Q_{exp}=0,590$ <i>(błąd gruby dla 426 mg/kg)</i> n=9: $Q_{exp}=0,274$	N=10: $Q_{exp}=0,451$	N=10: $Q_{exp}=0,125$
4	n=10: $Q_{exp}=0,301$	n=10: $Q_{exp}=0,422$	N=10: $Q_{exp}=0,357$	N=10: $Q_{exp}=0,300$
5	n=10: $Q_{exp}=0,323$	n=10: $Q_{exp}=0,434$	N=10: $Q_{exp}=0,181$	N=10: $Q_{exp}=0,062$
6	n=9: $Q_{exp}=0,094$	n=9: $Q_{exp}=0,186$	N=9: $Q_{exp}=0,083$	N=9: $Q_{exp}=0,267$
7	n=9: $Q_{exp}=0,385$	n=9: $Q_{exp}=0,074$	N=9: $Q_{exp}=0,250$	N=9: $Q_{exp}=0,173$
8	n=8: $Q_{exp}=0,140$	n=8: $Q_{exp}=0,093$	N=8: $Q_{exp}=0,721$ <i>(błąd gruby dla 16,7 mg/kg)</i> N=7: $Q_{exp}=0,096$	N=8: $Q_{exp}=0,444$



Tabela 42. Zawartość Cu, Ni, Mn i Fe w zawieszynie – test Dixona na występowanie błędu grubego

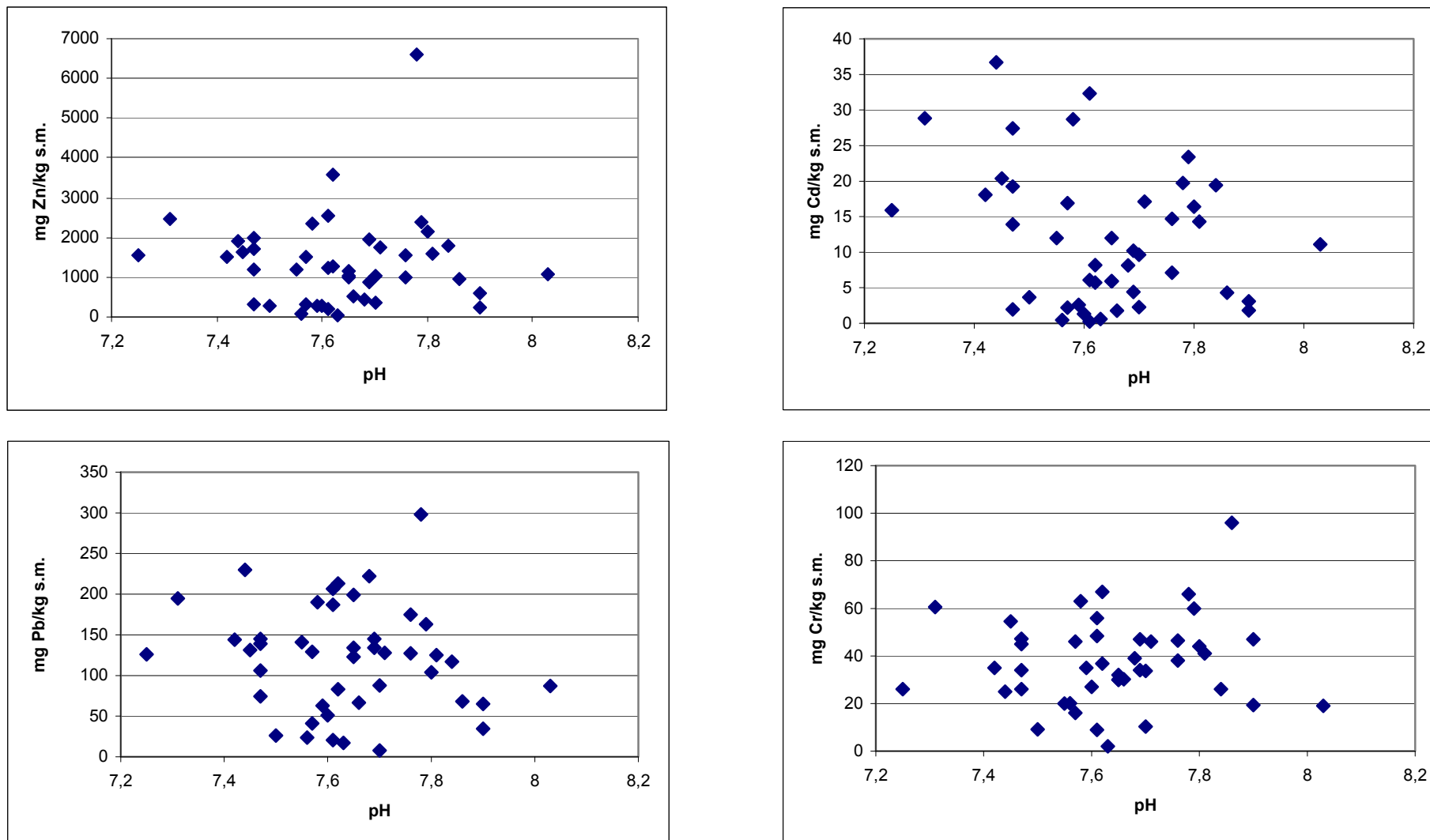
Stanowisko	Cu	Ni	Mn	Fe
	$Q_{kryt}(95\%, n=7)=0,568$ $Q_{kryt}(95\%, n=8)=0,526,$ $Q_{kryt}(95\%, n=9)=0,493,$ $Q_{kryt}(95\%, n=10)=0,466$			
1	n=9: $Q_{exp}=0,062$	n=9: $Q_{exp}=0,254$	n=9: $Q_{exp}=0,205$	n=9: $Q_{exp}=0,046$
2	n=9: $Q_{exp}=0,274$	n=9: $Q_{exp}=0,224$	n=9: $Q_{exp}=0,110$	n=9: $Q_{exp}=0,121$
3	n=10: $Q_{exp}=0,349$	n=10: $Q_{exp}=0,286$	n=10: $Q_{exp}=0,050$	n=10: $Q_{exp}=0,299$
4	n=10: $Q_{exp}=0,466$	n=10: $Q_{exp}=0,246$	n=10: $Q_{exp}=0,659$ <i>(błąd gruby dla 4291 mg/kg)</i> n=9: $Q_{exp}=0,147$	n=10: $Q_{exp}=0,293$
5	n=10: $Q_{exp}=0,200$	n=10: $Q_{exp}=0,150$	N=10: $Q_{exp}=0,212$	n=10: $Q_{exp}=0,068$
6	n=9: $Q_{exp}=0,260$	n=9: $Q_{exp}=0,389$	N=9: $Q_{exp}=0,286$	n=9: $Q_{exp}=0,204$
7	n=9: $Q_{exp}=0,188$	n=9: $Q_{exp}=0,348$	n=9: $Q_{exp}=0,521$ <i>(błąd gruby dla 1358 mg/kg)</i> n=8: $Q_{exp}=0,622$ <i>(błąd gruby dla 660 mg/kg)</i> n=7 $Q_{exp}=0,531$	n=9: $Q_{exp}=0,146$
8	n=8: $Q_{exp}=0,425$	n=8: $Q_{exp}=0,350$	N=8: $Q_{exp}=0,375$	n=8: $Q_{exp}=0,306$

## **5.6. Zawartość metali ciężkich w zawieszynie w zależności od wybranych wskaźników fizyczno-chemicznych**

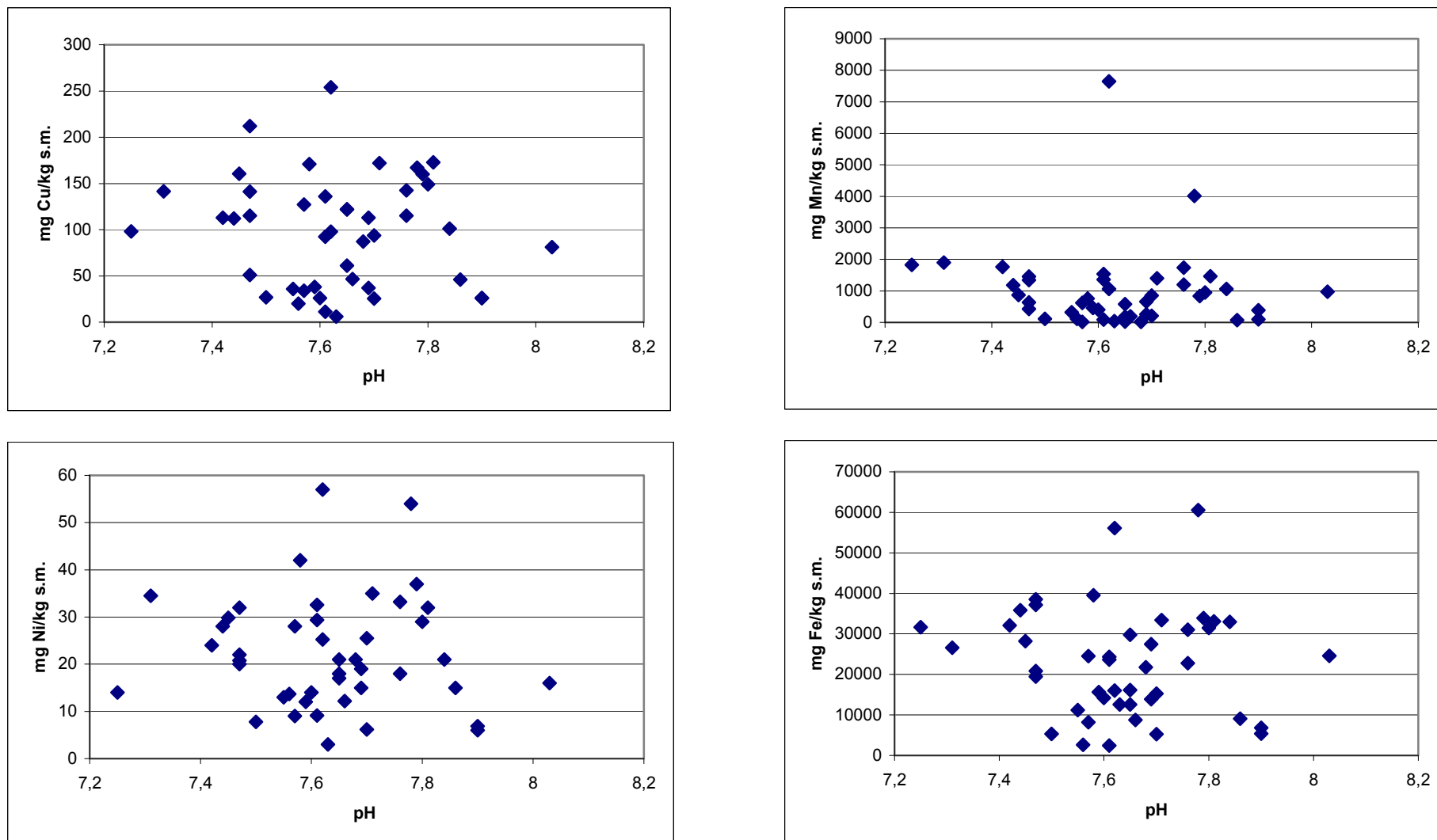
Powszechnie uważa się, że ilość rozpuszczonych i nierozpuszczonych form metali w wodzie zależy od wartości pH. Im wyższe pH środowiska wodnego tym więcej metali powinno występować w formach nierozpuszczonych (czyli m.in. związanych z zawiesiną).

Gdyby w wodzie Kłodnicy taka zależność występowała mogłaby ona znacznie ułatwić szacowanie zawartości metali związanych z zawiesiną. W związku z powyższym sprawdzono, czy ww. zależności można zaobserwować w wodach rzeki Kłodnicy. Na rys. 9 i 10 przedstawiono i zawartość metali transportowanych w formie związanej z zawiesiną w zależności od wartości pH wody.

Z wykresów tych wynika, że w wodzie z Kłodnicy tych zależności nie zaobserwowano. Wynikać to może z kilku powodów. Po pierwsze, pH wód Kłodnicy zmienia się na tyle w niewielkim zakresie, że zmiany zawartości metali w zawieszynie w zależności od pH środowiska są nieuchwytnie. Po drugie, zawiesina unoszona z nurtem Kłodnicy prawdopodobnie w większości jest pochodzenia allochtonicznego i sztucznie do rzeki wprowadzana. Stosunkowo krótki czas kontaktu materiału zawieszzonego z wodą uniemożliwia sorpcję lub desorpcję metali.



Rys. 9. Zawartość Zn, Pb, Cd i Cr w zawieszynie w zależności od pH wody



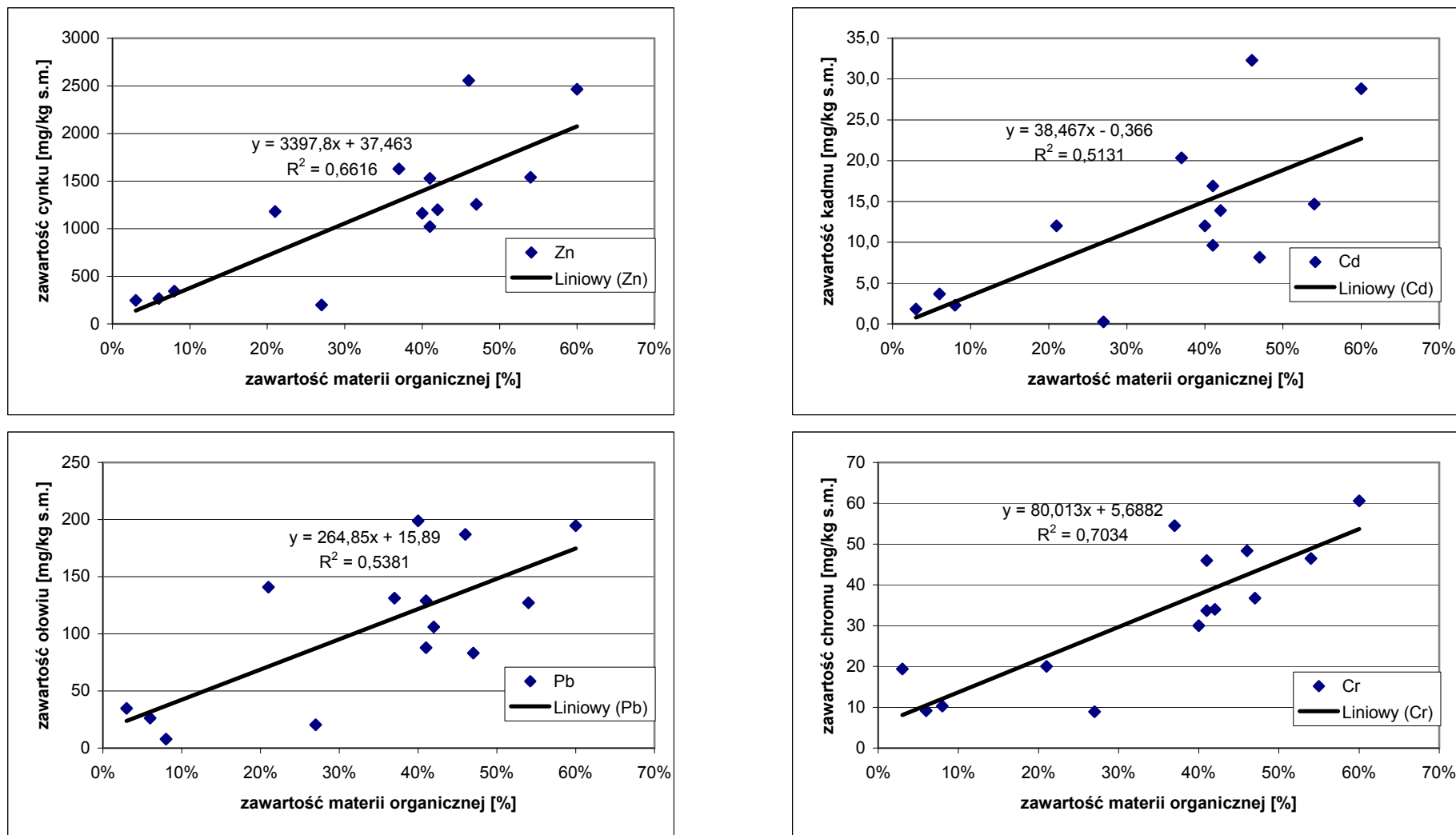
Rys. 10. Zawartość Cu, Ni, Mn i Fe w zawieszynie w zależności od pH wody

Obserwuje się natomiast wyraźne zależności zawartości metali w zawiesinie od udziału w niej materii organicznej (Rys. 11 i 12) oraz istotne korelacje zawartości metali ciężkich do zawartości żelaza w zawiesinie (Rys. 13 i 14).

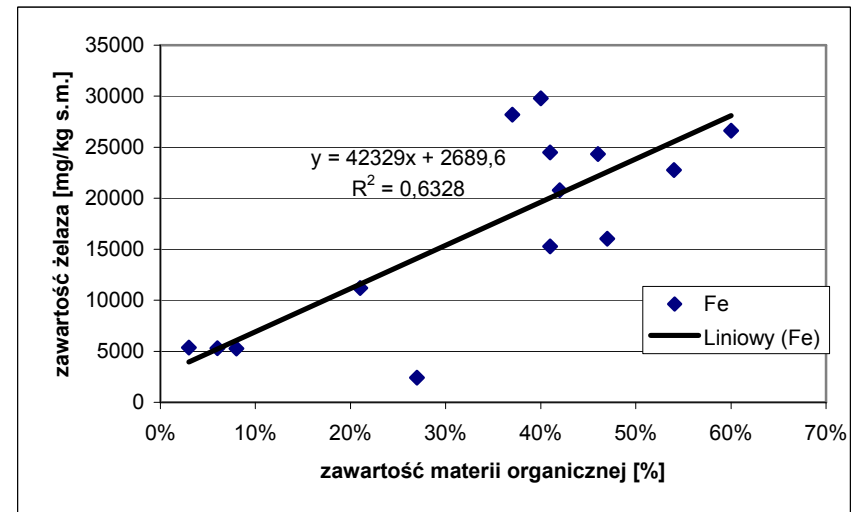
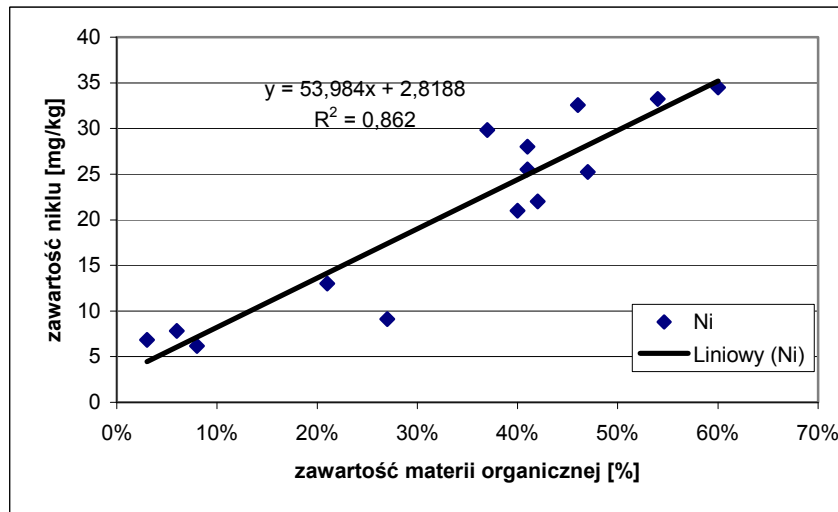
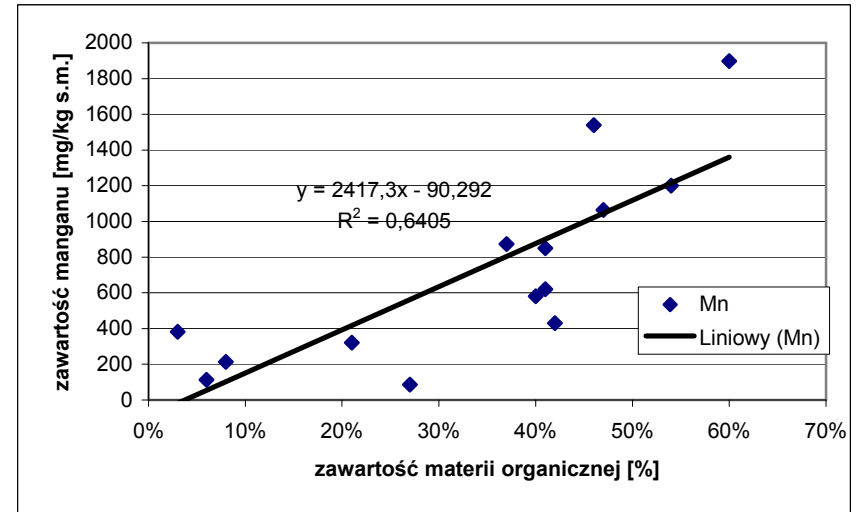
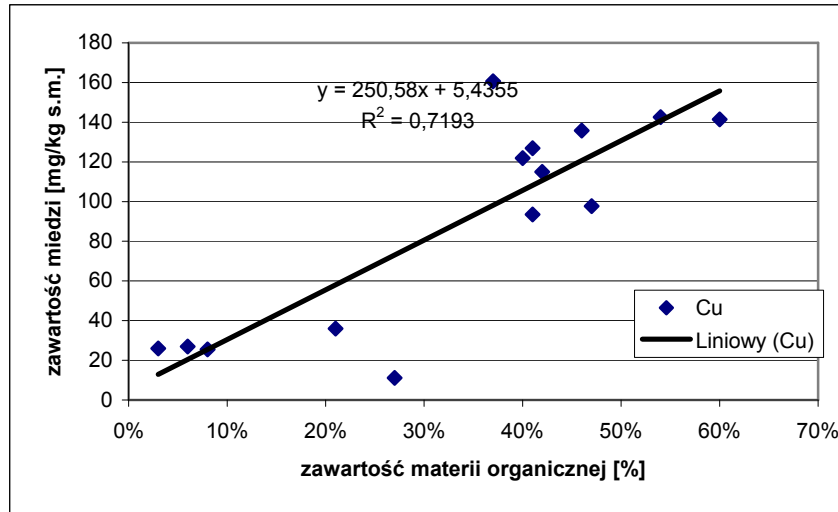
Aby mieć pełny obraz występujących korelacji należy Kłodnicę podzielić na dwa odcinki, uwzględniające skład jakościowy i ilościowy zawiesin. Pierwszy odcinek – stanowiska od 1 do 5 – charakteryzuje się zawiesiną zawierającą bardzo zmienne składniki (organiczne i nieorganiczne), które jednak są typowe dla wód poddanych antropopresji. Wyznaczono następujące wartości współczynników determinacji  $R^2$  zawartości metali od materii organicznej: 0,6616 (Zn); 0,5381 (Pb); 0,5131 (Cd); 0,7034 (Cr); 0,7193 Cu; 0,8620 (Ni); 0,6405 (Mn); 0,6328 (Fe).

Na stanowisku 6 oraz niżej położonych obserwuje się znaczny udział pyłu węglowego w ogólnej masie zawiesin. Węgiel ten oznaczany jest również jako strata po prażeniu w temperaturze 500°C, co w konsekwencji wpływa na ilość materii organicznej w zawiesinie. Obserwowana jest na stanowiskach 6 – 8 ujemna korelacja zawartości żelaza w stosunku do zawartości związków organicznych w zawiesinie przy bardzo wysokim współczynniku determinacji  $R^2=0,937$  (Tabela 43). Prawdopodobnie zależność ta wynika z faktu różnych właściwości fizycznych związków żelaza oraz pyłu węglowego. Wytrącone związki żelaza posiadają znacznie większy ciężar właściwy aniżeli pył węglowy. Ich szybka sedymentacja sprawia, że z biegiem Kłodnicy transportowane są najdrobniejsze frakcje pyłu węglowego, nie zawierające żelaza, natomiast znaczne ilości tego pierwiastka pojawiają się w osadach dennych.

Porównanie zmian zawartości poszczególnych metali ciężkich wskazuje, że są one w wyraźnej korelacji z zawartością żelaza w zawiesinie (Rys.13, 14). Cynk, ołów, kadm, chrom, miedź i nikiel wykazują zależność liniową. Współczynniki determinacji  $R^2$  wynoszą odpowiednio 0,7026 (Zn); 0,5953 (Pb); 0,5800 (Cd); 0,5671 (Cr); 0,8631 (Cu); 0,6057 (Ni). W przypadku manganu lepszym współczynnikiem korelacji wykazuje się zależność wielomianowa opisana równaniem II stopnia ( $R^2$  wynosi odpowiednio 0,717 dla równania I stopnia oraz 0,8684 dla równania II stopnia).



Rys. 11. Zależność zawartości Zn, Pb, Cd i Cr od ilości materii organicznej w zawieszynie (stanowiska 1 – 5)

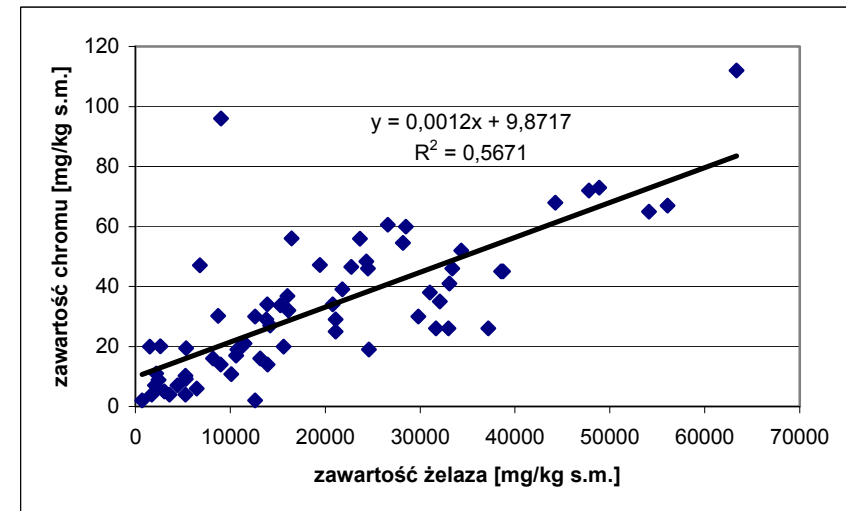
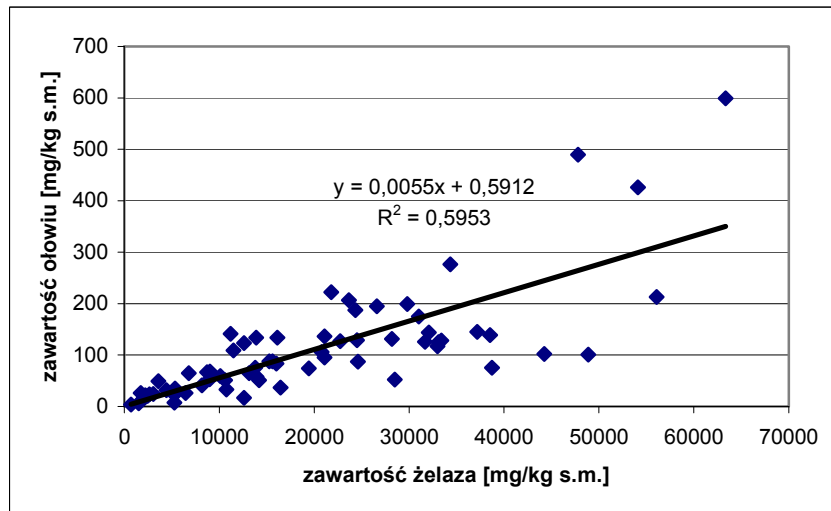
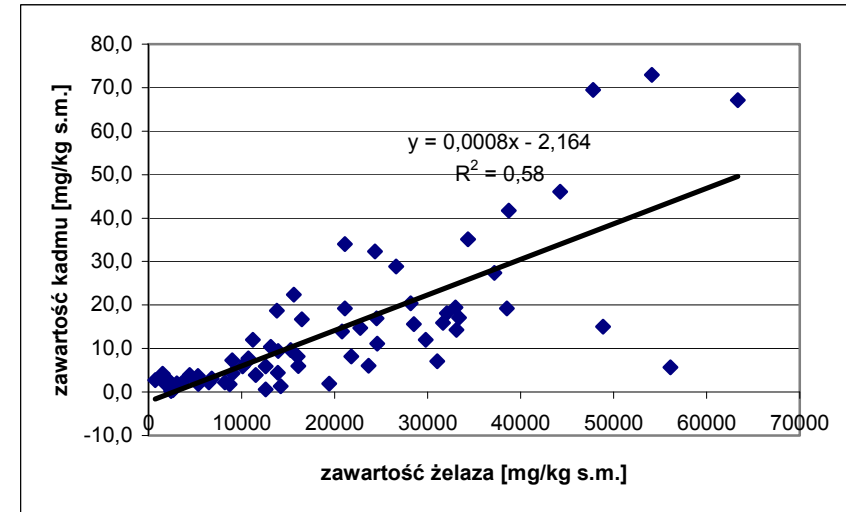
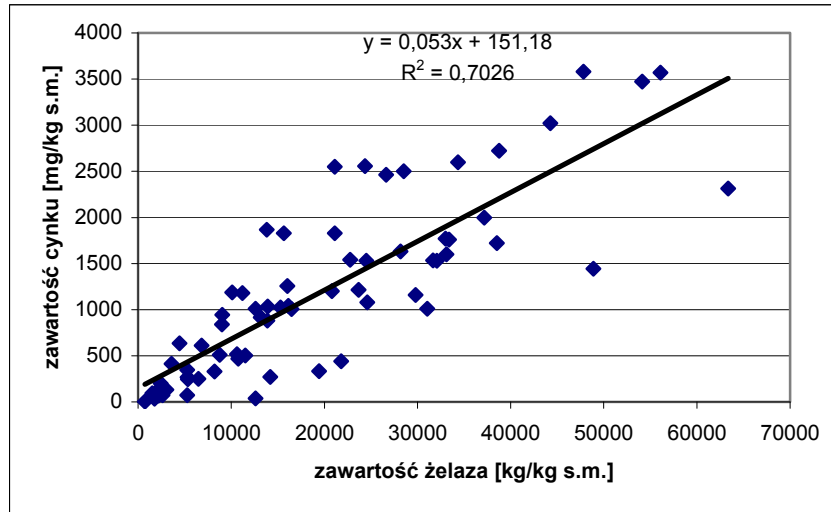


Rys. 12. Zależność zawartości Cu, Ni, Mn i Fe od ilości materii organicznej w zawieszynie (stanowiska 1 – 5)

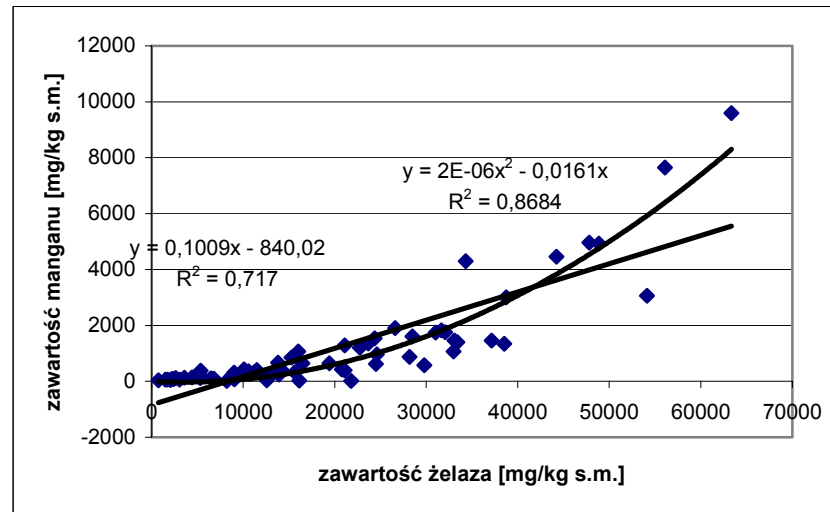
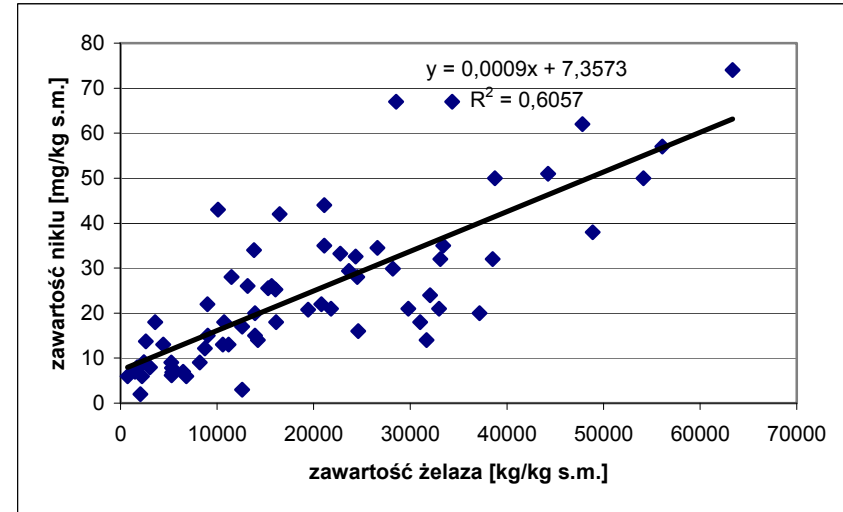
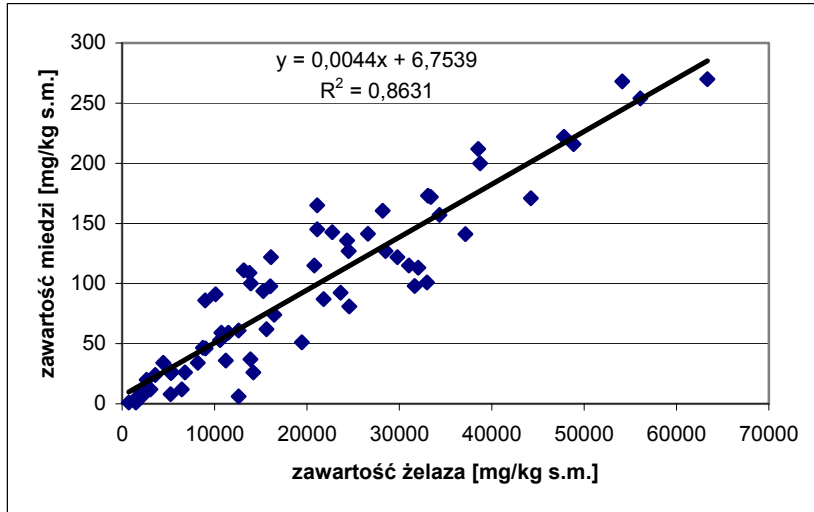
Tabela 43. Zależność zawartości metali ciężkich w zawieszynie od ilości pyłu węglowego, oznaczanego jako strata po prażeniu (stanowiska 6 – 8)

Zależność	Równanie	Współczynnik determinacji R <sup>2</sup>
Zn – subst org.	$y = -1581,4x + 1706$	0,2103
Pb – subst org.	$y = -324,47x + 321,35$	0,4196
Cd – subst org.	$y = -8,1945x + 8,7886$	0,1940
Cr – subst org.	$y = -86,2x + 94,507$	0,7380
Cu – subst org.	$y = -121,6x + 131,78$	0,3818
Ni – subst org.	$y = -37,611x + 43,437$	0,6092
Mn – subst org.	$y = -3066,8x + 2569,5$ $y = 31977e^{-6,6507x}$	0,7474 0,9437
Fe – subst org.	$y = -53622x + 50669$	0,9372





Rys. 13. Zależność zawartości Zn, Pb, Cd i Cr od zawartości żelaza w zawieszynie



Rys. 14. Zależność zawartości Cu, Ni i Mn od zawartości żelaza w zawieszinie

## 5.7. Udział procentowy metali związanych z zawiesiną

W oparciu o wartości stężeń rozpuszczalnych form metali ciężkich, stężenia zawiesiny ogólnej oraz zawartość metali ciężkich związanych z zawiesiną wyznaczono procentowe udziały metali ciężkich związanych z zawiesiną w całkowitym ich ładunku niesionym z wodami rzeki Kłodnicy (wartości udziałów procentowych wyznaczone dla kolejnych dziesięciu serii pomiarowych przedstawiono w Załącznikach 1 - 20). Udział procentowy metali związanych z zawiesiną obliczono zgodnie z poniższym wzorem wyprowadzonym na użytek niniejszej pracy:

$$U_{\%} = [C_{zawiesiny} \cdot M / (C_{zawiesiny} \cdot M + 10^6 \cdot C_w)] \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

$C_{zawiesiny}$  – stężenie zawiesiny [w mg/dm<sup>3</sup>]

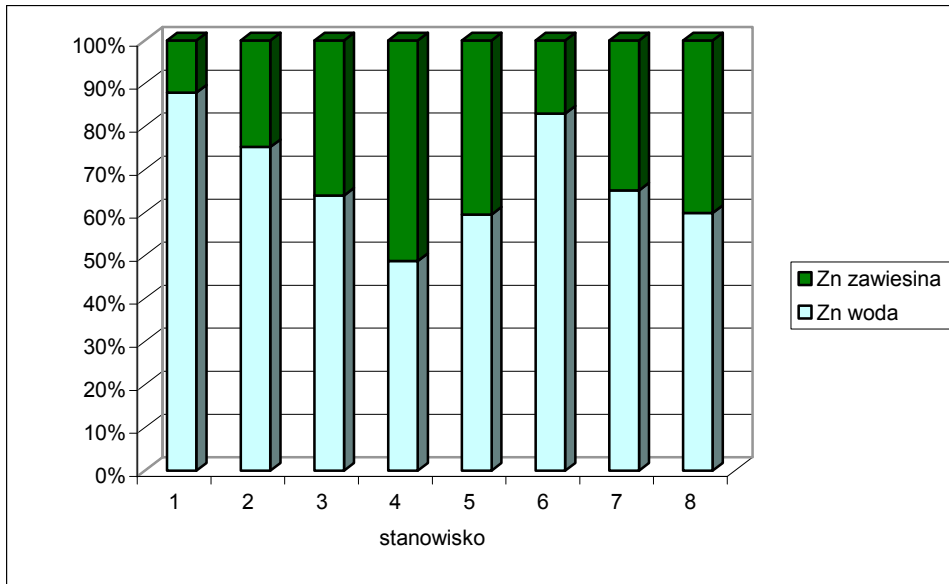
$M$  – zawartość pierwiastka w zawieszynie [w mg/kg]

$C_w$  – stężenie pierwiastka w wodzie [mg/dm<sup>3</sup>]

Natomiast udział procentowy w wodzie obliczono zgodnie z wzorem:

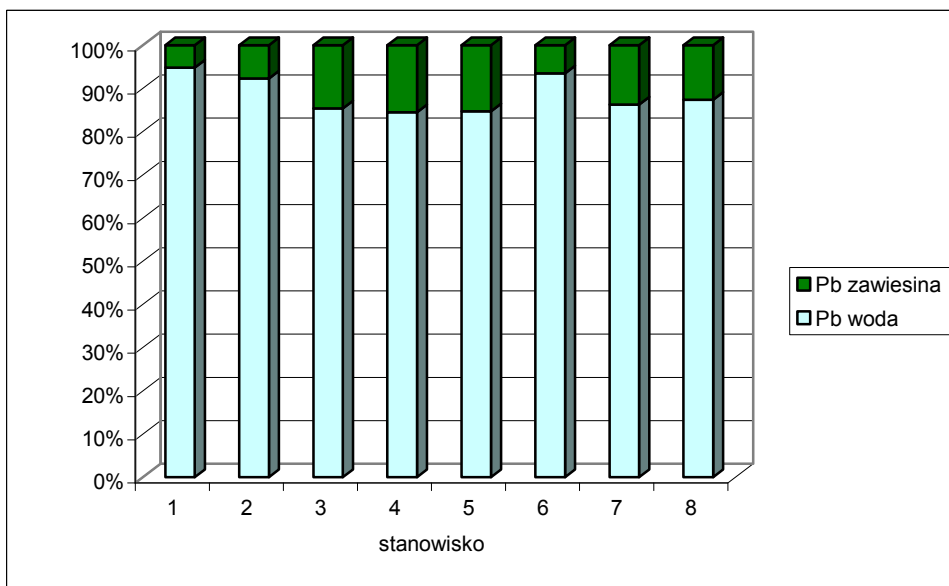
$$U_{\%w} = 100\% - U_{\%} \quad (2)$$

Największe zmiany procentowego udziału cynku niesionego z zawiesiną zanotowano podczas pierwszej serii pobierania próbek. Najniższy udział 0,2% ładunku całkowitego w zawieszynie zanotowano na stanowisku 6. Najwyższą wartość procentowego udziału cynku w całkowitym ładunku tego pierwiastka odnotowano na stanowisku 4 w trakcie prowadzenia pierwszej serii badań i pomiarów (Załącznik 1). Zauważalny był również wyraźny wzrost udziału cynku w zawieszynie począwszy od stanowiska 1 (12% ładunku całkowitego) do stanowiska 4 (51% ładunku całkowitego). Dalej następował stopniowy spadek ładunku cynku transportowanego w formie związanej z zawiesiną do 17% na stanowisku 6 oraz ponowny wzrost do 40% na stanowisku 8 (Rys. 15).



Rys. 15. Udział procentowy cynku w wodzie i zawieszinie

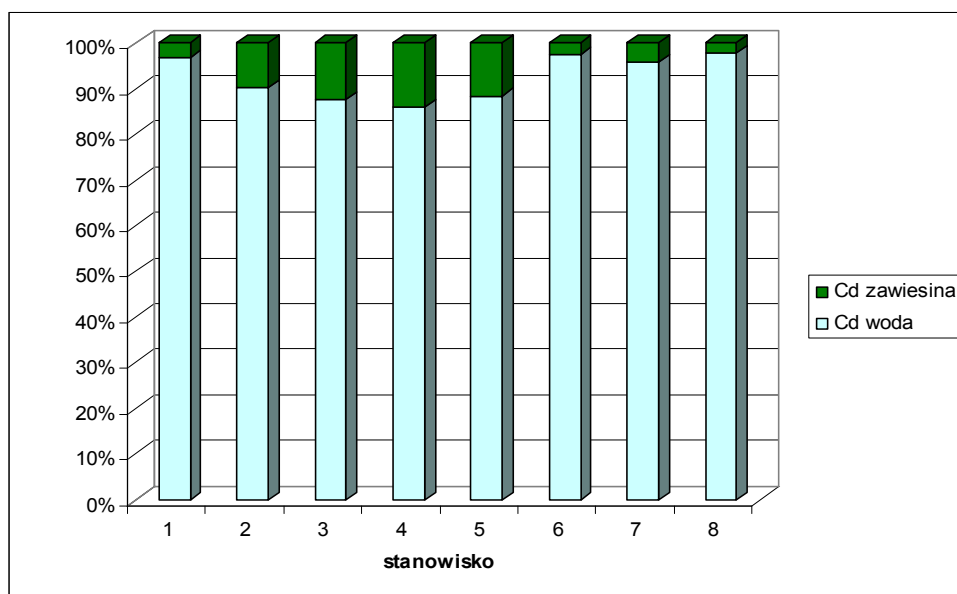
Udział procentowy ołowiu zmieniał się od 0,5% do 33% ogólnego ładunku tego pierwiastka. Uśrednione wartości dla poszczególnych stanowisk zmieniały się od 5% na stanowisku 1 do ponad 15% na stanowiskach 4 i 5 (Rys 16). W przypadku ołowiu zaobserwować można wzrost udziału na stanowiskach od 1 do 5, zauważalny spadek na stanowisku 6 oraz ponowny wzrost udziału ołowiu niesionego z zawiesziną, na stanowisku 7 oraz spadek na stanowisku 8. Zauważyć można, że niższy udział ołowiu związanego z zawiesziną obserwowany był w okresie letnim.



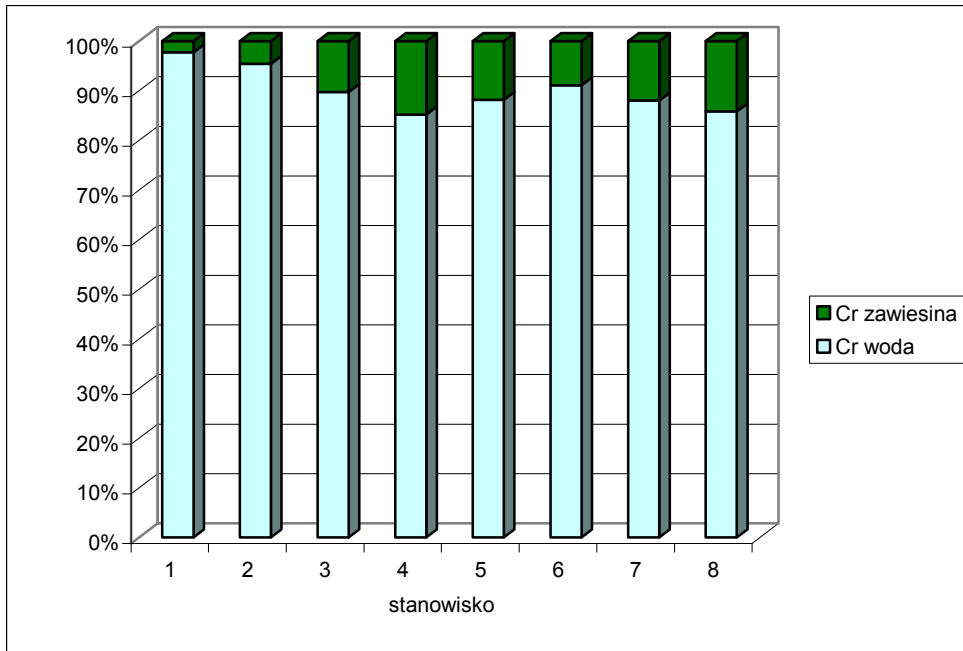
Rys. 16. Udział procentowy ołowiu w wodzie i zawieszinie

Udział kadmu niesionego z zawiesiną w ogólnej ilości tego pierwiastka w roztworze wodnym zmieniał się od 0,2% do ponad 42%. Udział ten, za wyjątkiem stanowisk 4 i 5, zwykle nie przekraczał 10% ogólnego ładunku. Również w tym przypadku (Rys. 17) zaobserwować można wzrastającą rolę zawiesiny w transporcie kadmu na odcinku rzeki pomiędzy stanowiskami 1 i 4 (od 3% do 14% ładunku całkowitego) oraz istotny spadek ładunku ogólnego na stanowiskach 6 – 8.

Udział chromu związanego z zawiesiną w całkowitym ładunku tego pierwiastka zmieniał się od ok. 0,4% do ponad 40% na stanowisku 8, przy czym większe wartości notowano na stanowiskach 3, 4 i 5. Średni udział tego pierwiastka transportowany w zawiesinie (Rys. 18) zmieniał się od 2% na stanowisku 1, wzrastał do 15% na stanowisku 4, następnie notowano spadek do 9% na stanowisku 6 oraz ponowny wzrost udziału do ok. 14% na stanowisku 8 (tak wysoki średni udział chromu w zawiesinie na tym stanowisku spowodowany jest jednorazowym odnotowaniem wartości 40% ładunku całkowitego – po odrzuceniu tego wyniku średni udział chromu związanego z zawiesiną na tym stanowisku wynosiłby ok. 10%). Biorąc jednak pod uwagę bardzo niskie stężenia chromu rozpuszczonego obecnego w wodzie rzeki Kłodnicy, które w trakcie całego okresu badań wahały się w granicach poziomu oznaczalności lub nieznacznie go przekraczały, procentowy udział chromu w zawiesinie mógł być nieco wyższy. Warto w tym miejscu zwrócić uwagę, że obecnie możliwości analityczne nie zawsze pozwalają na precyzyjne oznaczenie stężenia tego pierwiastka w wodzie i to zarówno wykorzystując tradycyjną metodę F-AAS jak i ICP-MS.

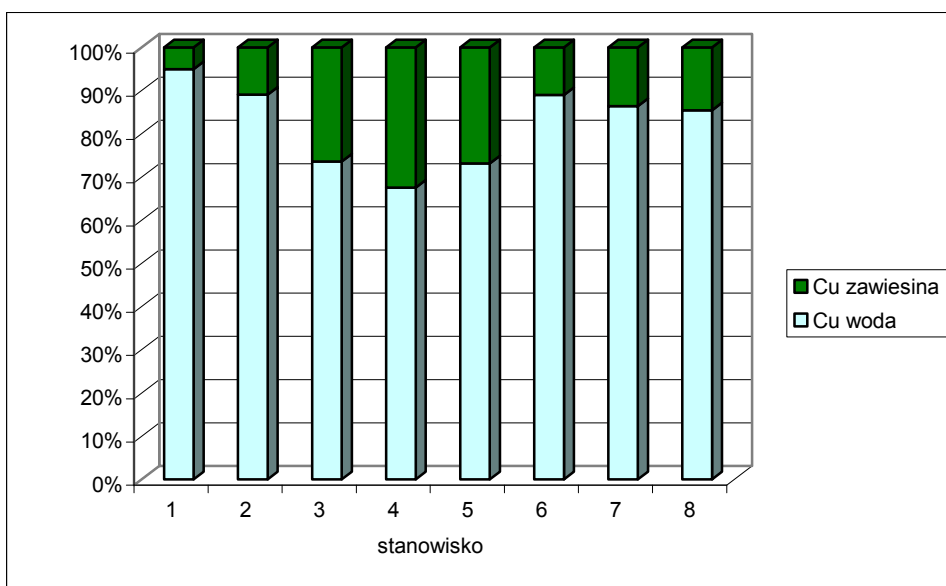


Rys. 17. Udział procentowy kadmu w wodzie i zawiesinie



Rys. 18. Udział procentowy chromu w wodzie i zawieszynie

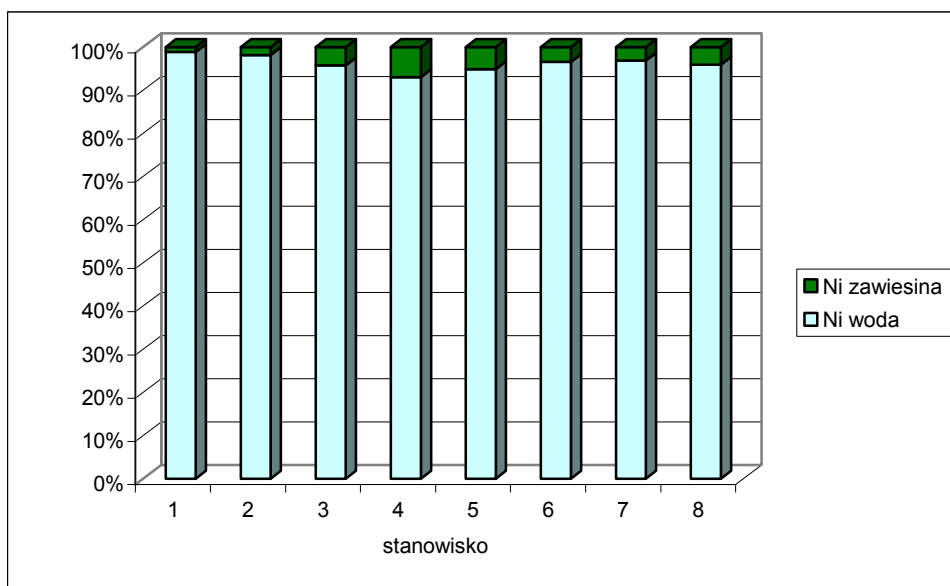
Udział miedzi w zawieszynie zmieniał się od 0,2% zanotowanym na stanowisku 7, do 53% na stanowisku 5. Najwyższy udział miedzi związanej z zawieszyną obserwowany był na stanowiskach 3 – 5. Również w tym przypadku zaobserwować można stopniowy wzrost wartości średnich udziału miedzi związanej z zawieszyną począwszy od stanowiska 1 do 4. Następnie widać nieznaczny spadek na stanowisku 5, zauważalny spadek na stanowisku 6 oraz ponowny, aczkolwiek nieznaczny wzrost z biegiem rzeki, do ujścia do zbiornika Dzierżno Duże (Rys. 19).



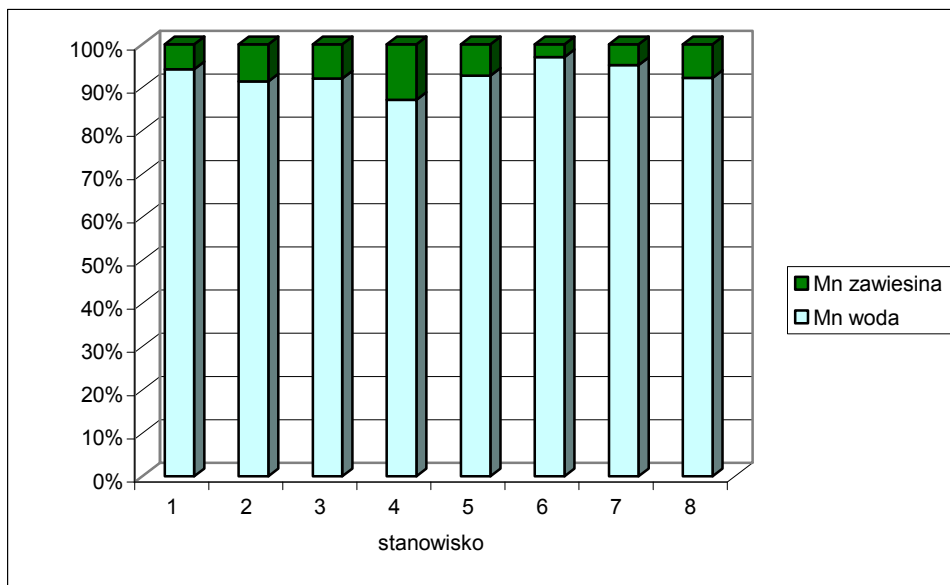
Rys. 19. Udział procentowy miedzi w wodzie i zawieszynie

Rola zawiesiny jako elementu transportującego nikiel jest niewielka. W trakcie prowadzenia badań odnotowano, że najniższy udział niklu związanego z zawiesiną osiągnął niespełna 0,2%, natomiast wartość najwyższa to 20% ładunku całkowitego (patrz: Załączniki). Średni udział procentowy niklu związanego z zawiesiną (Rys. 20) zmieniał się od ok. 1% do prawie 7% i podobnie jak w przypadku pozostałych metali wzrastał na odcinku, na którym zlokalizowano stanowiska od 1 do 4, na stanowisku 6 notowano wartości najniższe, po czym ponownie następował wzrost – na stanowisku 8 średni udział niklu związanego z zawiesiną wynosił 4%.

Pomimo wysokich stężeń manganu jakie oznaczano w zawieszynie również ten pierwiastek w przeważającej części transportowany jest w formach rozpuszczalnych. Wynika to przede wszystkim z wysokich stężeń manganu w wodzie. Najniższy odnotowany udział procentowy w zawieszynie wynosił niespełna 0,1%, a najwyższy 40%. Natomiast wartości średnie dla poszczególnych zmieniały się od ok. 6% na stanowisku 1 do prawie 13% na stanowisku 4. Z biegiem rzeki notowano następnie spadek udziału manganu związanego z zawiesziną do 3% na stanowisku 6 oraz ponowny wzrost do prawie 8% na stanowisku 8 (Rys. 21).

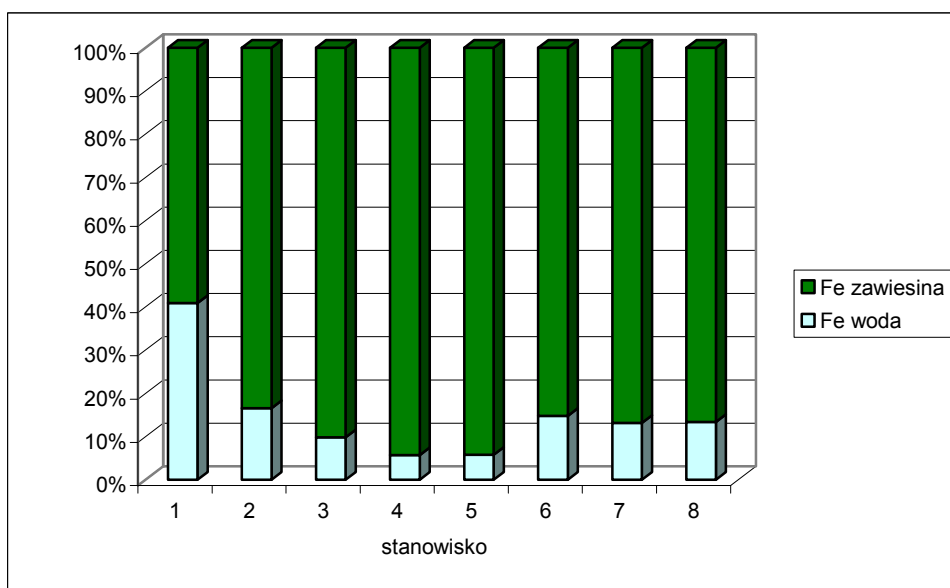


Rys. 20. Udział procentowy niklu w wodzie i zawieszynie



Rys. 21. Udział procentowy manganu w wodzie i zawieszynie

Żelazo w przeważającej części transportowane jest jako formy nierozpuszczalne wchodzące w skład zawiesiny ogólnej. Najniższy odnotowany udział procentowy w zawieszynie wynosił ok. 21% na stanowisku 1, a najwyższy – ponad 99% – na stanowisku 4. Obserwowana tendencja zmian udziału procentowego żelaza w zawieszynie była taka sama jak dla innych metali objętych badaniami. Najniższy średni udział procentowy obserwowano na stanowisku 1, najwyższy – dochodzący do 95% ładunku całkowitego – na stanowiskach 4 i 5, dalej spadek udziału procentowego do 85% na stanowisku 6, następnie ustabilizowanie się udziału procentowego na poziomie ok. 86,5% na stanowiskach 7 i 8 (Rys. 22).



Rys. 22. Udział procentowy żelaza w wodzie i zawieszynie



## 6. Dyskusja Wyników

Wybrane parametry statystyczne zmienności stężeń metali ciężkich w wodzie i zawiesinie rzeki Kłodnicy przedstawiono w Tabeli 44 i Tabeli 45. W obrębie poszczególnych stanowisk stężenie metali ciężkich zarówno w wodzie jak i w zawiesinie wykazywało bardzo dużą zmienność. Może to świadczyć o istotnym wpływie antropogenicznym na stan czystości rzeki. Z uwagi na niskie przepływy notowane w Kłodnicy nawet niewielkie, incydentalne zrzuty ścieków mogą bardzo negatywnie oddziaływać na stan zanieczyszczenia zlewni.

Tabela 44. Metale w wodzie [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ] – wybrane parametry statystyczne. Zmienność w obrębie stanowisk 1 – 8

Stanowisko	1	2	3	4	5	6	7	8
Zn								
średnia	0,097	0,103	0,099	0,091	0,116	0,070	0,068	0,046
mediana	0,080	0,090	0,085	0,070	0,050	0,060	0,060	0,040
SD	0,058	0,068	0,057	0,060	0,104	0,042	0,037	0,030
RSD	60%	66%	58%	66%	90%	61%	55%	65%
min	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,01
max	0,19	0,25	0,23	0,23	0,33	0,14	0,13	0,11
Pb								
średnia	0,018	0,032	0,031	0,038	0,033	0,052	0,044	0,038
mediana	0,020	0,030	0,035	0,040	0,035	0,060	0,040	0,040
SD	0,009	0,019	0,017	0,022	0,019	0,020	0,023	0,023
RSD	51%	58%	56%	58%	59%	38%	52%	60%
min	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
max	0,04	0,06	0,05	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07
Cd								
średnia	0,007	0,008	0,009	0,010	0,007	0,008	0,009	0,008
mediana	0,005	0,005	0,008	0,007	0,006	0,007	0,009	0,008
SD	0,006	0,008	0,007	0,008	0,005	0,006	0,005	0,004
RSD	88%	96%	77%	79%	77%	76%	56%	44%
min	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	0,002
max	0,018	0,023	0,021	0,025	0,018	0,019	0,017	0,014
Cr								
średnia	0,010	0,011	0,011	0,013	0,012	0,013	0,012	0,011
mediana	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
SD	0,000	0,003	0,003	0,007	0,006	0,005	0,004	0,003
RSD	0%	30%	29%	52%	53%	38%	36%	30%
min	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
max	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02

Tabela 44 (cd). Metale w wodzie [mg/dm<sup>3</sup>] – wybrane parametry statystyczne. Zmienność w obrębie stanowiska

Stanowisko	1	2	3	4	5	6	7	8
Cu								
średnia	0,014	0,016	0,014	0,014	0,017	0,011	0,018	0,016
mediana	0,010	0,010	0,010	0,010	0,015	0,010	0,020	0,010
SD	0,007	0,013	0,005	0,007	0,008	0,003	0,008	0,007
RSD	50%	86%	37%	50%	48%	30%	47%	47%
min	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
max	0,03	0,05	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03
Ni								
średnia	0,017	0,028	0,030	0,033	0,032	0,036	0,033	0,030
mediana	0,010	0,020	0,025	0,035	0,025	0,030	0,030	0,030
SD	0,011	0,025	0,019	0,018	0,025	0,020	0,018	0,020
RSD	62%	91%	63%	55%	78%	56%	54%	67%
min	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
max	0,04	0,09	0,07	0,06	0,09	0,08	0,06	0,07
Mn								
średnia	0,283	0,241	0,370	0,426	0,409	0,481	0,371	0,366
mediana	0,275	0,250	0,365	0,455	0,425	0,480	0,420	0,410
SD	0,101	0,061	0,097	0,080	0,076	0,083	0,141	0,142
RSD	36%	25%	26%	19%	19%	17%	38%	39%
min	0,14	0,11	0,22	0,29	0,28	0,38	0,05	0,03
max	0,45	0,32	0,57	0,54	0,53	0,61	0,53	0,55
Fe								
średnia	0,066	0,063	0,068	0,054	0,056	0,056	0,059	0,057
mediana	0,060	0,060	0,070	0,055	0,060	0,050	0,050	0,060
SD	0,027	0,026	0,023	0,021	0,029	0,019	0,027	0,034
RSD	40%	42%	35%	38%	52%	35%	45%	60%
min	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02
max	0,10	0,11	0,11	0,09	0,10	0,09	0,11	0,13

Tabela 45. Metale związane z zawiesiną [mg/kg] – wybrane parametry statystyczne.  
Zmienność w obrębie stanowiska

Stanowisko	1	2	3	4	5	6	7	8
Zn								
średnia	1913	2178	1883	1762	1164	160	643	673
mediana	1188	1910	1860	1800	1120	74	440	727
SD	2058	785	944	689	508	140	615	373
RSD	108%	36%	50%	39%	44%	88%	96%	55%
min	200	1180	266	345	469	3	68	121
max	6610	3580	3471	2597	2140	332	1930	1040
Pb								
średnia	170	189	144	113	92	36	97	73
mediana	101	144	134	106	85	26	65	68
SD	187	122	110	72	49	23	82	45
RSD	110%	64%	76%	64%	54%	64%	84%	62%
min	20	88	26	8	33	4	6	16
max	599	490	426	276	199	74	222	134
Cd								
średnia	14,1	31,3	27,2	17,7	10,8	1,9	4,7	3,8
mediana	5,9	28,8	23,9	17,9	10,3	2,1	4,2	3,9
SD	20,8	18,0	19,6	8,5	3,4	0,9	2,9	1,7
RSD	148%	57%	72%	48%	32%	47%	61%	44%
min	0,2	12	3,7	2,3	7	0,5	2,0	1,8
max	67,1	69,5	72,9	35,1	16,4	2,9	10,2	6,0
Cr								
średnia	45	42	39	39	28	17	29	35
mediana	38	35	40	40	25	16	34	30
SD	37	21	19	17	13	16	20	29
RSD	82%	50%	49%	43%	46%	93%	67%	85%
min	7	20	9	10	14	2	4	6
max	112	72	65	60	46	47	56	96
Cu								
średnia	132	121	177	122	106	21	44	54
mediana	115	113	163	127	99	20	26	53
SD	100	56	100	43	40	17	42	36
RSD	76%	46%	57%	35%	37%	82%	94%	67%
min	11	36	27	26	53	1	1	9
max	270	222	397	172	173	51	113	122
Ni								
średnia	35	32	32	36	23	11	14	18
mediana	38	28	31	35	22	9	15	16
SD	24	16	14	19	7	5	8	13
RSD	69%	51%	43%	53%	29%	50%	57%	71%
min	7	13	8	6	13	3	6	2
max	74	62	50	67	33	21	29	42

Tabela 45 (cd.). Metale związane z zawiesiną [mg/kg] – wybrane parametry statystyczne. Zmienność w obrębie stanowiska

Stanowisko	1	2	3	4	5	6	7	8
Mn								
średnia	3216	2029	1259	1194	738	213	303	209
mediana	1739	1760	1082	845	765	116	99	145
SD	3556	1637	1040	1168	445	228	442	214
RSD	111%	81%	83%	98%	60%	107%	146%	102%
min	87	320	113	213	240	13	17	21
max	9596	4965	3059	4291	1460	639	1358	642
Fe								
średnia	31354	29933	29666	24309	20201	8932	11550	10374
mediana	31030	31670	32680	26505	19395	8190	6810	10270
SD	26182	12066	14653	10179	9281	6792	10346	4857
RSD	84%	40%	49%	42%	46%	76%	90%	47%
min	2420	11200	5320	5280	9000	720	1510	2060
max	63350	47810	54120	34330	33100	19430	27450	16470

Równie wysoką zmienność zawartości metali w zawieszynie obserwowano dla całego 40-to kilometrowego odcinka Kłodnicy objętego badaniami (Tabela 46).

Tabela 46. Stężenie metali w zawieszynie [mg/kg] – wybrane parametry statystyczne

pierwiastek	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
średnia	1318	115	14,4	34	99	25	1155	21090
mediana	1120	91,5	9,5	30	96	21	520	16290
SD	1125	105	15,6	23	77	17	1726	15370
RSD	85%	92%	108%	67%	77%	66%	149%	73%
MIN	3	4	0,2	2	1	2	13	720
MAX	6610	599	72,9	112	397	74	9596	63350

W Tabeli 47 przedstawiono wybrane parametry statystyczne zmienności udziału procentowego metali związanych z zawiesiną. Najniższy współczynnik zmienności procentowego udziału pierwiastka w całkowitym jego ładunku niesionym z biegiem rzeki notowano dla żelaza. Można to tłumaczyć tym, że związki żelaza stanowią naturalny składnik zawiesin, nie podlegający tak silnym wpływom antropogenicznym. Natomiast współczynniki zmienności dla pozostałych pierwiastków w obrębie poszczególnych stanowisk wynosiły kilkadziesiąt %, w wielu przypadkach przekraczając wartość 100%. Zauważyć również można, że najwyższą zmienność udziału procentowego metali związanych z zawiesiną wykazywały próbki pobrane na stanowisku 6.

Tabela 47. Udział metali w zawiesinie rzeki Kłodnicy– wybrane parametry statystyczne

Stanowisko	średnia	mediana	SD	RSD	średnia	mediana	SD	RSD
	Zn				Pb			
1	0,121	0,131	0,120	99,1%	0,052	0,054	0,049	94,1%
2	0,248	0,245	0,110	44,5%	0,077	0,082	0,036	47,5%
3	0,361	0,368	0,144	40,0%	0,146	0,158	0,099	67,4%
4	0,513	0,504	0,156	30,4%	0,156	0,165	0,093	59,9%
5	0,405	0,400	0,141	34,9%	0,153	0,156	0,077	50,0%
6	0,170	0,189	0,191	112,2%	0,065	0,072	0,080	122,8%
7	0,349	0,382	0,208	59,6%	0,138	0,153	0,098	71,1%
8	0,401	0,335	0,240	59,8%	0,126	0,126	0,102	80,8%
Kłodnica (1 do 8)	<b>0,319</b>	<b>0,305</b>			<b>0,115</b>	<b>0,095</b>		
Cd				Cr				
1	0,031	0,034	0,051	166,6%	0,023	0,023	0,019	85,4%
2	0,096	0,104	0,104	107,7%	0,046	0,046	0,027	58,6%
3	0,123	0,132	0,114	92,1%	0,102	0,104	0,077	75,0%
4	0,139	0,149	0,121	87,0%	0,148	0,146	0,078	53,0%
5	0,115	0,123	0,075	65,0%	0,119	0,116	0,051	43,2%
6	0,026	0,028	0,030	112,4%	0,089	0,098	0,070	78,1%
7	0,041	0,043	0,027	65,8%	0,120	0,127	0,064	53,4%
8	0,036	0,025	0,037	103,3%	0,142	0,109	0,131	92,5%
Kłodnica (1 do 8)	<b>0,078</b>	<b>0,044</b>			<b>0,099</b>	<b>0,080</b>		
Cu				Ni				
1	0,051	0,049	0,043	84,1%	0,012	0,012	0,009	76,2%
2	0,109	0,116	0,065	59,0%	0,019	0,020	0,010	51,8%
3	0,264	0,263	0,138	52,3%	0,043	0,045	0,043	100,5%
4	0,325	0,335	0,130	39,9%	0,070	0,070	0,054	77,4%
5	0,269	0,281	0,110	41,1%	0,051	0,054	0,030	58,4%
6	0,110	0,122	0,076	69,2%	0,034	0,037	0,041	119,0%
7	0,136	0,151	0,115	84,6%	0,031	0,034	0,015	49,0%
8	0,146	0,126	0,086	59,1%	0,041	0,037	0,026	63,6%
Kłodnica (1 do 8)	<b>0,181</b>	<b>0,148</b>			<b>0,038</b>	<b>0,031</b>		
Mn				Fe				
1	0,058	0,053		0,076	131,7%	0,591		0,588
2	0,086	0,072		0,076	88,8%	0,835		0,823
3	0,079	0,069		0,049	62,0%	0,901		0,900
4	0,129	0,115		0,120	93,1%	0,943		0,940
5	0,072	0,073		0,040	54,9%	0,943		0,945
6	0,030	0,032		0,040	134,2%	0,852		0,899
7	0,048	0,052		0,064	133,3%	0,868		0,904
8	0,078	0,068		0,135	172,9%	0,866		0,854
Kłodnica (1 do 8)	<b>0,073</b>	<b>0,058</b>			<b>0,850</b>	<b>0,918</b>		

Przedstawione w niniejszej rozprawie wyniki badań dowodzą, że w warunkach silnej antropopresji jakiej poddana jest rzeka Kłodnica, zawiesina stanowi istotny element transportu żelaza – średnio 85% ładunku całkowitego i cynku – średnio 32% ładunku

całkowitego. Udział miedzi związanej z zawiesiną stanowił średnio 18% ładunku całkowitego, natomiast ołowiu ok. 11,5% ładunku całkowitego. W przypadku innych metali średni udział procentowy transportowany z zawiesiną nie przekraczał 10% ładunku całkowitego. Wyniki badań wskazują również, że istotną rolę w wiązaniu metali w zawieszynie odgrywa zawartość materii organicznej oraz zawartość żelaza.

Wyniki badań pozwalają również stwierdzić, że stężenia metali ciężkich w zawieszynie są zdecydowanie wyższe w obrębie i poniżej aglomeracji przemysłowych oraz dopływów, które odprowadzają wody z tychże terenów. W związku z tym można przyjąć, że wyższe stężenia metali ciężkich w zawieszynie mają antropogeniczne pochodzenie.

W Tabeli 48 Przedstawiono zakres zmian stężeń metali w zawieszynie rzeki Odry oraz jej dopływów zanotowany w latach 1997 – 2000 [1]. Porównując niniejsze dane z Tabelą 46 można wyciągnąć wniosek, że zawiesina pobrana w Kłodnicy zanieczyszczona jest metalami ciężkimi w mniejszym stopniu w porównaniu z Odrą oraz jej innymi dopływami. Spowodowane może to być różną zawartością w zawieszynie składników pochodzenia organicznego, które jak wykazano wcześniej, odgrywają główną rolę w transporcie metali ciężkich w zawieszynie, oraz inną charakterystyką antropogenicznego obciążenia zlewni rzek.

Tabela 48. Zakres zmian stężeń metali w zawieszynie rzeki Odry i dopływów [1]

Pierwiastek	Odra	Dopływy
Zn	351 – 31369	169 – 11497
Pb	24,4 – 401,1	13,3 – 742,4
Cd	1,75 – 39,82	0,25 – 119,77
Cr	42,4 – 351,4	24,4 – 1613,3
Cu	6,2 – 492,9	7,4 – 2462,5
Ni	22,1 – 1286,8	10,6 – 3317,2
Mn	1152 – 11010	1064 – 22107
Fe	23881 – 121316	22705 - 385072

Analiza zmian ilości metali ciężkich w osadach jest nieefektywna ze względu na bardzo nieznaczne zmiany w okresach pomiarowych i może być stosowana do oceny zanieczyszczenia w okresach powyżej 10 lat [1]. Stwierdzenie to w szczególności dotyczy rzek dużych (Odra, Wisła). Jednakże w niewielkich rzekach, które charakteryzują się dużą zmiennością przepływów, a co za tym idzie ogólną niestabilnością koryta, zmiany zawartości metali ciężkich w osadach dennych mogą być bardzo duże nawet w krótkich okresach czasu. Badania przeprowadzone dla rzeki Kłodnicy wykazały bardzo wysoką zmienność zawartości

metali ciężkich w osadach obserwowaną dla kolejnych serii pomiarowych. Wzrost prędkości przepływu wody pociąga za sobą transport w niższe partie rzeki zanieczyszczeń skumulowanych w osadach dennych, co stanowi wtórne zanieczyszczenie koryta i terenów bezpośrednio do niej przyległych.

Tym bardziej istotne wydaje się objęcie badaniami zawiesiny rzecznej pod kątem transportu metali ciężkich, gdyż w tak zmiennych warunkach hydraulicznych metale ciężkie transportowane w formie związanej z zawiesiną wykazują znaczące zmiany i to zarówno jeśli chodzi o ich ilość w osadach dennych, związaną z zawiesiną jak i ładunki niesione z biegiem rzeki.

W porównaniu z osadami dennymi zawartość metali ciężkich w zawieszynie jest kilkukrotnie wyższa. Porównanie zawartości metali ciężkich w osadach dennych Kłodnicy z wartościami progowymi Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. (Tabela 4, str. 33) nie wskazuje na zanieczyszczenie tej rzeki nadmierną koncentracją metali ciężkich. Jednakże porównując zawartość metali w zawieszynie z wartościami progowymi tegoż rozporządzenia zauważyć można, że w początkowym biegu rzeki (stanowiska 1 – 5) stężenia cynku i kadmu oraz miedzi, przekraczają wartości progowe zanieczyszczenia (Tabela 48). W przypadku kadmu wartość progowa w zawieszynie przekroczona jest nawet 4-krotnie, dla cynku 2-krotnie, natomiast dla zawartości miedzi w zawieszynie przekroczenie wartości progowej odnotowano tylko na stanowisku 3.

Uwzględniając natomiast kryteria podane w klasyfikacji LAWA (Tabela 5, str. 35) można zaobserwować, że zawartość kadmu w zawieszynie pobranej w obrębie pierwszych pięciu stanowisk pomiarowych (Tabela 49 – klasyfikacja LAWA przedstawiona kolorami) pozwala ją zaklasyfikować jako „bardzo silnie zanieczyszczoną”, a zawartość cynku w zawieszynie z pierwszych czterech stanowisk pomiarowych wskazuje na „silnie zanieczyszczoną”. Obserwuje się również umiarkowany stopień zanieczyszczenia zawiesiny ołowiem i miedzią. Dopuszczalny poziom zanieczyszczenia zawiesiny nie jest przekroczony jedynie w przypadku chromu i niklu. Dopuszczalny w klasyfikacji LAWA poziom zanieczyszczenia osadów dennych obserwowany jest w przypadku kadmu (cały odcinek rzeki objęty badaniami) i cynku (stanowisko 2).

Tabela 49. Metale ciężkie w zawieszynie i osadach dennych podział na klasy czystości wg klasyfikacji LAWA [52] – wartości średnie

Stanowisko	Zn [mg/kg s.m.]		Pb [mg/kg s.m.]	
	Zawiesina	Osad	Zawiesina	Osad
1	1913	249	170	27
2	2178	607	189	12
3	1883	179	144	10
4	1762	365	113	23
5	1164	192	92	11
6	160	324	36	36
7	643	270	97	37
8	673	298	73	48
	Cd [mg/kg s.m.]		Cr [mg/kg s.m.]	
	Zawiesina	Osad	Zawiesina	Osad
1	14,1	2,2	45	12
2	31,3	5,2	42	5
3	27,2	2,4	39	2
4	17,7	4,8	39	13
5	10,8	3,3	28	4
6	1,9	2,8	17	19
7	4,7	2,9	29	24
8	3,8	3,0	35	18
	Cu [mg/kg s.m.]		Ni [mg/kg s.m.]	
	Zawiesina	Osad	Zawiesina	Osad
1	132	22	35	8
2	121	14	32	12
3	177	9	32	4
4	122	35	36	14
5	106	11	23	7
6	21	22	11	16
7	44	38	14	10
8	54	29	18	13

Wysoka zawartość metali ciężkich w zawieszynie, tym wyższa im więcej materii organicznej i związków żelaza, pozwala stwierdzić, że zawiesina pochodzenia organicznego odgrywa istotną rolę w procesach transportu metali ciężkich w obrębie koryta rzeki. Równocześnie nie obserwuje się żadnych korelacji pomiędzy zawartością metali w osadach i zawieszynie. Potwierdza to przypuszczenie, że lepszym źródłem informacji na temat aktualnego stanu zanieczyszczenia rzeki metalami ciężkimi jest ich zawartość w zawieszynie.



## **6.1. Zmiany ładunków zawiesiny z biegiem rzeki**

Z uwagi na rodzaj zawiesiny rzekę Kłodnicę podzielić można na dwa charakterystyczne odcinki. Pierwszy – od źródeł to ujścia rzeki Czarniawki – charakteryzujący się zawiesiną typową dla wód płynących, do których odprowadzane są ścieki bytowo-gospodarcze i przemysłowe. Zawiesina na tym odcinku często zawiera bardzo dużo materii organicznej (pochodzącej ze ścieków komunalnych). Natomiast w okresach podwyższonego przepływu (wiosenne roztopy, intensywne opady deszczu) przeważającym składnikiem zawiesiny są związki mineralne unoszone z dna rzeki lub wprowadzone ze spływami powierzchniowymi i dopływami. Wysokie współczynniki determinacji wskazują, że zawartość metali ciężkich w zawiesinie jest na tym odcinku w wyraźnej korelacji z zawartością żelaza i materii organicznej.

Natomiast odcinek rzeki poniżej ujścia Czarniawki charakteryzuje się zawiesiną, w skład której wchodzi przede wszystkim pył węglowy, oznaczany jako materia organiczna, która w temperaturze 500<sup>o</sup>C ulega spaleni. Zawiesina ta zawiera znacznie mniejsze ilości metali ciężkich. Obserwuje się natomiast w) obrębie stanowiska 6 wzrost zawartości żelaza w osadach dennych (patrz: Tabela 37, str. 67).

Znajomość składu zawiesin i zawartości w nich metali ciężkich nie daje pełnego obrazu roli zawiesiny jako czynnika transportu metali ciężkich. Dopiero ładunki metali niesione z zawiesiną oraz ich zmienność czasowo-przestrzenna pozwalają zauważyć jak istotnym z punktu widzenia zanieczyszczenia środowiska może być transport metali ciężkich w formie nierozpuszczalnej, związanej z zawiesiną. Przy założeniu stałej prędkości przepływu wody rzecznej ładunek metali niesiony z zawiesiną powinien wzrastać proporcjonalnie do wzrostu przepływu rzeki. Jednak w każdej rzece, nawet najbardziej przez człowieka przekształconej i uregulowanej, są odcinki gdzie obserwujemy mniejsze prędkości przepływu wody, mniejszy spadek terenu czy chociażby różną szerokość i głębokość koryta rzeczno. Wyznaczając ładunki metali ciężkich transportowane z zawiesiną na dwóch sąsiednich stanowiskach pomiarowych można niejednokrotnie zaobserwować znaczące zmniejszenie ładunków metali zawartych w zawiesinie, nawet pomimo znacznie wyższych ładunków zawiesiny ogólnej na stanowisku niższym. W konsekwencji obserwacje takie wskazują na odcinki rzeki, w których osady denne zanieczyszczone są w znacznie większym stopniu.

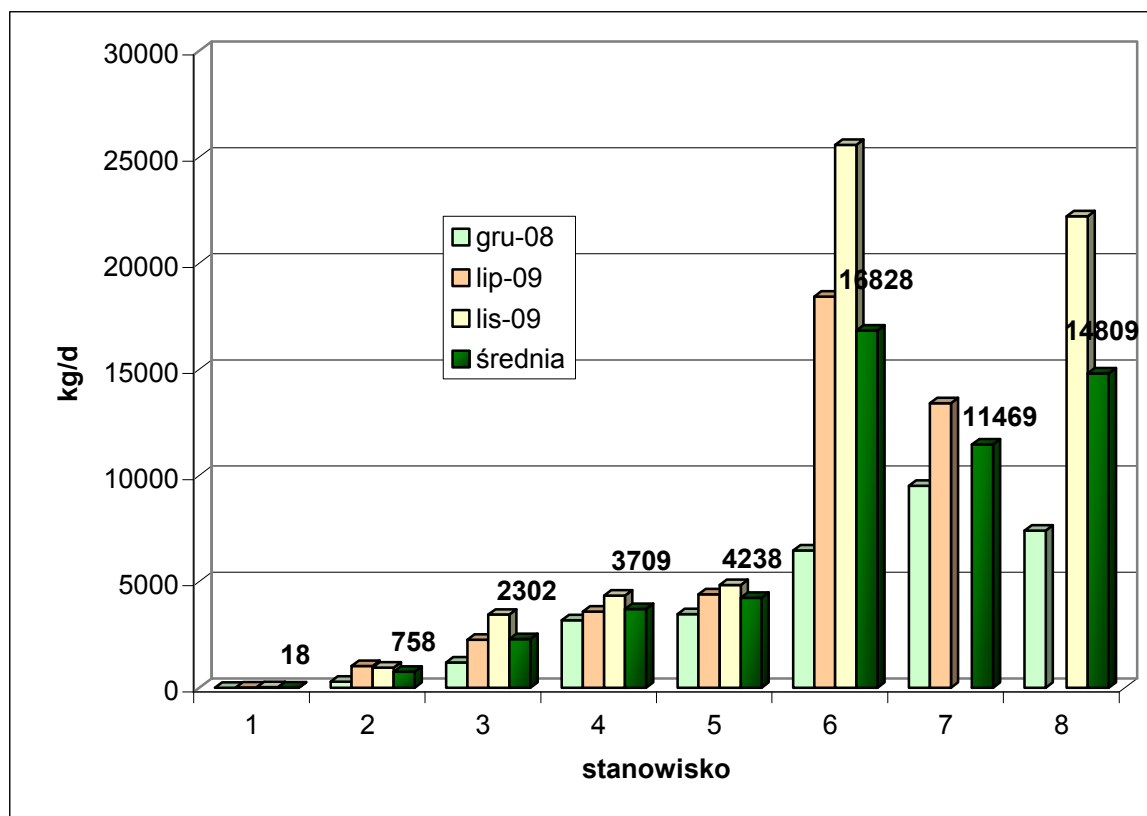
Badania prowadzone w latach 1999 oraz 2003 – 2004 [42,44] zwróciły uwagę na problem jaki stanowi transport metali ciężkich związanych z zawiesiną. Obliczenia wykonane dla Kłodnicy w przekroju Gliwice-Łabędy wskazywały na następujące ładunki metali

ciężkich wnoszonych z zawiesiną do zbiornika Dzierżno Duże: cynk – ok. 5 ton/rok, ołów – ponad 500 kg/rok, kadm – prawie 40 kg/rok itd. Obecnie można mówić o obniżeniu rocznych ładunków metali ciężkich wprowadzanych do tego zbiornika. Jednakże jest to prawdopodobnie wynikiem mniejszego przepływu rzeki Kłodnicy, w porównaniu z przyjętym przez Kosteckiego i współautorów średnim przepływem z wielolecia na poziomie  $5,86 \text{ m}^3/\text{s}$ . W okresie objętym niniejszymi badaniami wyznaczona wartość średnia przepływu dla przekroju Gliwice-Łabędy wynosiła  $4,81 \text{ m}^3/\text{s}$  (patrz: Rys. 3, str.49).

Region aglomeracji katowickiej przecinany jest gęstą siecią dróg, tak więc dojazd do każdego odcinka rzeki jest prawie zawsze możliwy. Są jednak takie zlewnie, na których sieć dróg jest bardzo uboga, a wpływ antropogeniczny na stan czystości rzeki bardzo silny. Analizując zmiany z biegiem rzeki ładunków zawiesiny oraz związanych z nią metali ciężkich, można wyodrębnić odcinki rzek charakteryzujące się silniejszym zanieczyszczeniem osadów dennych bez konieczności ich pobierania, analizując ładunki metali w zawieszynie transportowane z biegiem rzeki, pobierając próbki w miejscach z dogodnym dojazdem.

Ładunki metali ciężkich wprowadzane do rzeki Kłodnicy wraz z dopływami – np. cynk w przyujściowym odcinku Bytomki – ponad 7 ton/rok, cynk w przyujściowym odcinku Czarniawki – prawie 9 ton/rok [44] były wyższe, aniżeli te wprowadzane do zbiornika Dzierżno Duże. Może to wskazywać, że nie tylko zbiornik zaporowy jest osadnikiem kumulującym metale ciężkie, ale również koryto rzeki Kłodnicy na niektórych odcinkach może taki osadnik stanowić. W związku z tym podjęto próbę wyznaczenia odcinków rzeki, w których obserwuje się podwyższone koncentracje metali w osadach dennych.

Zmiany dobowych ładunków zawiesiny ogólnej oznaczonej w Kłodnicy przedstawiono na rys. 23. Na stanowisku 1 wynosił on ok. 18 kg/d, dochodząc do 4238 kg/d na stanowisku 5. Następnie obserwowano wzrost ładunku dobowego zawiesin do 16828 kg/d na stanowisku 6, dalej, na stanowisku 7, spadek do 11469 kg/d oraz ponowny wzrost do 14809 na stanowisku 8. zwraca uwagę 4-krotny wzrost ładunku zawiesiny pomiędzy stanowiskami 5 i 6, który spowodowany jest dopływem ścieków zawierających podwyższone stężenia zawiesiny. Spadek ładunku pomiędzy stanowiskami 6 i 7 można tłumaczyć właściwościami zawiesiny wprowadzanej powyżej stanowiska 6, która posiada wysoki ciężar właściwy, ułatwiający szybką sedymentację. Przeprowadzone w roku 2004 badania wykazały, że w czasie 5 min. sedymentuje ponad 99% cząstek zawiesiny pobranej na stanowisku 6 [44].



Rys. 23. Zmiany ładunku zawiesziny ogólnej z biegiem Kłodnicy

## 6.2. Zmiany ładunków metali związanych z zawiesziną

Możliwość wskazania odcinków rzeki, na których obserwowana jest sedymentacja zawiesziny zawierającej duże ilości metali ciężkich jest niezwykle istotna w procesach rewitalizacji i renaturyzacji powierzchniowych wód płynących. Niniejsze badania pozwoliły na wyznaczenie odcinków Kłodnicy, w których zawartość metali ciężkich w osadach stwarza realne zagrożenie dla całego ekosystemu wodnego.

Biorąc pod uwagę jedynie ładunek zawieszin takim potencjalnym miejscem sedymentacji zawiesziny jest odcinek rzeki zlokalizowany pomiędzy stanowiskami 6 i 7. (rys. 23). Uwzględniając jednak w obliczeniach zmiany ładunków metali transportowanych z zawiesziną (Rys. 24 – 31) nie zawsze wzrost ładunku dobowego zawiesziny pociąga za sobą wzrost ładunku dobowego metali transportowanych w formie związanej z zawiesziną. Można wykazać, że na stanowiskach 1 – 5 ładunek metali związanych z zawiesziną pozostaje w korelacji z ładunkiem zawiesziny ogólnej (Tabela 50). Przyjmując, że ładunek metali zależy od ładunku zawiesziny można obliczyć, że na stanowisku 6 powinien on być ok. 4-krotnie wyższy niż na stanowisku 5 (ładunki dobowe zawiesziny wynoszą odpowiednio 4238 kg/d na stanowisku 5 oraz 16828 kg/d na stanowisku 6).

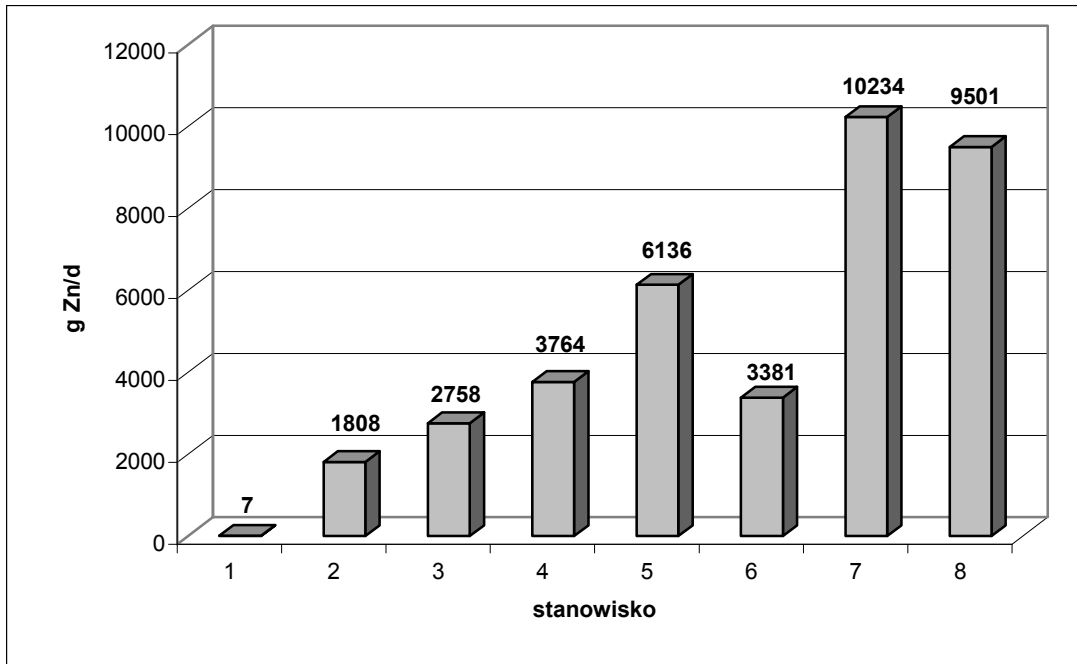
Tabela 50. Równania liniowe oraz współczynniki determinacji dla zależności: ładunek dobowy metalu – ładunek dobowy zawiesiny (stanowiska 1 – 5)

Zależność	Równanie liniowe	wsp. determinacji R <sup>2</sup>
ładunek Zn [g/d] – ładunek zawiesiny [kg/d]	1,1875x+276,15	0,9004
ładunek Pb – ładunek zawiesiny	0,0882x+26,289	0,8824
ładunek Cd [g/d] – ładunek zawiesiny [kg/d]	0,0096x+7,1276	0,8572
ładunek Cr [g/d] – ładunek zawiesiny [kg/d]	42x-43,62	0,9825
ładunek Cu [g/d] – ładunek zawiesiny [kg/d]	0,1172x+3,2398	0,9343
ładunek Ni [g/d] – ładunek zawiesiny [kg/d]	0,0263x-0,8208	0,9425
ładunek Mn [g/d] – ładunek zawiesiny [kg/d]	0,7827x+22,093	0,972
ładunek Fe [kg/d] – ładunek zawiesiny [kg/d]	0,0204x+1,74	0,9501

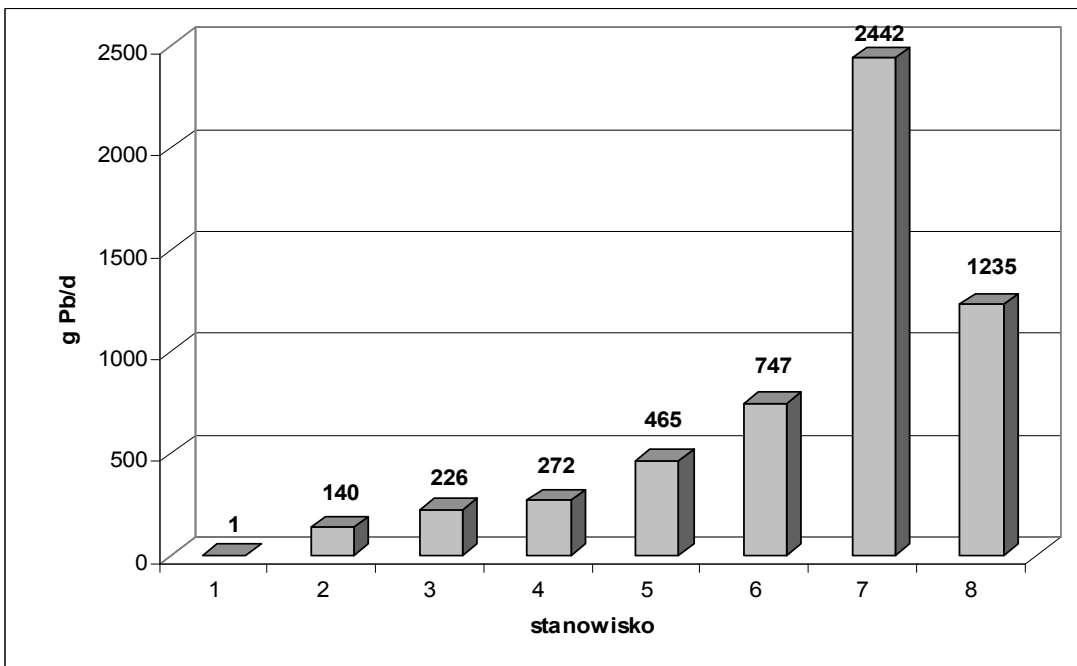
Wyniki badań pozwalają zauważyć (Rys. 24 – 31), że ładunek dobowy cynku, kadmu, miedzi i manganu transportowanych w zawiesinie jest niższy na stanowisku 6 aniżeli na stanowisku 5. Dla cynku (Rys. 24) ładunek dobowy związany z zawiesiną zmniejszył się z 6136 g/d do ok. 3381 kg/d. Ładunek dobowy kadmu (Rys. 26) zmniejszył się z ok. 51 g/d do ok. 21 g/d. Zanotowano również spadki dobowych ładunków miedzi (Rys. 28) i manganu (Rys. 30). Dobowe ładunki ołowiu, chromu, niklu i żelaza były wyższe na stanowisku 6 niż na stanowisku 5, jednakże wbrew przypuszczeniom uwzględniającym zmianę ładunku zawiesiny, dobowe ładunki tych metali niesione z zawiesiną były znacznie niższe od wartości przewidywanych.

Można w związku z tym przypuszczać, że na odcinku rzeki pomiędzy stanowiskami 5 i 6 sedymentuje większość zawiesiny obserwowana na stanowisku 5, a co za tym idzie notuje się znacznie wyższe zawartości metali ciężkich w osadach dennych.

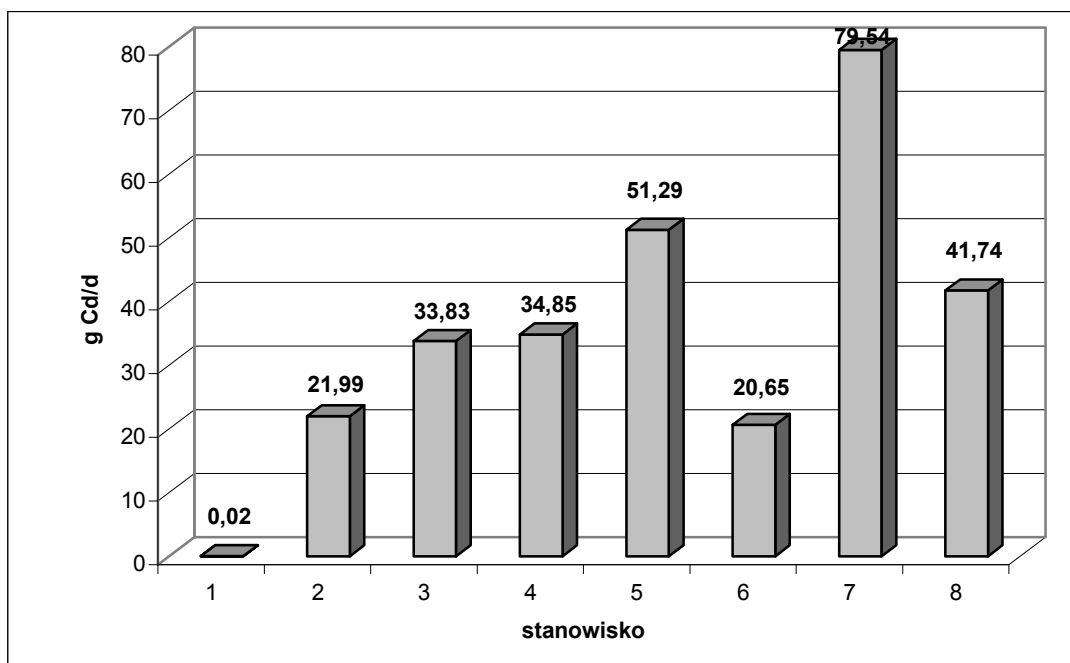
Skomentowania wymaga również istotny wzrost ładunku metali ciężkich jaki odnotowano pomiędzy stanowiskami 6 i 7. przyczyną tego jest przede wszystkim dopływ zawiesiny wraz z wodami rzeki Bytomki. Wyjaśnieniem mogą być wyniki badań z lat 2003 – 2004. Autorzy pracy podają, że wprowadzany do Kłodnicy ładunek metali ciężkich jest wyższy aniżeli ten wyznaczony w Kłodnicy w przekroju Gliwice-Łabędy [44]. Ponadto zawiesina Bytomki charakteryzuje się dużym udziałem składników organicznych, które jak wykazano wcześniej odgrywają istotną rolę w wiązaniu metali ciężkich.



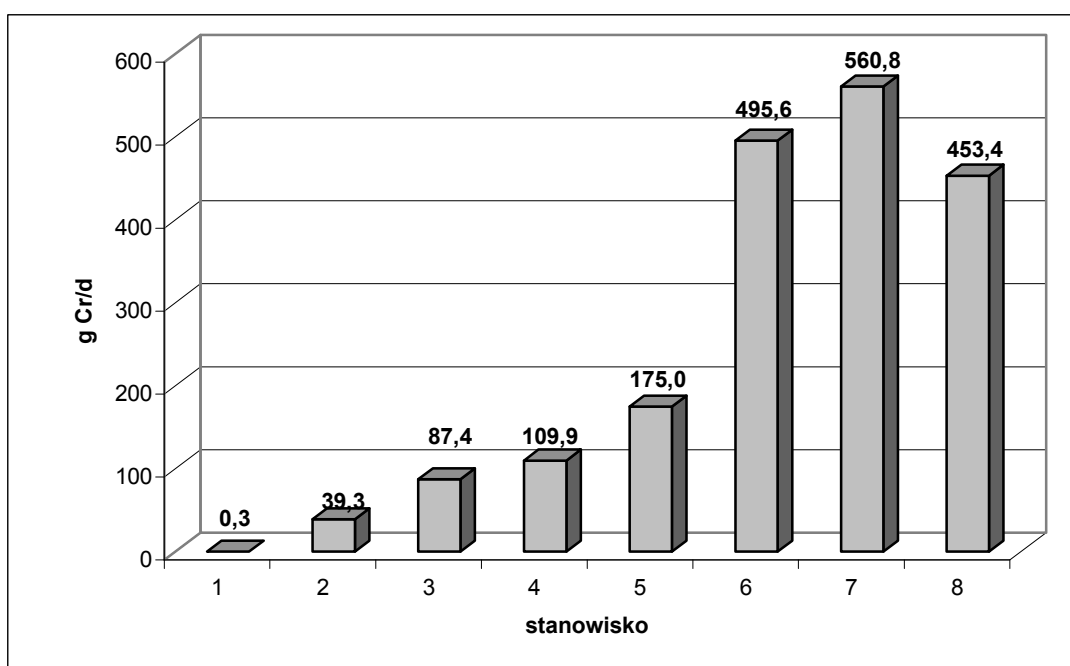
Rys. 24. Zmiany średniego ładunku dobowego cynku związane z zawiesziną



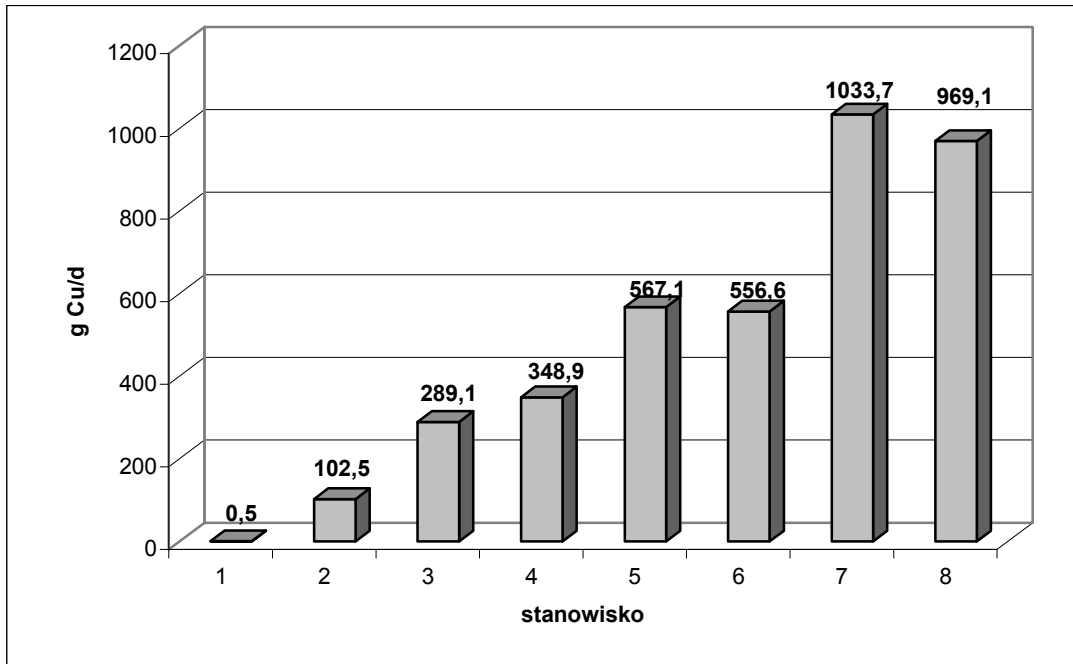
Rys. 25. Zmiany średniego ładunku dobowego ołowiu związane z zawiesziną



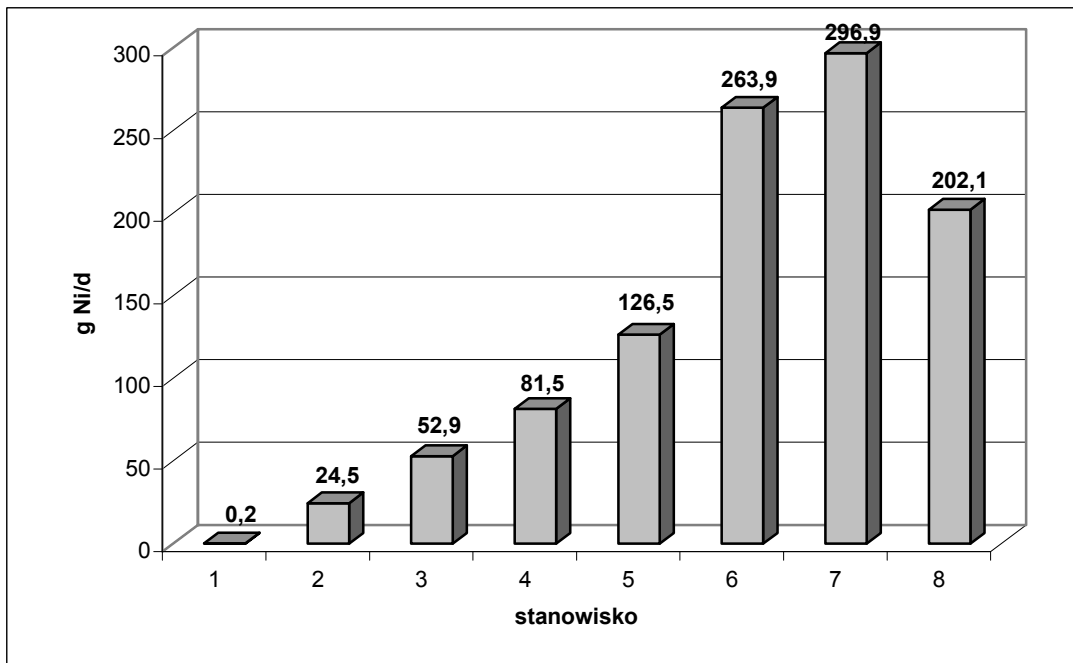
Rys. 26. Zmiany średniego ładunku dobowego kadmu związanego z zawiesiną



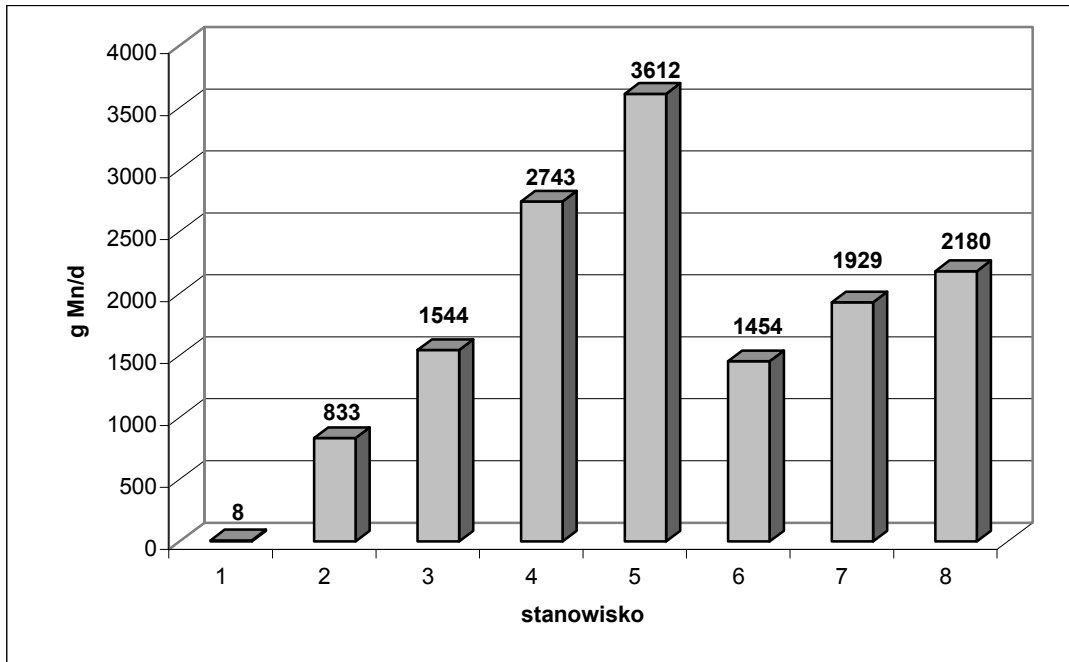
Rys. 27. Zmiany średniego ładunku dobowego chromu związanego z zawiesiną



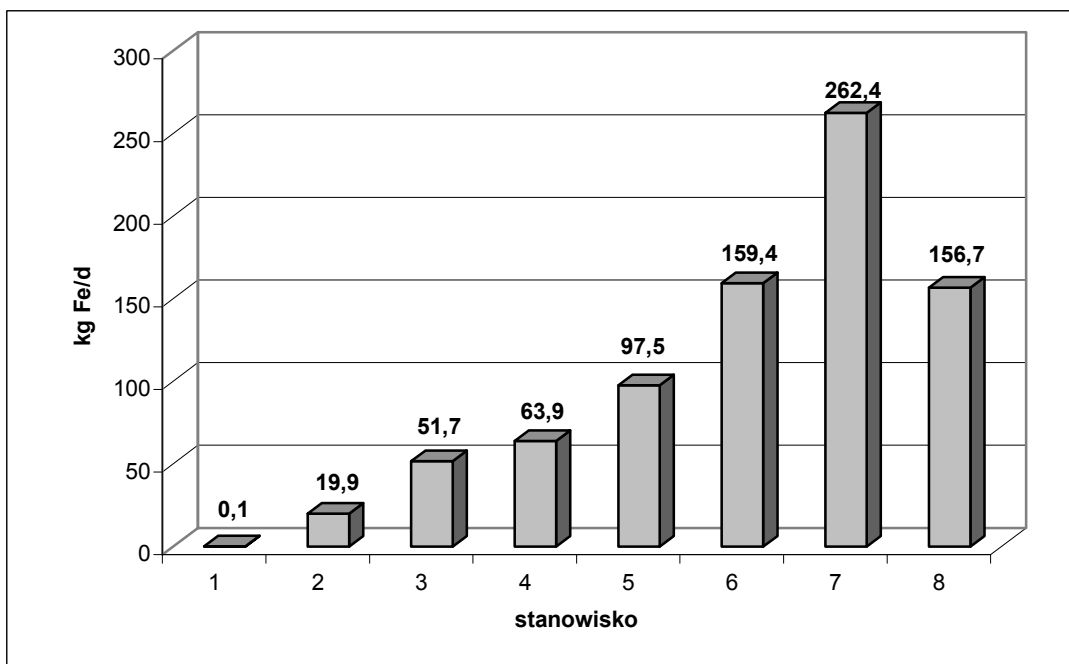
Rys. 28. Zmiany średniego ładunku dobowego miedzi związanego z zawiesiną



Rys. 29. Zmiany średniego ładunku dobowego niklu związanego z zawiesiną



Rys. 30. Zmiany średniego ładunku dobowego manganu związanego z zawiesiną



Rys. 31. Zmiany średniego ładunku dobowego żelaza związanego z zawiesiną

Powyższe rozważania pozwalają na wytypowanie odcinka rzeki, którego osady zawierają podwyższone stężenia metali ciężkich. Analizy zawartości metali ciężkich w osadach dennych Kłodnicy, pobranych pomiędzy stanowiskami 5 i 6 (Tabela 51), kilkadziesiąt metrów powyżej ujścia Potoku Bielszowickiego, w miejscowości Zabrze-



Makoszowy, potwierdzają, że w tym rejonie rzeki osady są znacznie bardziej zanieczyszczone metalami ciężkimi (por. Tabele 30 – 37 oraz Tabela 49).

Tabela 51. Zawartość metali ciężkich w osadach dennych rzeki Kłodnicy  
(stanowisko Zabrze – Makoszowy)

Pierwiastek	Zn	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Fe
Jednostka	mg/kg s.m.							
Zabrze - Makoszowy	1862	135	9,69	87	98	35	666	29915

Z uwagi na wysokie wartości współczynników determinacji zawartości metali ciężkich z zawartością w zawieszynie materii organicznej należałoby w przyszłości podjąć dalsze badania nad powyższym zagadnieniem. Ważne mogą okazać się możliwości praktycznego wykorzystania zawiesin pochodzenia organicznego do sorpcji zanieczyszczeń rozpuszczonych w wodzie oraz możliwość ich skutecznego usuwania z roztworu wodnego. Poznanie i opanowanie powyższych zagadnień pozwolić może w przyszłości na szybkie i sprawne usuwanie z wody metali ciężkich czyli zanieczyszczeń, które stanowią istotny problem wszystkich regionów przemysłowych świata.

Należy również mieć na uwadze fakt, że próbki wody, osadów dennych i zawiesin pobierane były w okresach względnie niskiego przepływu rzeki Kłodnicy. Obserwowane różnice w ładunkach metali transportowanych z zawiesiną, choć wskazują na miejsca kumulacji metali ciężkich w osadach, mogą się zmieniać w zależności od przepływów rzeki. Problemem nie jest jednak w tym przypadku zawartość metali ciężkich w osadach dennych, ale możliwość wtórnego ich uruchomienia, a przy tym zanieczyszczenia naturalnych terenów zalewowych rzeki, które obecnie w większości są zagospodarowane. Badania przeprowadzone w potoku Mielnica [98] wykazały, że po okresie wezbrania powodziowego następuje istotne obniżenie poziomu zanieczyszczenia rzeki metalami ciężkimi, i to zarówno w odniesieniu do form rozpuszczalnych jak i tych zawartych w osadach dennych. Badania Twardowskiej [96] wykazały natomiast, że katastrofalne powódzie, jak chociażby ta z roku 1997, mogą prowadzić do wzbogacenia gruntów na terenach zalewowych w metale ciężkie.

Wystąpienie wezbrania powodziowego nawet znacznie mniejszego od tego, znanego z roku 1997 czy też z maja 2010 może w istotny sposób zmienić warunki w rzece i przemieścić z jej biegiem bardzo duże ilości zanieczyszczeń. Ich „utrzymanie” w obrębie koryta rzeki i sedymentacja w największym osadniku aglomeracji katowickiej – zbiorniku zaporowym Dzierżno Duże – dające możliwość usunięcia zanieczyszczeń z odcinka rzeki o długości 40

km; to wariant optymistyczny. Bardziej prawdopodobna jest jednak sedymentacja wtórnie uruchomionych osadów dennych poza korytem Kłodnicy, co w konsekwencji prowadzić może do zanieczyszczenia znacznych obszarów na terenach przyległych do rzeki.

Rzeka Kłodnica i cała jej zlewnia to największe odbiorniki ścieków komunalnych i przemysłowych z terenu aglomeracji katowickiej. Zastanawia tym samym fakt nie objęcia zlewni Kłodnicy regionalnym monitoringiem zanieczyszczenia osadów dennych metalami ciężkimi, podczas gdy niewielkie potoki, niosące nieporównanie mniej wody i zanieczyszczeń, jak np. Szarlejka w Piekarach Śląskich czy Rów Michałkowicki w Siemianowicach, poddane są regularnym badaniom [24].

Kłodnica to rzeka bardzo charakterystyczna dla silnie przekształconych regionów przemysłowych. Są do niej odprowadzane wszystkie rodzaje ścieków typowe dla tego typu terenów. Prowadzony monitoring powinien uwzględniać specyfikę tego typu wód, w taki sposób, aby możliwe było uchwycenie wszystkich zmian jakości wody, zawiesiny i osadów dennych jakie następują w obrębie zrzutów ścieków, zarówno tych bezpośrednio do Kłodnicy odprowadzanych jak i tych wprowadzanych razem z dopływami. Pamiętać również należy, że mimo bardzo silnego obciążenia rzeki ściekami, duża część Kłodnicy i terenów bezpośrednio do niej przyległych stanowi nadal cenny obszar z punktu widzenia ekologicznego, wymagający ochrony, a przede wszystkim poprawy warunków bytowania organizmów żywych.

Warto również rozważyć możliwości poprawienia stanu czystości rzeki poprzez skierowanie jej głównego nurtu do zapadlisk pogórnich. Bardzo wolny przepływ wody w obrębie zapadliska pogórnego pozwoli na sedymentację lekkich, organicznych frakcji zawiesin, charakteryzujących się znacznie wyższą zawartością metali ciężkich. Tym samym obniży się stężenie zawiesiny ogólnej w rzece, które korzystnie wpłynie na zdolność przenikania promieni słonecznych pod powierzchnię wody. To z kolei pozwoli na intensyfikację procesów samooczyszczania i ogólną poprawę stanu ekologicznego rzek.

## **7. WNIOSKI**

1. Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że w wodach płynących zawiesina stanowi istotny element transportu głównie żelaza i cynku. Wykazano, że udział żelaza związanego z zawiesiną wynosił od 59% do ponad 94% (średnio 85%) ładunku całkowitego transportowanego z biegiem rzeki, natomiast udział cynku związanego z zawiesiną stanowił od 12% do 51% (średnio 32%) ładunku całkowitego.
2. Udział miedzi i ołowiu związanych z zawiesiną był niższy i wynosił od 5% do 32% (średnio 18%) ładunku całkowitego (miedź) oraz od 5% do prawie 16% (średnio 11%) ładunku całkowitego (ołów).
3. Rola zawiesiny jako elementu transportu kadmu, chromu, i manganu była niewielka – ilość tych pierwiastków transportowanych z zawiesiną zwykle nie przekraczała 10% ich ładunku całkowitego.
4. Zawartość metali ciężkich w zawieszynie typowej dla wód płynących, do których odprowadzane są ścieki komunalne i przemysłowe (stanowiska 1–5), zwiększa się w miarę wzrostu ilości materii organicznej w tej zawieszynie. Można zatem przyjąć, że w tego typu wodach istotną rolę w wiązaniu metali ciężkich w zawieszynie odgrywiają jej organiczne składniki.
5. W zawieszynie rzecznej, której głównym składnikiem jest pył węglowy charakterystyczny dla wód, do których odprowadzane są ścieki z przemysłu wydobywczego węgla kamiennego (stanowiska 6–8) w miarę wzrostu zawartości tego pyłu obserwuje się niższą zawartość metali. Wy tłumaczeniem tych obserwacji mogą być fizyczne właściwości pyłu węglowego, posiadającego mniejsze zdolności sorpcyjne w stosunku do metali w porównaniu z zawiesziną organiczną.
6. W miarę wzrostu zawartości żelaza związanego z zawiesziną obserwowano również wyższą zawartość pozostałych metali w zawieszynie. W związku z tym można przyjąć, że związki żelaza występujące w formach nierozpuszczonych (przede wszystkim tlenki) odgrywiają istotną rolę w wiązaniu metali ciężkich w zawieszynie.
7. Przy obserwowanych zmianach pH wody rzeki Kłodnicy, w zakresie od 7,25 do 8,03 nie odnotowano istotnych zależności pomiędzy pH wody i stężeniem analizowanych metali w zawieszynie.
8. Bilans ładunków metali ciężkich niesionych z zawiesziną pozwala na wyznaczenie odcinków rzeki zróżnicowanych pod kątem zawartości metali ciężkich w osadach dennych. Wskazuje to na potrzebę stałego monitoringu zawartości metali ciężkich w

zawiesinach niesionych z wodami płynącymi, gdyż obserwuje się w nich znacznie wyższe stężenia metali w porównaniu z osadami dennymi. Jest to szczególnie ważne w wodach płynących, które w niedalekiej przyszłości będą poddawane zabiegom renaturyzacji, gdyż można bardzo szybko wskazać odcinki rzeki charakteryzujące się podwyższoną koncentracją metali ciężkich w osadach dennych.

## **8. KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ**

Wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy pozwoliły odpowiedzieć na wiele pytań i wyjaśnić wątpliwości związane z rolą zawiesiny jako elementu transportu metali ciężkich. Praca ta nie rozwiązuje jednak wszystkich aspektów naukowych, co pozwala wyznaczyć kierunki dalszych badań. Zdaniem Autora kontynuowane badania powinny ogniskować się na następujących zagadnieniach:

- określenie biodostępności metali ciężkich związanych z zawiesiną oraz czynników na nią wpływających,
- zbadanie mobilności metali ciężkich związanych z zawiesiną poprzez wykonanie ekstrakcji sekwencyjnej,
- zbadanie właściwości sorpcyjnych pyłu węglowego w stosunku do metali ciężkich,
- wykonanie prac zmierzających do wyodrębnienia zawiesiny jako czynnika odpowiedzialnego za transport zanieczyszczeń w środowisku wodnym.

Całkowita zawartość metali ciężkich w próbce środowiskowej nie zawsze musi oznaczać, że pierwiastki te stanowią zagrożenie dla środowiska. Określenie biodostępności poszczególnych metali ciężkich występujących w zawiesinie w aspekcie wykorzystania zawiesiny i osadów dennych jako materiału służącego do rekultywacji terenów przemysłowych może przyczynić się do prostego i efektywnego zagospodarowania usuwanych z koryta rzeki zanieczyszczeń.

Wykonanie w próbkach zawiesin ekstrakcji sekwencyjnej przyczynić się może do lepszego zrozumienia mechanizmów sorpcji i desorpcji pierwiastków toksycznych w zawiesinie rzecznej. Kolejnym zagadnieniem są właściwości sorpcyjne pyłu węglowego. Wyniki badań wskazują, że pył węglowy wprowadzany do rzeki jako zawiesina ma bardzo ograniczone zdolności sorpcyjne (patrz: Tabela 43, str. 71). Ponadto oznaczana w pyłe węglowym zawartość metali może stanowić naturalne tło dla tego typu próbek. Niestety, niewielka liczba próbek, która posłużyła do porównania zależności zawartości metali od ilości pyłu węglowego nie pozwoliła na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków.

Z kolei brak jednoznacznych przepisów prawnych traktujących zawiesinę jako element transportu zanieczyszczeń stanowi istotną lukę w polskim ustawodawstwie w zakresie ochrony środowiska naturalnego przed zanieczyszczeniem. Podejmowanie dalszych prac badawczych i monitoringowych określających rolę zawiesiny w transporcie zanieczyszczeń, szczególnie na terenach poddanych silnej antropopresji, przyczyni się w dużym stopniu do skutecznej ochrony wód płynących przed postępującą degradacją.

## 9. LITERATURA

1. Adamiec E.: *Rola zawiesiny w zanieczyszczeniu metalami śladowymi rzeki Odry*, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2003.
2. Adamiec E., Helios-Rybicka E.: *Distribution of Pollutants in the Odra River System Part IV. Heavy Metal Distribution in Water of the upper and Middle Odra River, 1998-2000*, Polish Journal of Environmental Studies Vol. 11, No. 6, 669-673, 2002
3. Adamiec E., Helios-Rybicka E.: *Distribution of Pollutants in the Odra River System Part V. Metals Content in the Suspended Matter and Sediments of the Odra River System and Recommendations for River Chemical Monitoring*, Polish Journal of Environmental Studies Vol. 11, No. 6, s. 675-688, 2002
4. Adeeyinwo C.E., Ayenimo J.G., Amoo I.A.: *Exchangeable Metals in the Warri Coastal Sediments, Nigeria*, Journal of Applied Sciences 5(5), s. 816-819, 2005
5. Aleksander-Kwaterczak U., Helios-Rybicka E.: *Contaminated sediments as a potential source of Zn, Pb and Cd for a river system in the historical metalliferous ore mining and smelting industry area of South Poland*, Journal of Soils and Sediments, vol 9, nr 1, s. 13-22, 2009
6. Anh M.T., L.M. Triet, J. Sauvain, J. Tarradellas: *PAH concentration levels in air particles and sediments of Ho Chi Minh city, Vietnam*. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 63, s. 728-735, 1999
7. Anmar W. Sabri, A. Rasheed Khalid, I. Kassim Thaer: *Heavy metals in the water, suspended solids and sediment of the river Tigris impoundment at Samarra*, Water Research, Vol 27, Issue 6, s. 1099-1103, 1993
8. Avino, R.B. J.R. Lopez-Moya, J.P. Nawarro-Avino: *Health implications: Trace Elements In Cancer* [w:] M.N.V. Prasad (red): *Trace elements as contaminants and nutrients*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2008
9. Barbusiński K., Nocoń W.: *Metale ciężkie w osadach dennych rzeki Kłodnicy*, Ochrona Środowiska (w druku)
10. Bibby R.L., Webster-Brown J.G.: *Characterisation of urban catchment suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand); a comparison with non-urban SPM*, Science of the Total Environment, 343, s. 177-197, 2004
11. Biuletyn: *Ocena jakości powierzchniowych wód płynących w punktach pomiarowo-kontrolnych województwa śląskiego w 2001 roku. Zlewnia Odry*. Inspekcja Ochrony

- Środowiska, Śląskie Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Katowicach, Katowice, 2002
12. Bojakowska I., Gliwicz T.: *Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2000-2002*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, 2003
  13. Bojakowska I., Kozłowska O., Gliwicz T.: *Charakterystyka geochemiczna osadów wodnych Sanu i jego dopływów – badania monitoringowe*, Zeszyty Naukowe. Górnictwo/Politechnika Śląska, vol. 285, s. 17-30, 2008
  14. Bojakowska I., Sokołowska G., Szyrak T.: *Zanieczyszczenie osadów wodnych Polski na podstawie badań monitoringowych wykonanych w 1991 r.*, PIOŚ, Warszawa, 1992
  15. Bojanowski R., T. Koszałka: *Transport pierwiastków śladowych wodami Wisły do Bałtyku*. Studia i Materiały Oceanograficzne nr 14. Chemia morza (2), 199, 1976
  16. Brański J.: *Oznaczanie ilości unosin metodą wagową bezpośrednią przy użyciu sączków*, Prace PIHM, 94, s. 13-21, 1968
  17. Brekhovskikh V.F., Volkova Z.V., Kocharyan A.G.: *Heavy Metals in the Ivan'kovo Reservoir Bottom Sediments*. Water Resources, 28, 3 s. 278–287, 2001
  18. Brils J. (2008): *Sediment monitoring and the European Water Framework Directive*, Ann Ist Super Sanità Vol. 44, No. 3: s. 218-223
  19. Chmura J.: *Próba opracowania modelu matematycznego zmian stężeń zawiesiny zbiornika wodnego na terenach przemysłowych* [w:] „Folia Geographica. Series Geographica-Physica”, t. 17. KNG PAN – o. w Krakowie, s. 93-119, 1985
  20. Ciszewski, D. ; Czajka, J.: *Akumulacja osadów na równinach zalewowych rzek silnie zmienionych antropogenicznie: górna Wisła i Odra*, Przegląd Geologiczny, 2009, Vol. 57, nr 7, s. 576-583, 2009
  21. Craig J.R., Vaughan D.J., Skinner B.J.: *Zasoby Ziemi*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2003
  22. Czaja S.: *Zmiany stosunków wodnych w warunkach silnej antropopresji (na przykładzie konurbacji katowickiej)*, Wydawnictwo UŚ, Katowice, 1999
  23. Czaplicka-Kotas, A. ; Szalińska, E. ; Wachałowicz, M.: *Rozkład stężeń chromu w osadach dennych zbiornika czorszyńskiego*, Gospodarka Wodna, nr 11, s. 457-462, 2008
  24. Czermińska B., Gołąb J., Szymańska-Kubicka L. [red.]: *Stan Środowiska w województwie śląskim w 2002 roku*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Katowice, 2003

25. Diagonanolin V., Farhang M., Ghazi-Khansari M., Jafarzadeh N.: *Heavy metals (Ni, Cr, Cu) in the Karoon waterway river, Iran*, Toxicology Letters, Vol. 151, Issue 1, 15, s. 63-67, 2004
26. Doelman P.: *Resistance of soils microbial communities to heavy metals* [w:] Microbial communities in soils. Red: V. Jensen, A. Kjoller L.H. Sorensen. Elsevier Appl. Sci. Publ. London, s. 369-383, 1986
27. Dojlido J.R.: *Chemia wód powierzchniowych*, Wyd. Ekonomia i środowisko, Białystok, 1995
28. Fal B.: *Transport rumowiska unoszonego i rozpuszczonego w środkowej Wiśle oraz próba ustalenia ogólnej masy transportu w rejonie Warszawy*, Prace PIHM, 88, s. 83-92, 1965
29. Grabas K.: *Zagrożenia środowiska na terenach poeksploatacyjnych rud uranu oraz ich likwidacja*, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Monografie, Vol. 79, nr 46, 2006
30. Grousset F.E. Quétel C.R., Thomas B., Donard O.F.X., Lambert C.E. Guillard F., Monaco A.: *Anthropogenic vs. Lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles, Northwestern Mediterranean Sea Marine Chemistry*, 48, 291-310, 1995
31. Gruca-Rokosz, R., Bartoszek, L., Tomaszek, J.: *Heavy metals in the bottom sediments of Solina reservoir*, Environment Protection Engineering, Vol. 30, nr 4, s. 46-52, 2004
32. Helios-Rybicka E.: *Akumulacja i mobilizacja metali ciężkich w osadach środowiska wodnego: osady datowane jako wskaźnik chronologiczny*. Mat. Konf. „Geologiczne aspekty ochrony środowiska”, Wyd AGH, Kraków s. 17-24, 1991
33. Helios-Rybicka E., Adamiec E.: *Total and bioavailable fraction of heavy metals in the Odra River solids*, 15<sup>th</sup> International symposium on Environmental Biogeochemistry, Biogeological Processes and Cycling of Elements in the environment, s. 175-176, 2001
34. Helios-Rybicka E., Adamiec E., Aleksander-Kwaterczak U. (2005): *Distribution of trace metals in the Odra River system: Water-suspended matter-sediments*, Limnologica – Ecology and Management of Inland Waters, Vol. 35 issue 3, s. 185-198, 2005
35. Helios-Rybicka E., Aleksander-Kwaterczak U.: *Zanieczyszczenie osadów rzecznych w krajach Unii Europejskiej i ich znaczenie w zarządzaniu w systemie zlewniowym*, Geologia t. 35, Z. 2/1, s. 243-252, 2009
36. Hermanowicz W., Dojlido J., Zerbe J., Dożańska W., Koziorowski B.: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Wyd. Arkady, Warszawa, 1999



37. Hołda I.: *Hydrologiczne aspekty ochrony wód powierzchniowych na przykładzie Zlewni Kłodnicy*. Spotkanie warsztatowe „Czysta Kłodnica”, październik 1995
38. Huang X., Sillanpää M., Duo B., Gjessing E.T.: *Water quality in the Tibetan Plateau: Metal contents of four selected rivers*, Environmental Pollution, Vol. 156, Issue 2, s. 270-277, 2008
39. Jain C.K., Ram D.: *Adsorption of lead and zinc on bed sediments of the river Kali*, Water Research, Vol. 31, Issue 1, s. 154-162, 1997
40. Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 1993
41. Karageorgis A.P., Nikolaidis N. P., Karamanos H., Skoulikidis N.: *Water and sediment quality assessment of the Axios River and its coastal environment*, Continental Shelf Research, Vol. 23, Issues 17-19, s. 1929-1944, 2003
42. Kostecki M.: *Zawiesina jako element zanieczyszczeń antropogenicznego ekosystemu wodnego na przykładzie zbiornika zaporowego Dzierżno Duże*, Archiwum Ochrony Środowiska. vol. 26, nr 4, s. 75-94, 2000
43. Kostecki M.: Informacja o wynikach pierwszych badań stanu zanieczyszczenia wody i osadów dennych Kanału Gliwickiego (woj. śląskie). VII Międzynarodowa Konferencja „Problemy Ochrony Wód w Dorzeczu Odry” – Łądek-Zdrój, 2001
44. Kostecki M, Nocoń W., Kozłowski J., Głowała K., Suschka J.: *Ekologiczne skutki antropopresji jako efekt fizyczno-chemicznych przemian zawiesin w powierzchniowych wodach potamicznych. Rola zawiesin w transporcie i dyslokacji zanieczyszczeń toksycznych*. Raport końcowy (praca niepubl.), 2005
45. Kostrzewski A., Mazurek M., Zwoliński Z.: *Reżim transportu fluwialnego a charakter procesów denudacyjnych w zlewni górnej Parsęty*. I Zjazd Geomorfologów Polskich, Poznań, s. 61-62, 1991
46. Kostrzewski A., Mazurek M., Zwoliński Z.: *Sezonowa zmienność składu chemicznego wód górnej Parsęty (Pomorze Zachodnie) jako odzwierciedlenie funkcjonowania systemu zlewni*. Kom. Nauk. Prez. PAN „Człowiek i Środowisko”. Z. Nauk. 6, s. 79-99, 1993
47. Kowal A.L., Świdorska-Bróz M.: *Oczyszczanie Wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*. Wyd. Naukowe PWN Warszawa, 2009
48. Krzemień K., Świętochowicz J.: *Zróźnicowanie i zmienność koncentracji zawiesiny w zlewni Starej Rzeki*. Z. Nauk. UJ., prace Geogr. 88, s. 71-86, 1992

49. Kucharzewska K., Borkowski J., Kucharzewski A.: *Zawartość metali ciężkich w namulach i mudad rzecznych Odry*. Mat. Konf. „Geologiczne aspekty ochrony środowiska”, Wyd. AGH Kraków, s. 172-176, 1991
50. Labus K.: *Metale ciężkie w osadach dennych zlewnie Białej Przemszy*, Zeszyty Naukowe. Górnictwo / Politechnika Śląska, z. 241, s. 127-137, 1999
51. Lambert C.E., Veron A., Buat-Menard P., Heyraud M., Grouset F., Simpson W.: *The role of large biogenic particles in the transport of atmospheric pollutant Pb down to North Atlantic sediments*, *Oceanology Acta*, 14, s. 67-76, 1991
52. LAWA – Landesarbeitsgemeinschaft Wasser,: *Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – chemische Gewässergüteklassifikation, Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer binnengewässer – Band 2*, Berlin, 1998
53. Leńczowska-Baranek J.: *Antropogeniczne wzbogacenie w metale ciężkie osadów górnej Wisły*. Mat. Konf. „Geologiczne aspekty ochrony środowiska”, Wyd AGH, Kraków s. 175-181, 1991
54. Licznar M., Licznar S.E., Licznar P., Żmuda R.: *Właściwości osadów dennych ciekłu Mielnica*, *Acta Agrophysica*, 5(2), s. 345-355, 2005
55. Loska, K. ; Cebula, J. ; Wiechuła, D.: *Analiza właściwości fizykochemicznych osadów dennych z cofki zbiornika rybnickiego w aspekcie ich wykorzystania do celów nieprzemysłowych*, *Gospodarka Wodna*, nr 7, s. 292-294, 2002
56. Loska K., Wiechuła D.: *Speciation of cadmium in the bottom sediments of Rybnik Reservoir*, *Water, Air and Soil Pollution*, 141, s. 73-89, 2002
57. Magnuszewski A. (2001): *Sedymentacja metali ciężkich we współczesnych osadach rzecznych na przykładzie dolnej Wisły pod Płockiem*, *Gospodarka Wodna*, nr 4, 163-167
58. Malina G., Szwedowski D.: *Immobilizacja metali ciężkich w osadach dennych*, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, : Vol. 8, nr 2, s. 135-158, 2005
59. Marjanović P., Miloradov M., Ćukin Z.: *Heavy metals in the Danube river in Yugoslavia*, mat. konf. “Heavy metal pollution in eastern and central Europe, ss. 11-16. 10. 1992. Praga, Czechosłowacja, s. 27, 1992
60. Marmiroli N., Maestri E.: *Health Implications of Trace Elements In the Environment and the Food Chain* [w:] M.N.V. Prasad (red) 2008: *Trace elements as contaminants and nutrients*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2008

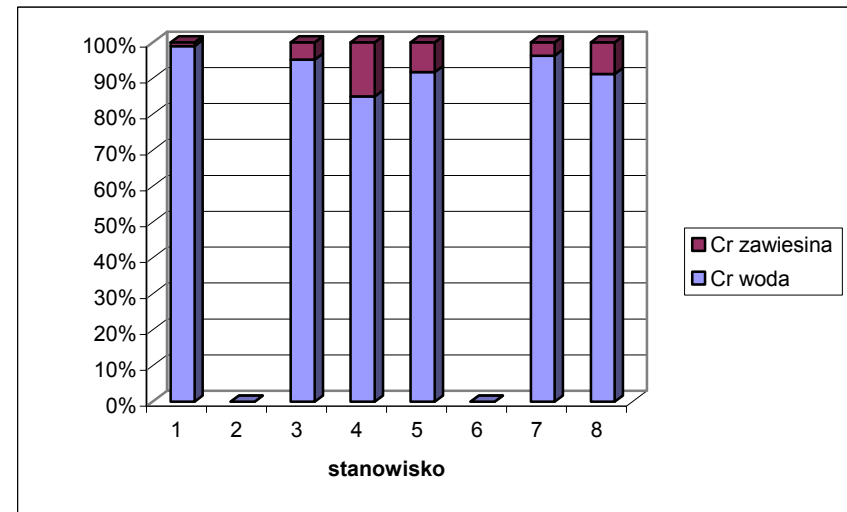
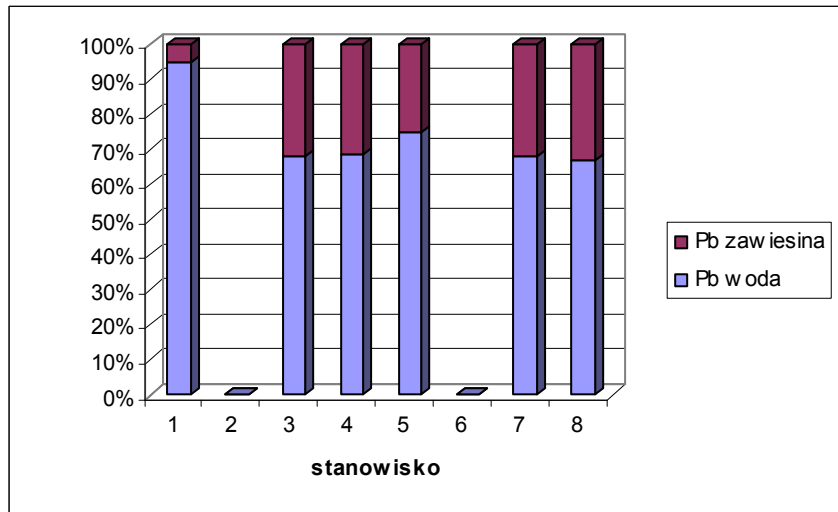
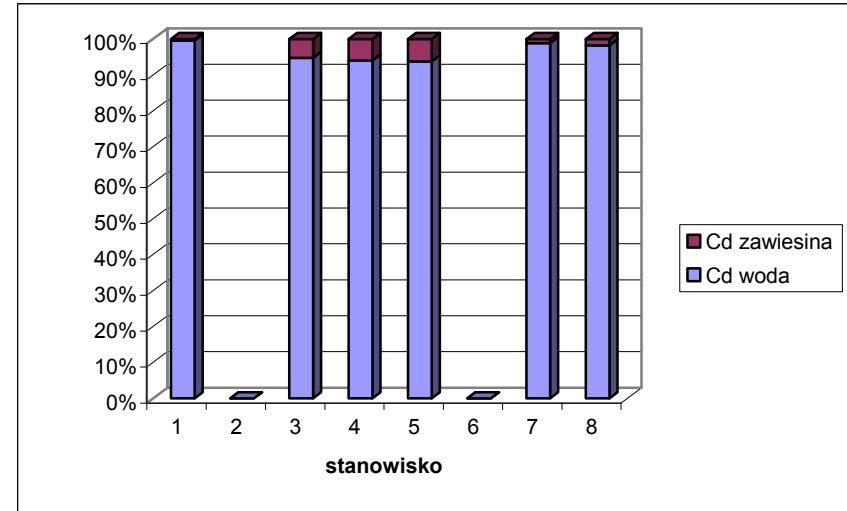
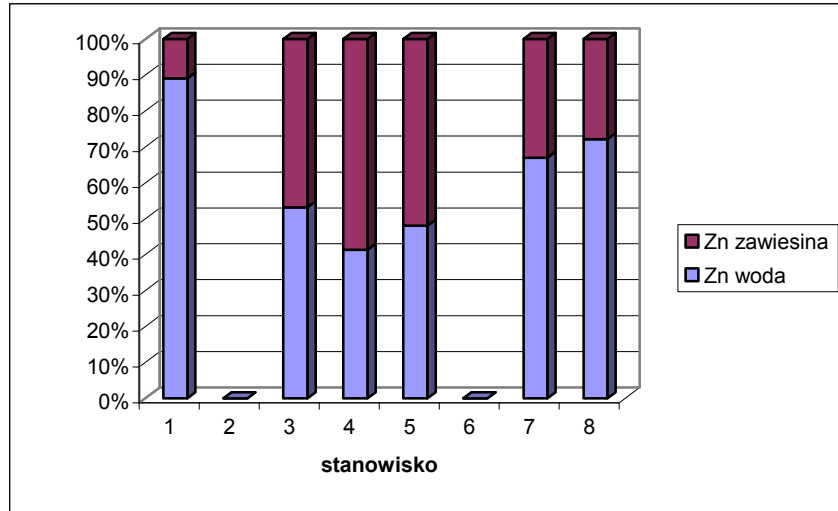
61. Martin J.M., Elbaz-Poulichet F., Guieu C., Loye-Pilot M.D., Han G.: *River versus atmospheric input of material to the Mediterranean Sea: an overview*, *Maine Chemistry*, 28, 159-182, 1989
62. McFarlane G.R., Burchett M.D.: *Cellular distribution of Cu, Pb and Zn in Grey Mangrove Avicennia marina (Forsk.)*. *Vierh. Aquat. Bot.* 68, s. 45-49, 2000
63. Nocoń W.: *Oznaczanie zawiesiny ogólnej – metoda z wykorzystaniem filtrów membranowych*, *Laboratorium – Przegląd Ogólnopolski* nr 11, s. 10-11, 2006
64. Nocoń W.: *Zawartość metali ciężkich w osadach dennych rzeki Kłodnicy*. *Journal of Elementology*, Vol. 11, nr 4 s. 457-466, 2006
65. Nocoń W.: *Zawiesina jako element transportu metali ciężkich w warunkach silnej antropopresji*, *Monografia „Zapobieganie zanieczyszczeniu środowiska”*, Bielsko-Biała–Szczyrk, 2007
66. Nocoń W.: *Wody płynące aglomeracji katowickiej*, *Laboratorium – Przegląd Ogólnopolski*, nr 4, s. 47-51, 2008
67. Nocoń W.: *Metale ciężkie w osadach dennych wybranych dopływów rzeki Kłodnicy*, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, t. 12, Nr 1, s. 65-76, 2009
68. Nocoń W.: *Rola zawiesin w transporcie metali ciężkich w płynących wodach powierzchniowych na przykładzie Kłodnicy*, *Raport końcowy z projektu badawczego*, Nr N523 413135 (niepublikowany), 2010
69. Nocoń W., Kostecki M.: *Hydro-chemical characteristic of the Bytomka River*, *Arch. Ochr. Środ.*, vol. 31, nr 1, s. 31–42, 2005
70. Nocoń W., Kostecki M.: *Hydro-chemical characteristic of the Czarniawka River*, *Arch. Ochr. Środ.*, vol. 31, nr 2, s. 95–104, 2005
71. Nocoń W., Kostecki M., Kozłowski J.: *Charakterystyka hydrochemiczna rzeki Kłodnicy*, *Ochrona Środowiska* vol. 28, nr 3, s. 39-44, 2006
72. Nocoń W., Nocoń K., Dulewicz P.: *Metale ciężkie w wodzie i osadach dennych Białej Przemszy* (materiał niepublikowany) 2009
73. Noltig R.E., Helder W. (1991): *Lead and zinc as indicator for atmospheric and riverine particle transport to sediments in the Gulf of Lions*, *Oceanology Acta*, 14, 357-367
74. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska: *Stan czystości rzek, jezior i Bałtyku*, *Biblioteka Monitoringu Środowiska*, Warszawa, 1992
75. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska: *Stan czystości rzek, jezior i Bałtyku na podstawie wyników badań wykonywanych w ramach państwowego monitoringu środowiska w latach 1996-1997*, *Biblioteka Monitoringu Środowiska*, Warszawa, 1998

76. Pasternak K.: *Akumulacja metali ciężkich w osadach dennych Białej Przemszy jako wskaźnik ich rozprzestrzeniania drogą wodną z górniczo-hutniczego ośrodka przemysłu cynku i ołowiu*. Acta Hydrobiologica 16, s. 51-63, 1974
77. Pfeiffer E.L., Rossmann R.: *Lead in Lake Michigan and Green Bay surficial sediments*, Journal of Great Lakes Research, Vol. 36, Issue 1, s. 20-27, 2010
78. Pilc L., Siepak J., Zerbe J., Młynarczyk Z.: *Ocena stanu zanieczyszczenia małych ekosystemów wodnych w rejonie oddziaływania przemysłu miedziowego*, Ekologia i Technika, Vol. 8, nr 4, s. 109-118, 2000
79. Pistelok F.: *Program „Czysta Kłodnica”*, Spotkanie warsztatowe „Kłodnica”, październik, 1995
80. Poliana-Dutra M., Maurice L., Tessier E., Amouroux D., Cossa D., Pérez M., Moreira-Turcq P., Rhéault I. (): *Mercury distribution and exchanges between the Amazon River and connected floodplain lakes*, Science of the Total Environment, nr 407, s. 6073–6084, 2009
81. Prasad M.N.V. (red): *Trace elements as contaminants and nutrients*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2008
82. Reczyńska-Dutka M.: *Transport of heavy metals in three differently polluted surface waters in Silesia (Southern Poland)*, Acta Hydrobiologica, vol. 28, nr 3-4, s. 279-291, 1986
83. Rios-Arana J. V., Walsh E. J., Gardea-Torresdey J. L.: *Assessment of arsenic and heavy metal concentrations in water and sediments of the Rio Grande at El Paso–Juarez metroplex region*, Environment International, Vol. 29, Issue 7, s. 957-971, 2004
84. Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Szopa S.: *Concentrations of 42 elements in atmospheric fine particles in Zabrze, Poland*, Environment Protection Engineering, Vol. 34, No. 4, s. 5-15, 2008
85. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony, (Dz. U. nr 55, poz. 498)
86. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (Dz.U.08.162.1008)
87. Rzętała M.: *Bilans wodny oraz dynamika zmian wybranych zanieczyszczeń zbiornika Dzierżno Duże w warunkach silnej antropopresji*, Wyd. UŚ, Katowice, 2000
88. Salminen R. (red): *Geochemical Atlas of Europe, Part 2, Geological Survey of Finland ESPOO*, 2005

89. Shanker A.K.: *Mode of Action and Toxicity of Trace Elements* [w:] M.N.V. Prasad (red): *Trace elements as contaminants and nutrients*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2008
90. Sienko M.J., Plane R.A.: *Chemia, podstawy i zastosowania*, WNT Warszawa, 1999
91. Skorbiłowicz E.: *Copper and zinc content evaluation in bottom sediments of the upper Narew river and its selected tributaries*, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, Vol. 11, nr 10, s. 1121-1127, 2004
92. Soares H. M. V. M., Boaventura R. A. R., Machado A. A. S. C., Esteves da Silva J. C. G.: *Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data*, *Environmental Pollution*, Volume 105, Issue 3, s. 311-323, 1999
93. Spencer K.L., MacLeod C.L.: *Distribution and partitioning of heavy metals in estuarine sediment cores and implications for the use of sediment quality standards*, *Hydrology and Earth System Sciences*, 6(6), s. 989-998, 2002
94. Stach A: *Przebieg transportu substancji rozpuszczonych i zawiesin w trakcie wezbrania opadowego w dwóch zlewniach dorzecza Parsęty*. Spraw. PTPN, 106, s. 24 – 28, 1988
95. Suthar S., Nema A.K., Chabukhadra M., Gupta S.K.: *Assesment of metals in water and sediments of Hindon River, India: Impact of industrial and urban discharges*, *Journal of Hazardous Materials* (w druku), 2009
96. Twardowska, I., Janta-Koszuta, K., Stefaniak, S., Kyzioł, J.: Zinc and nickel distribution and partitioning in soils of a floodplain affected by catastrophic flood. In: 8th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. Book of Abstracts (Lombi, E., Tyrrell, S., Nolan, A., McLaughlin, M. et al.), ICOBTE, 3-7 April 2005, CSIRO, Adelaide (Australia), s. 690-691, 2005
97. Wardas M., Budek L., Helios-Rybicka E.( 1996): *Variability of heavy metals content in bottom sediments of the Wilga River, a tributary of the Vistula River (Kraków area, Poland)*, *Applied Geochemistry*, Vol. 11 Issues 1-2, s. 197-202, 1996
98. Wardas M., Budek, L., Kijas A., Rembalska, R.: *Wpływ powodzi z 1997 roku na rozprzestrzenienie metali ciężkich w środowisku wód potoku Malinówka, w rejonie wysypiska odpadów komunalnych w Baryczy koło Krakowa*, *Inżynieria Środowiska / Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie*, Vol. 10, nr 1, s. 111-120, 2005

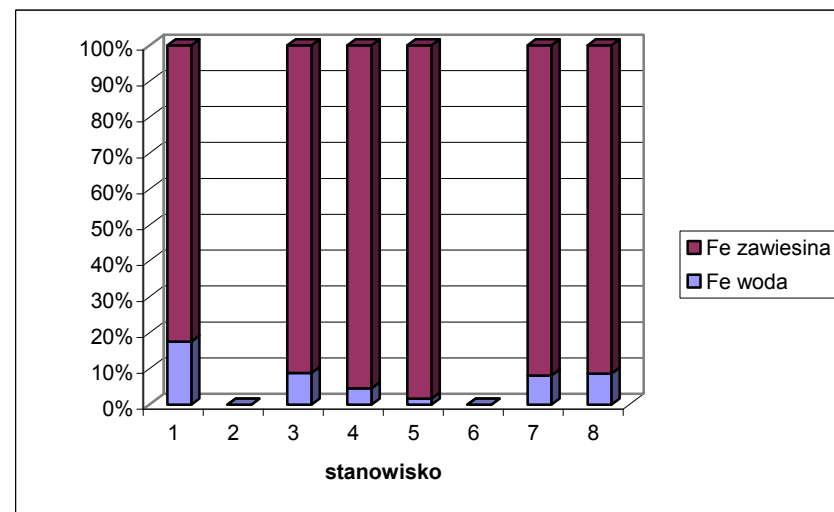
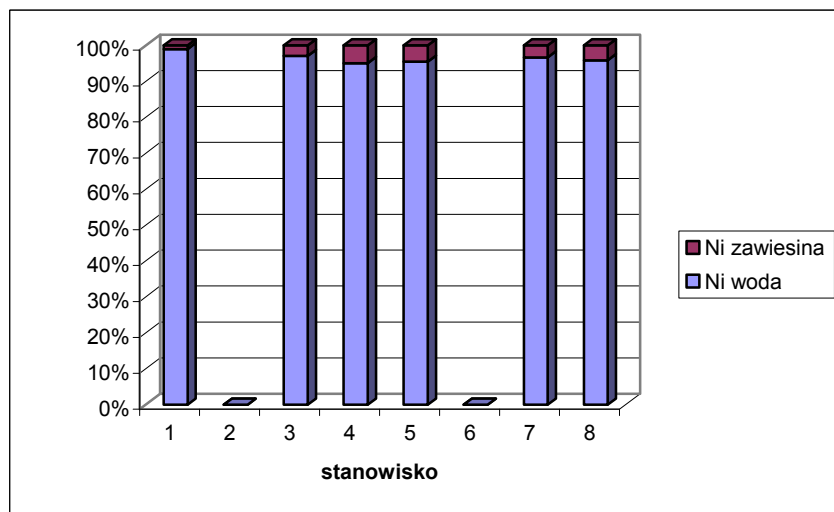
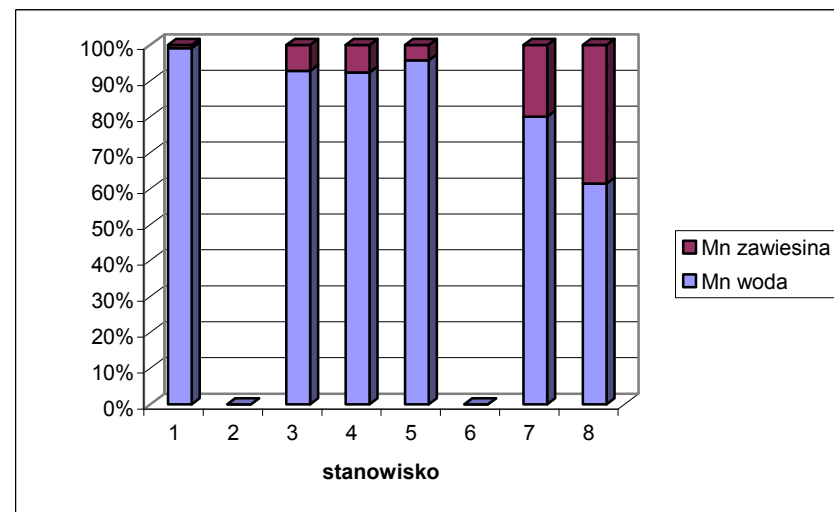
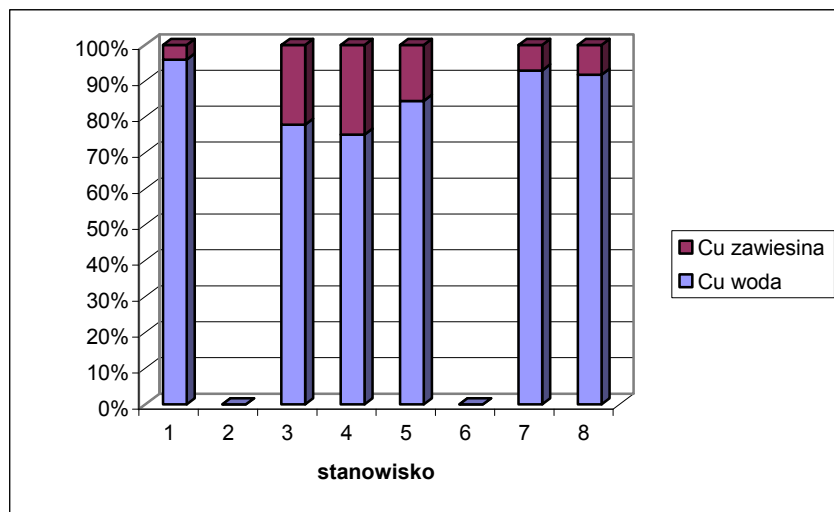
99. Weis P., Weis J.: *The development toxicity of metals and metalloids in fish* [w:] *Metal ecotoxicology, concepts and applications*, Newman M.C., McIntosh Lewis Publ., Chelsea, Mich., s.145-169, 1991
100. Woitke P., Wellmitz J., Helm D., Kube P., Lepom P., Litheraty P.: *Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube*, *Chemosphere*, 51, ss. 633-642, 2003
101. Wiśniowska-Kielian B., Niemiec M.: *Preliminary estimate of trace element contents in waters of the Dunajec river. Heavy metal contents*, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, Vol. 11, nr 8, s. 823-832, 2004
102. Wiśniowska-Kielan, B, Niemiec M.: *Trace metal contents in bottom sediments of the dunajec river part II. Heavy metals content*, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, Vol. 12, nr 1-2, s. 165-176, 2005
103. World Health Organization.: *Environmental health Criteria 165-Inorganic Lead*, Geneva: WHO, 1995
104. Wybieralski, J., Maciejewska, M. : *Skażenie metalami ciężkimi gleby i wód portowych w Świnoujściu*, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* , Vol. 10, nr S1, s. 181-187, 2003
105. Xie ZM, Lu SM.: *Trace elements and environmental quality*, [w:] Wu QL, editor. *Micronutrients and Biohealth*. Guian, China: Guizhou Sci Technol Press, s. 208-216, 2000
106. Zglinicka A., *Toksyczność kadmu i ołowiu*, *Aura*, nr 2, 2000
107. [www.rzgw.gliwice](http://www.rzgw.gliwice)

## **ZAŁĄCZNIKI**

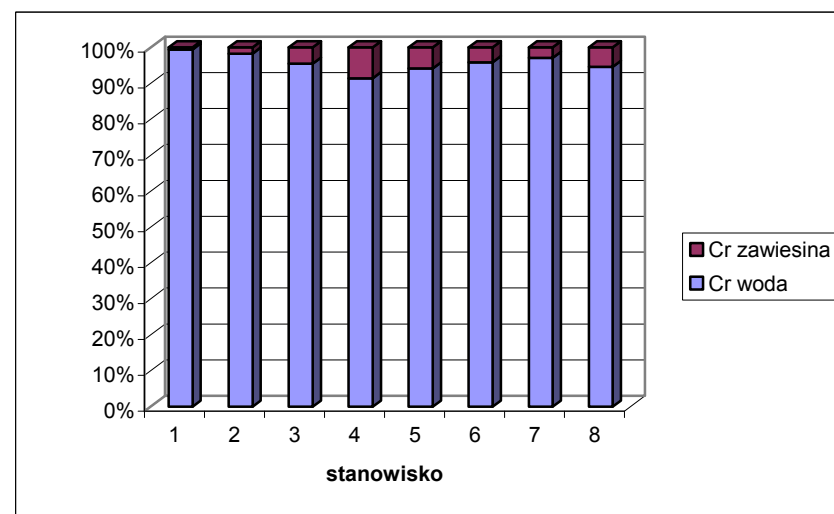
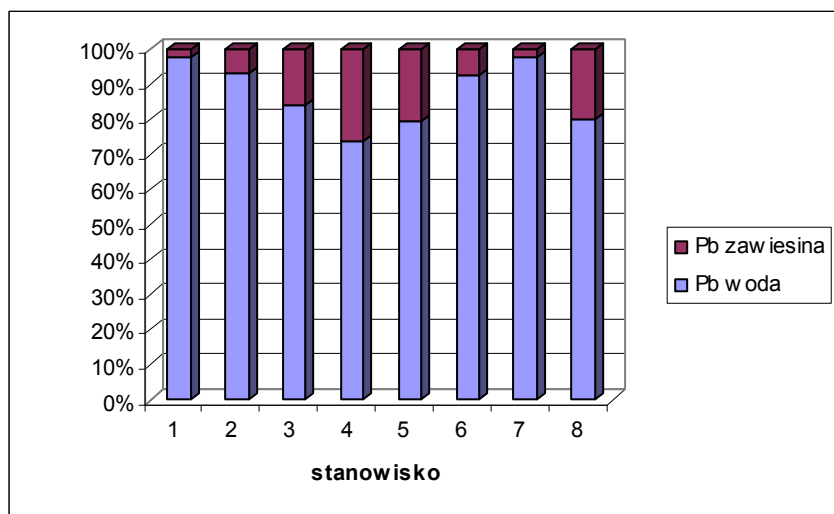
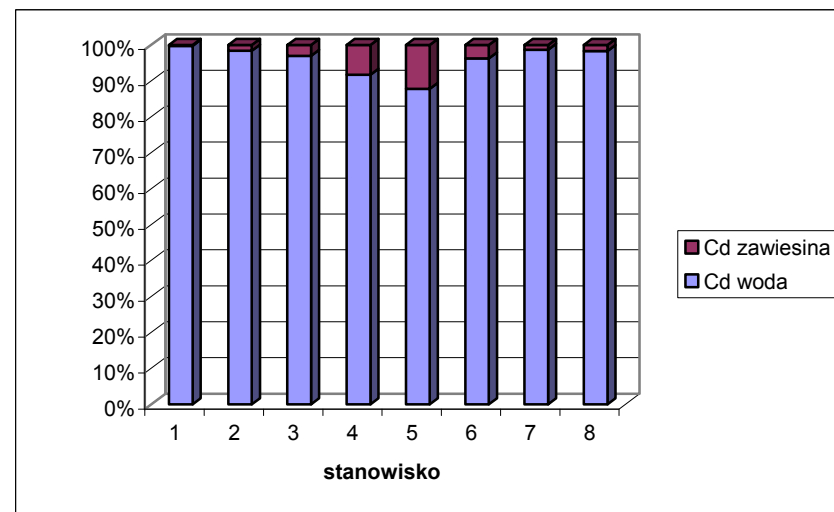
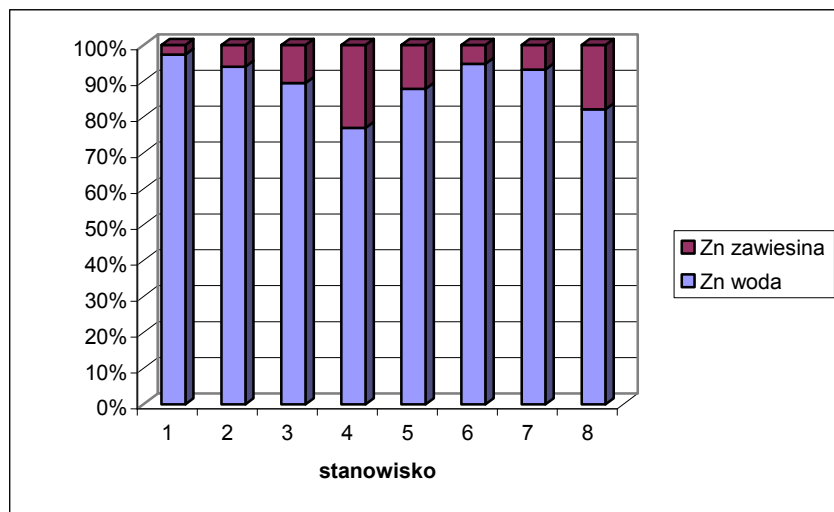


Zał. 1. Udział procentowy Zn, Pb, Cd i Cr w wodzie i zawieszinie Kłodnicy – luty 2006

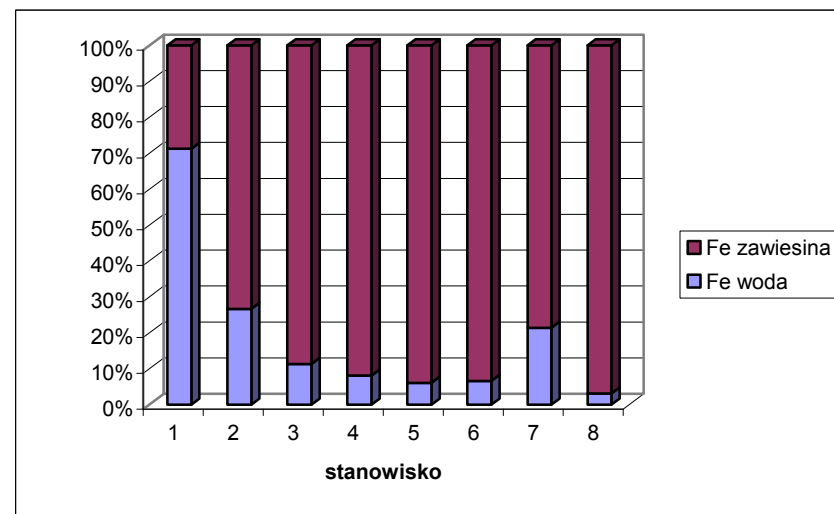
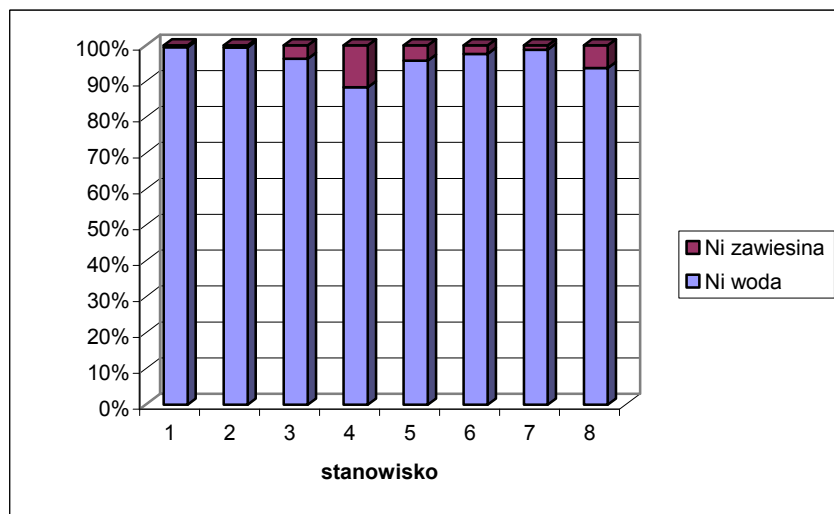
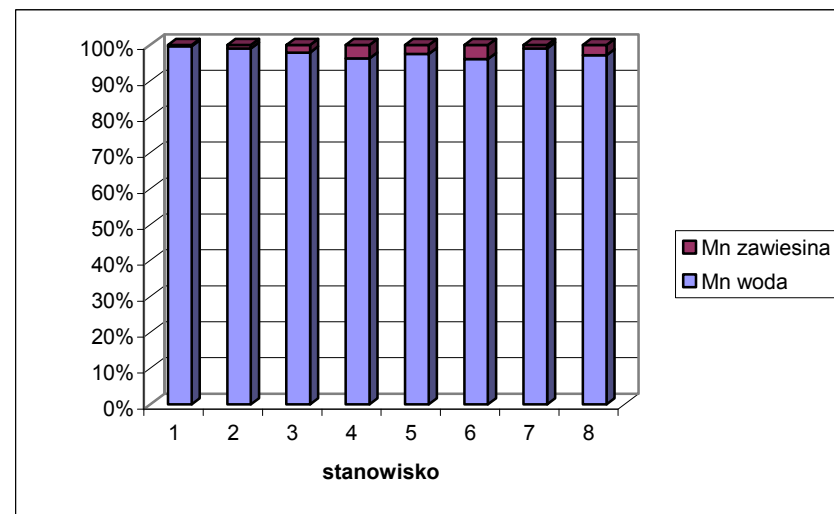
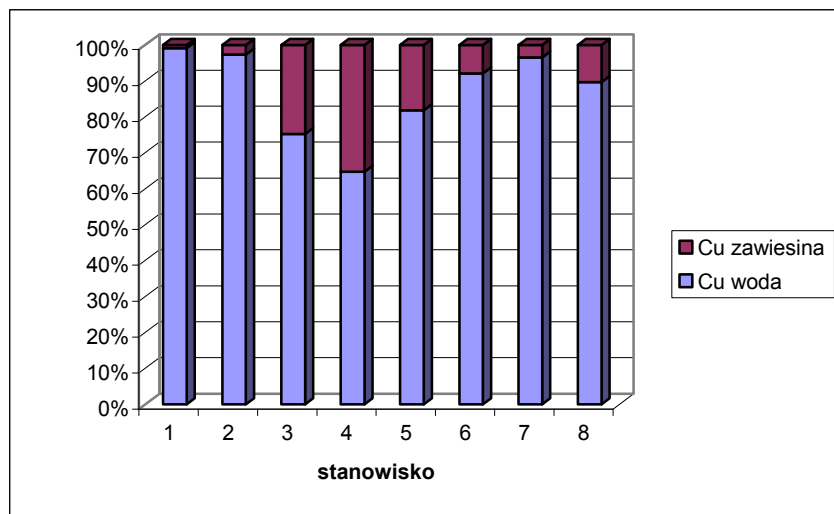




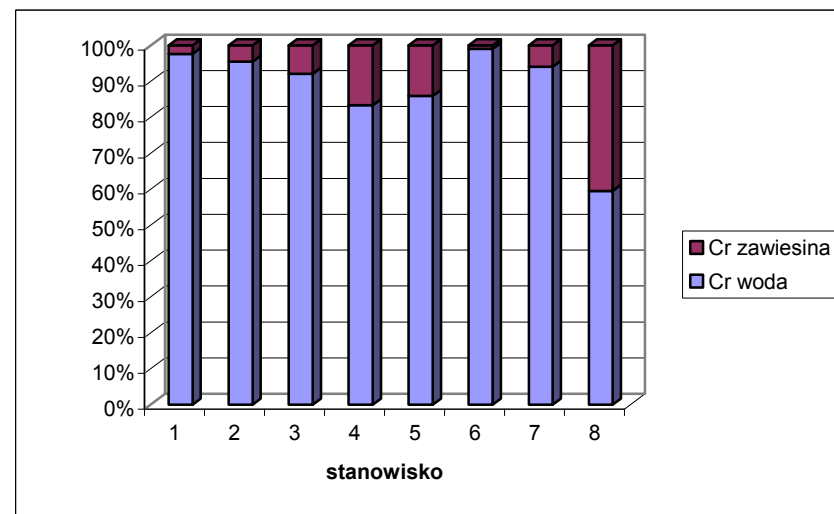
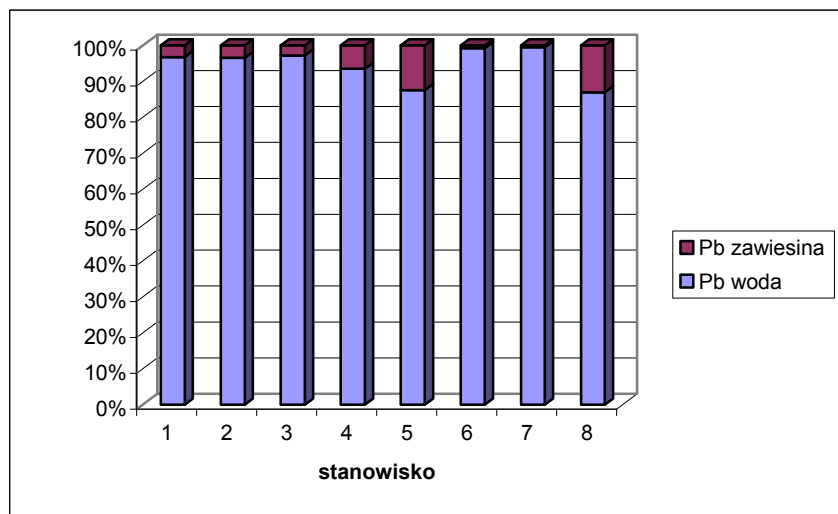
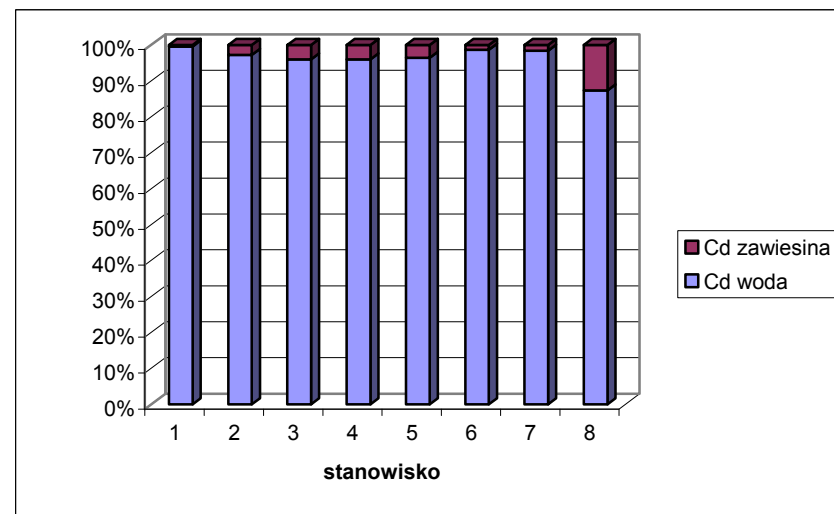
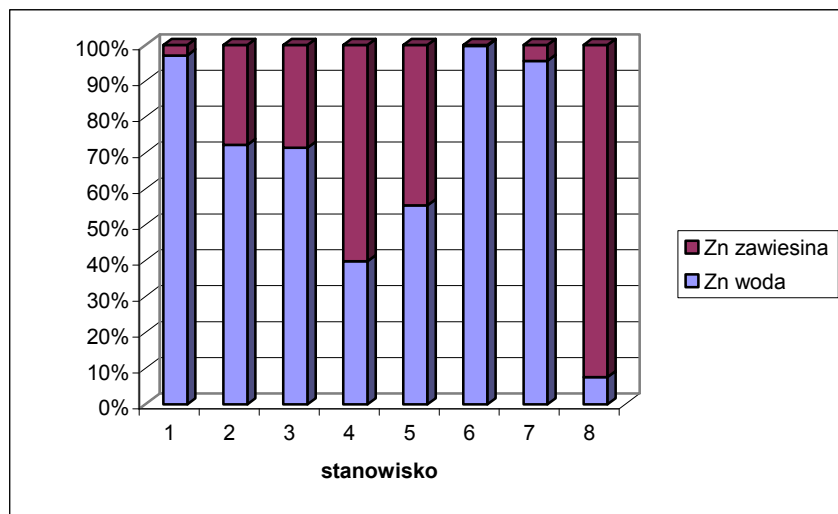
Zał. 2. Udział procentowy Cu, Ni, Mn i Fe w wodzie i zawieszynie Kłodnicy – luty 2006



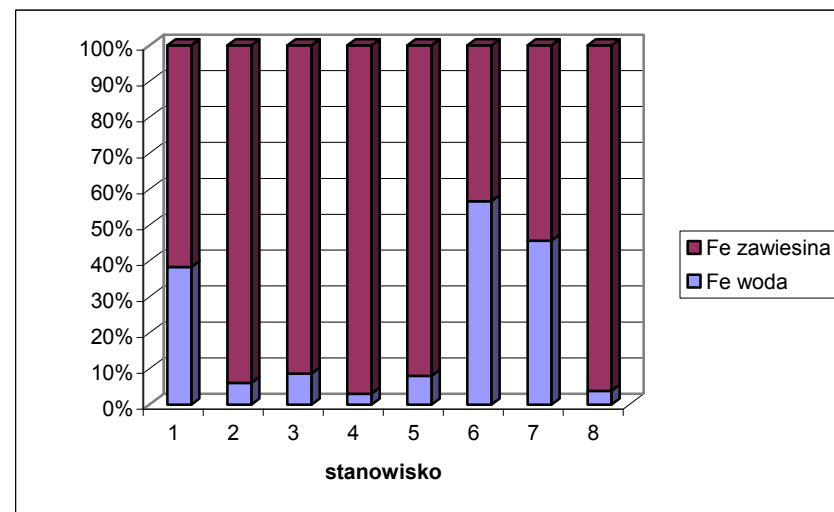
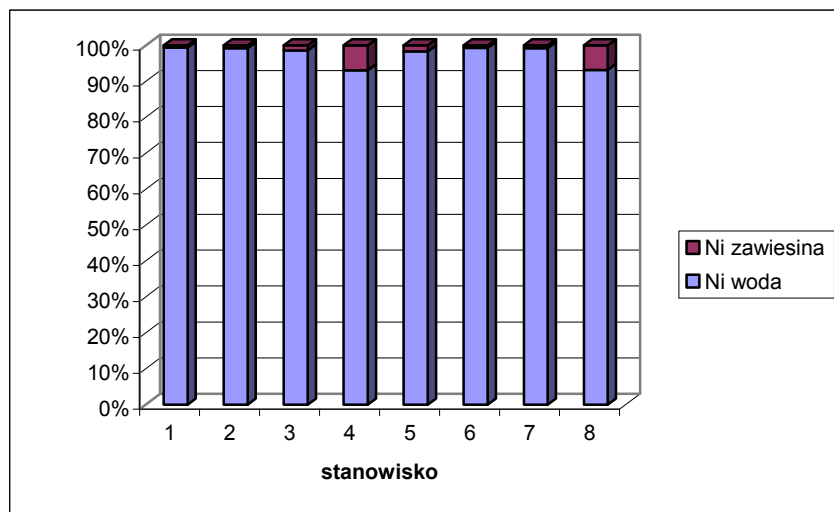
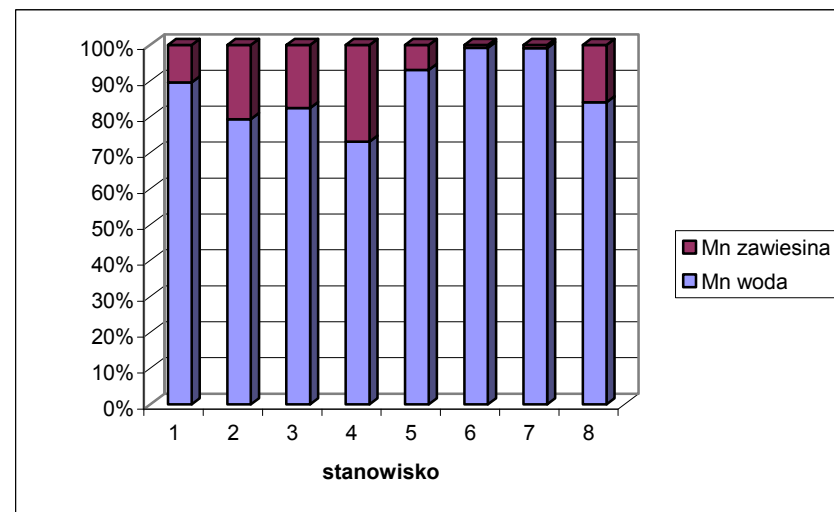
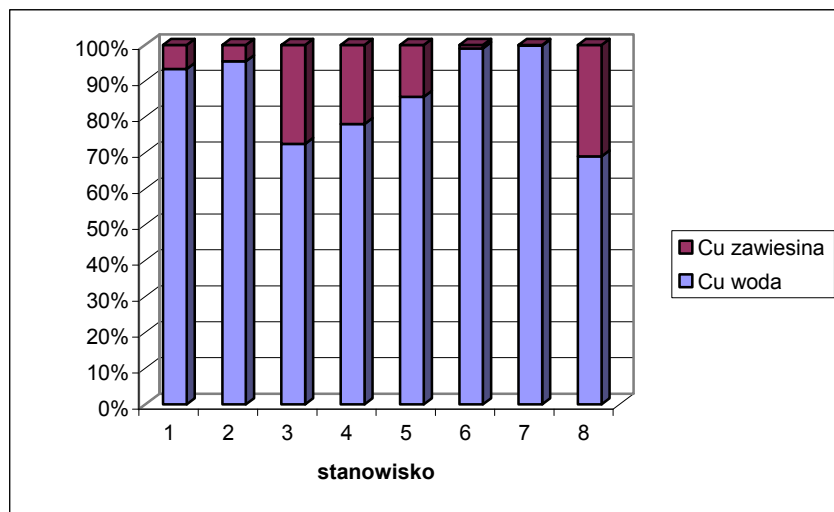
Zał. 3. Udział procentowy Zn, Pb, Cd i Cr w wodzie i zawieszinie Kłodnicy – kwiecień 2006



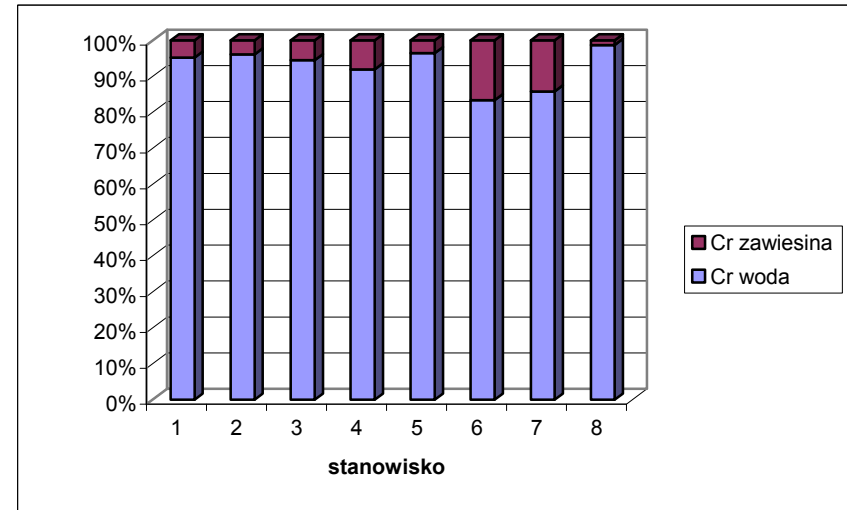
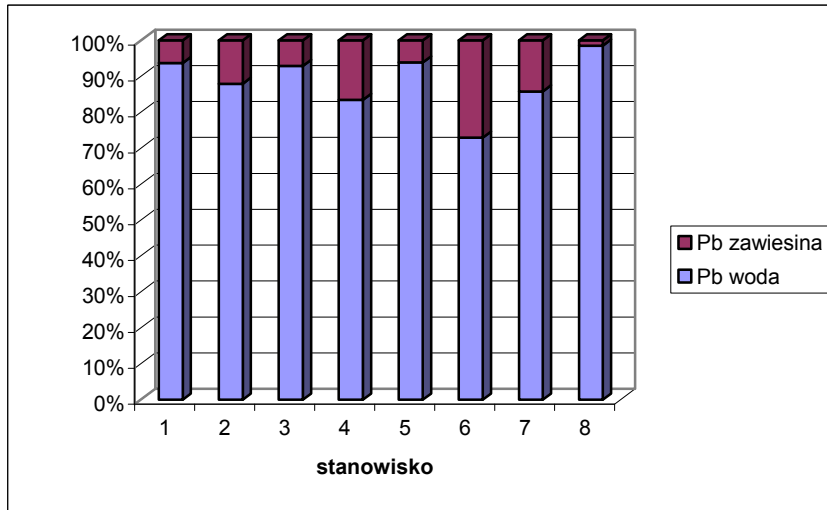
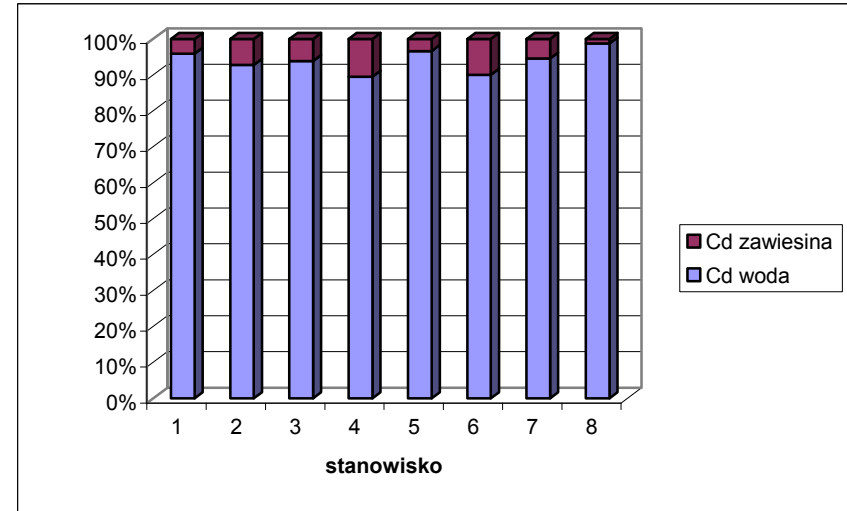
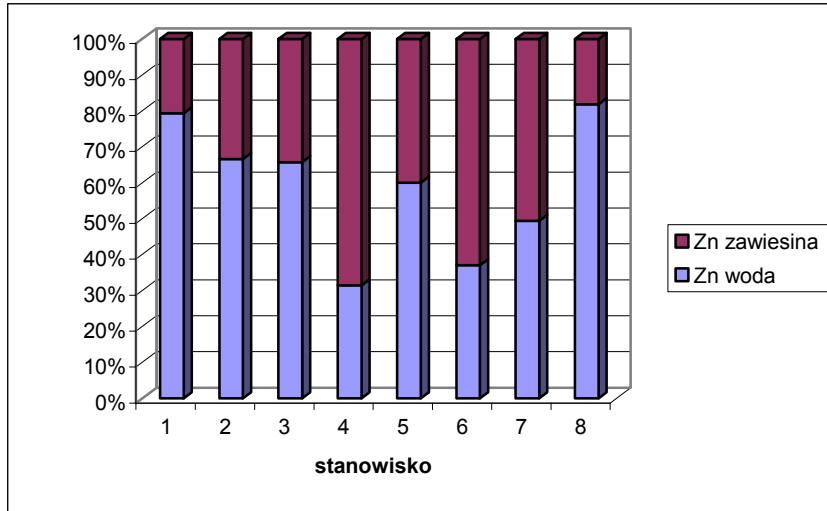
Zał. 4. Udział procentowy Cu, Ni, Mn i Fe w wodzie i zawieszynie rzeki Kłodnicy – kwiecień 2006



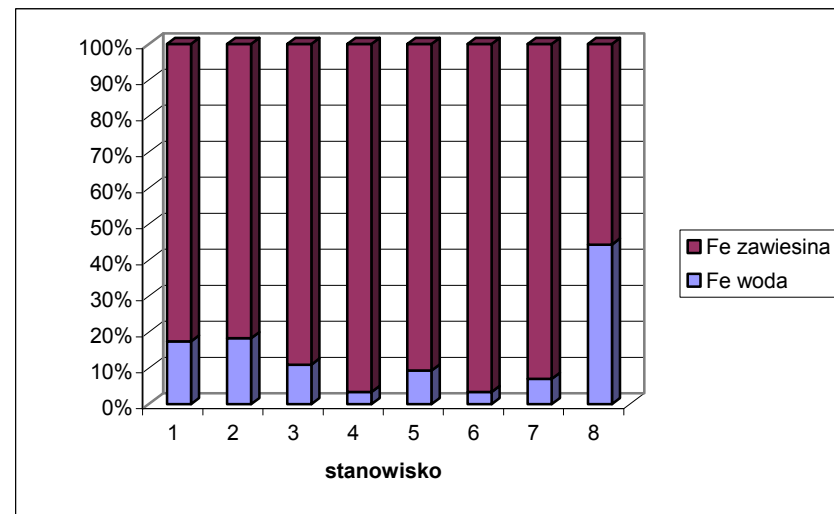
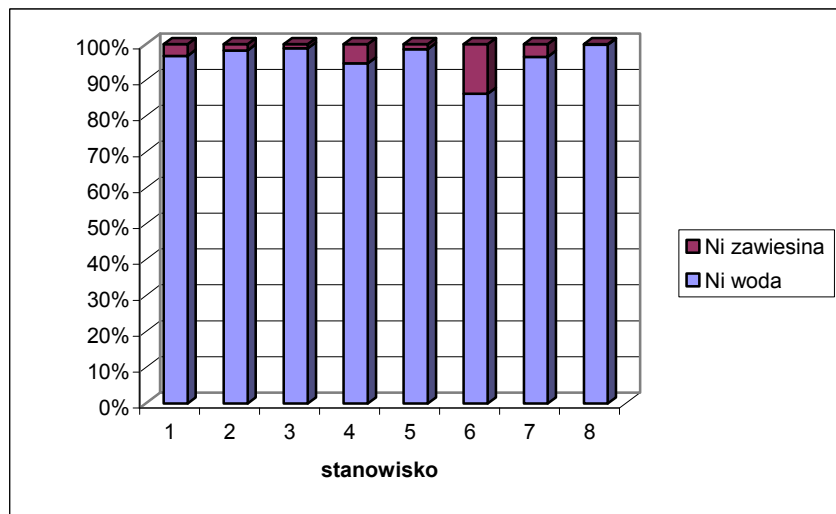
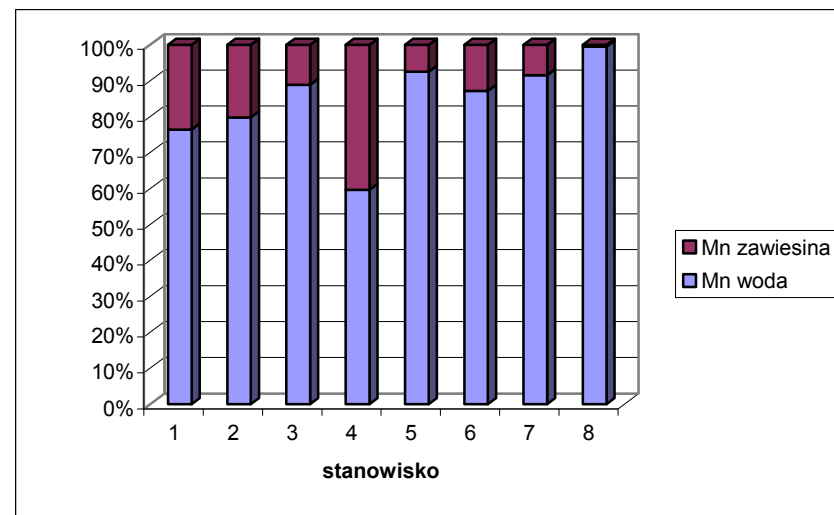
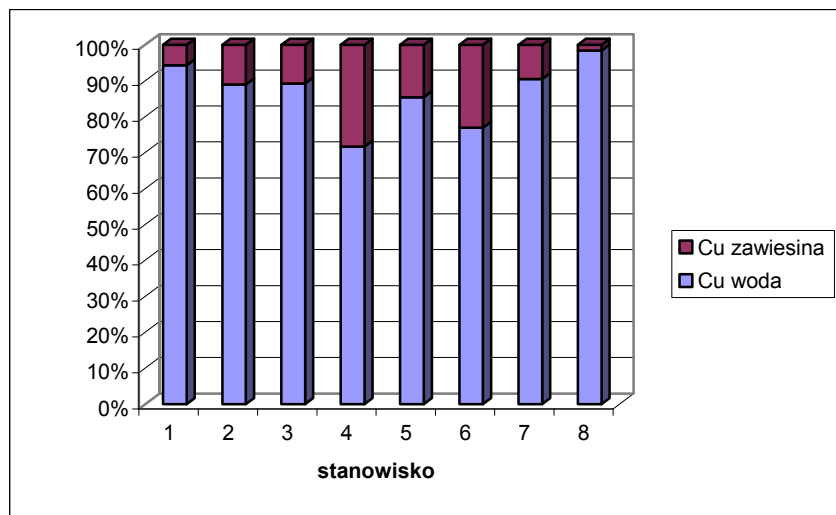
Zał. 5. Udział procentowy Zn, Pb, Cd i Cr w wodzie i zawieszynie Kłodnicy – lipiec 2006



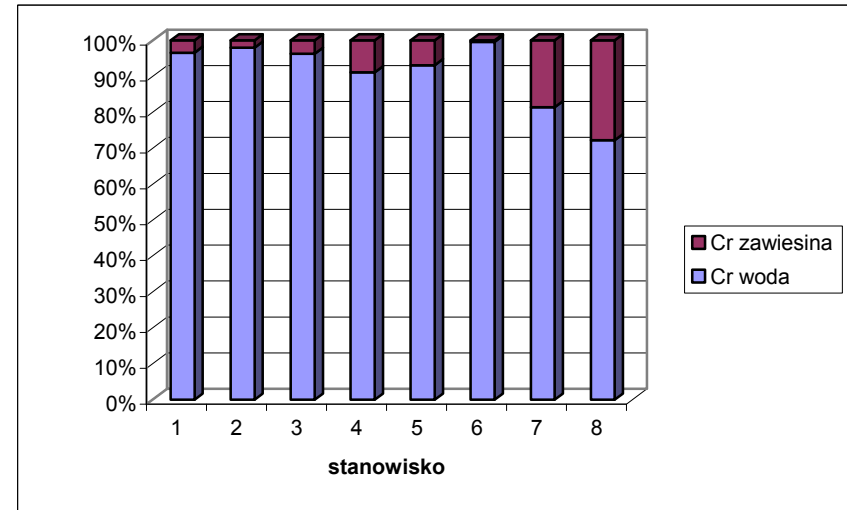
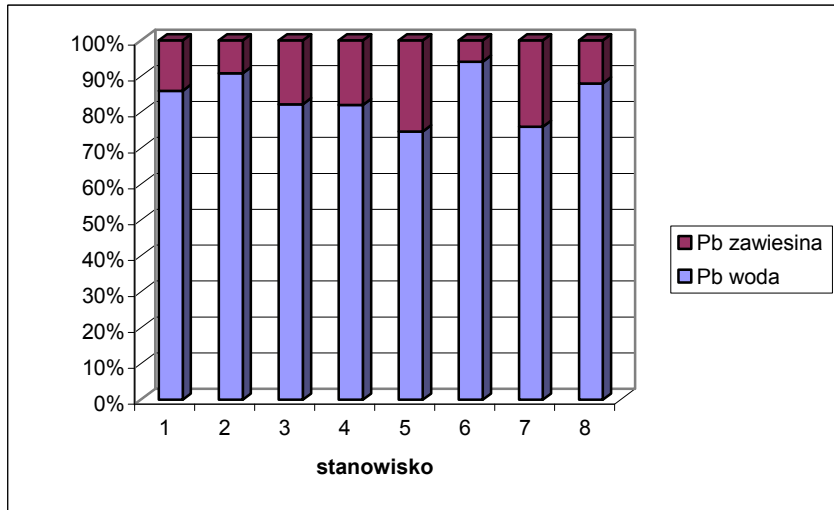
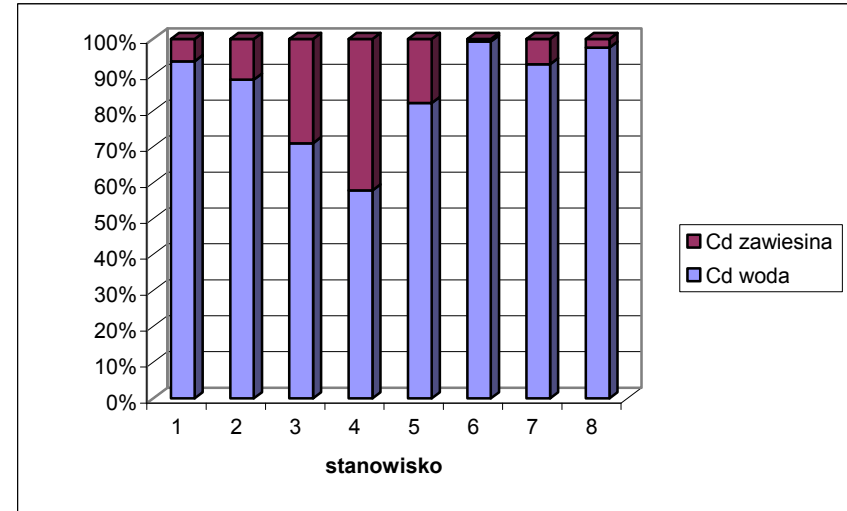
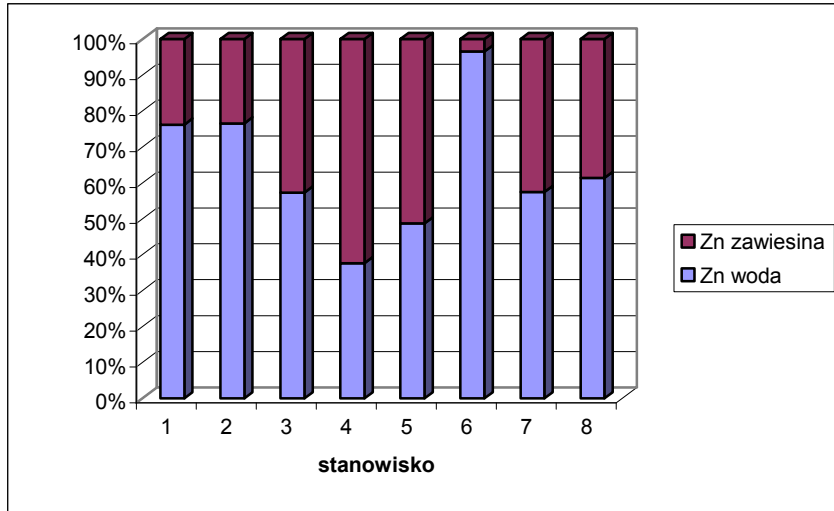
Zał. 6. Udział procentowy Cu, Ni, Mn i Fe w wodzie i zawieszynie Kłodnicy – lipiec 2006



Zał. 7. Udział procentowy Zn, Pb, Cr i Cr w wodzie i zawieszinie Kłodnicy – wrzesień 2006

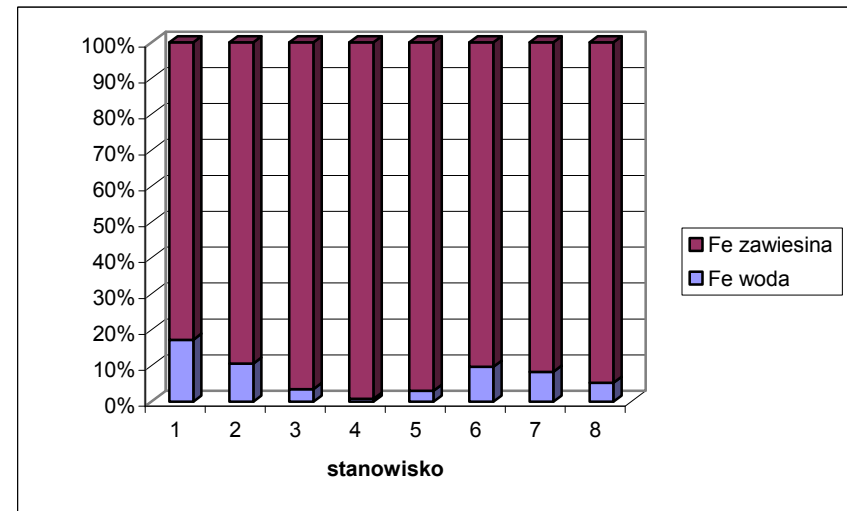
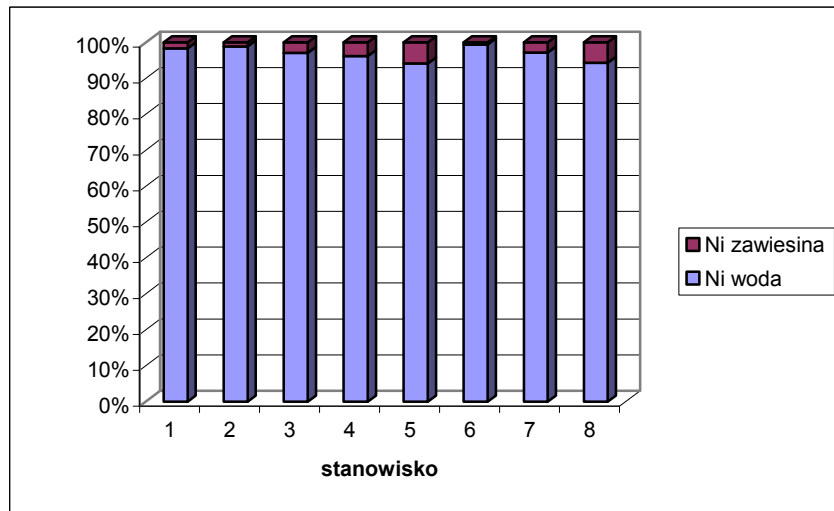
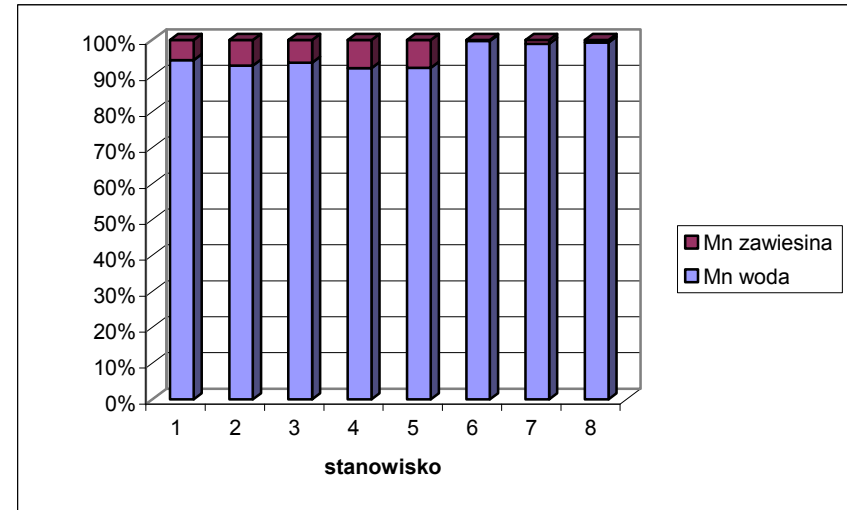
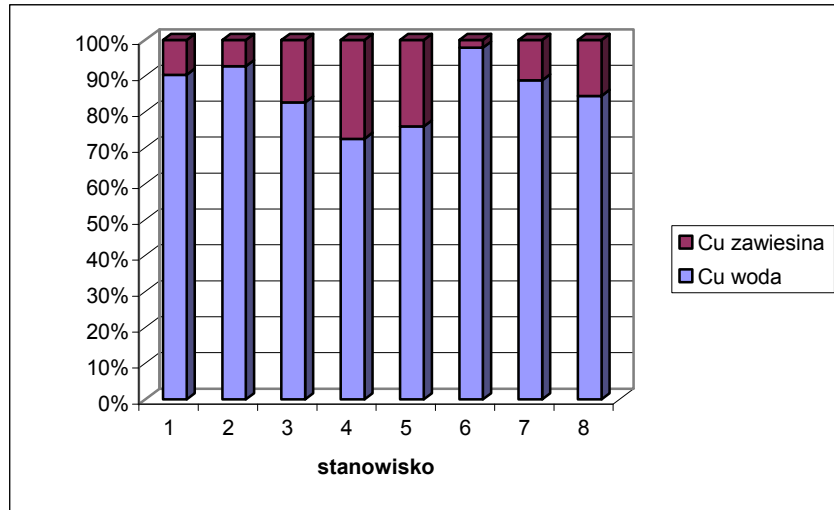


Zał. 8. Udział procentowy Cu, Ni, Mn Fe w wodzie i zawieszynie Kłodnicy – wrzesień 2006

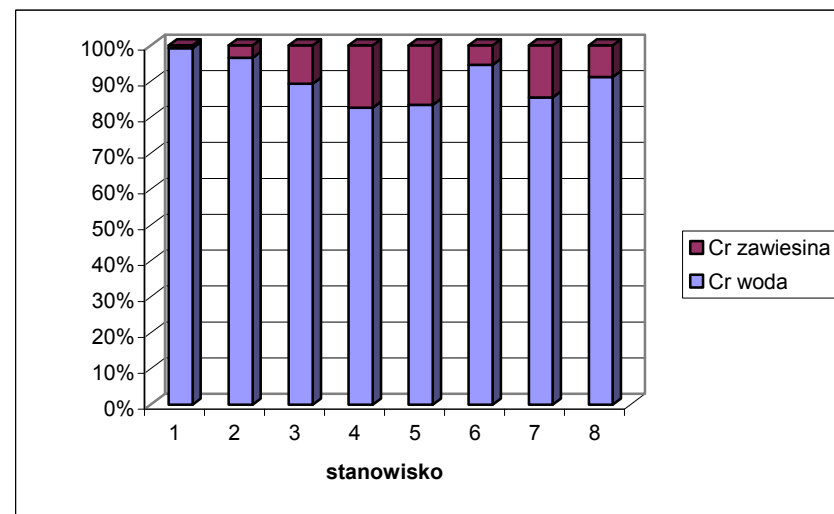
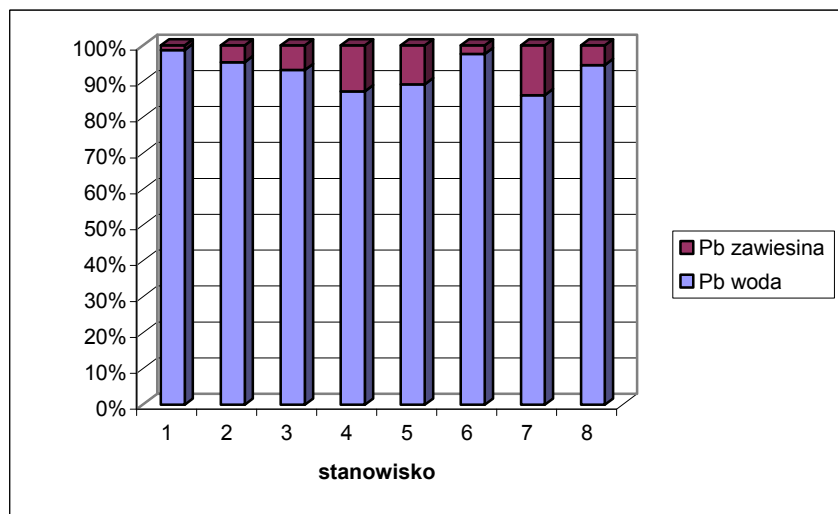
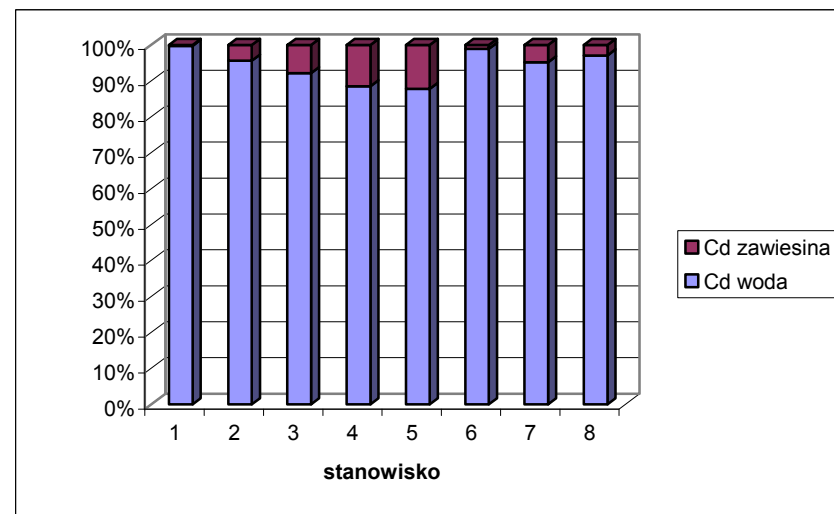
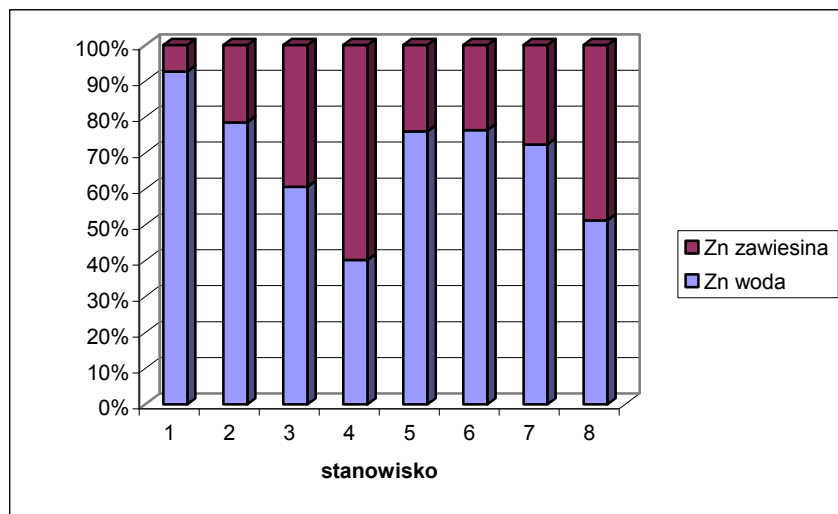


Zał. 9. Udział procentowy Zn, Pb, Cd i Cr w wodzie i zawieszynie Kłodnicy – listopad 2006

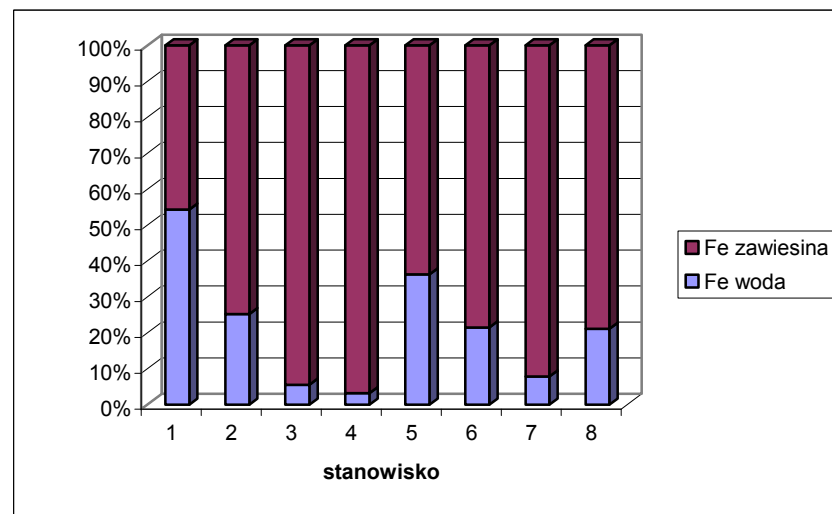
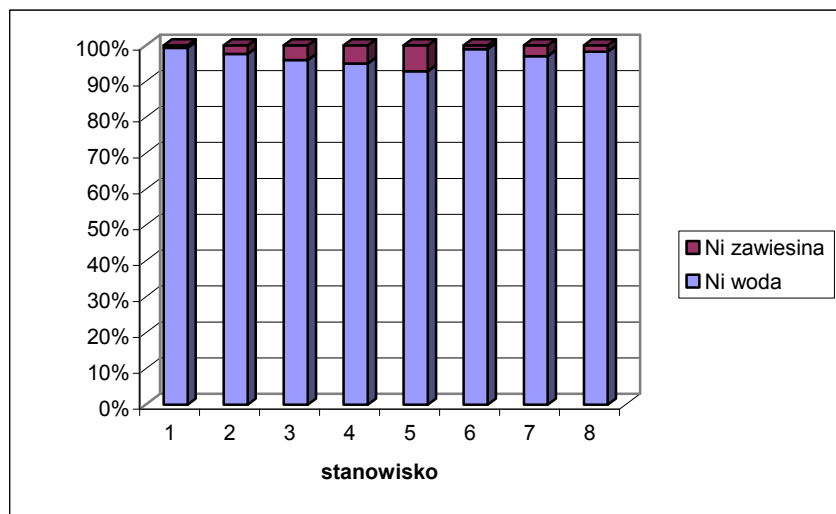
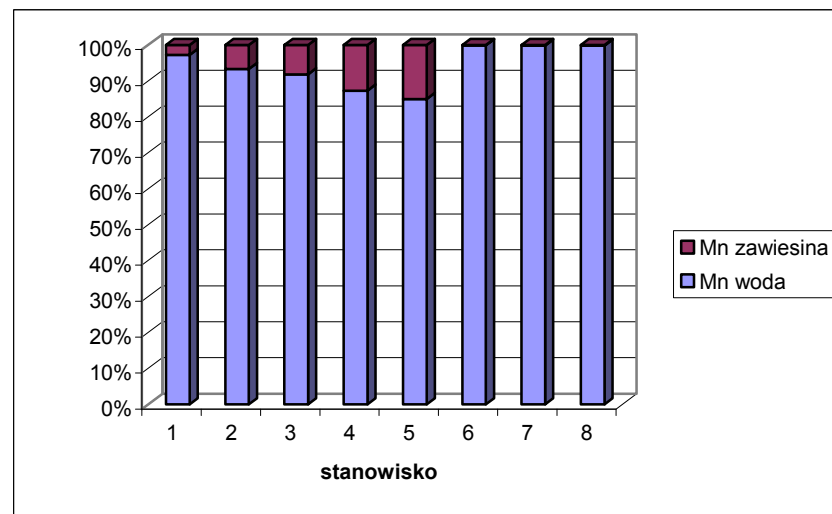
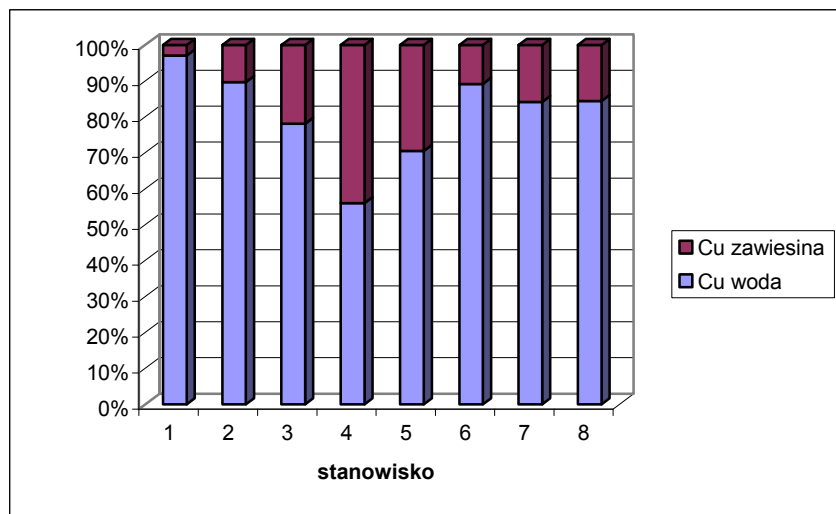




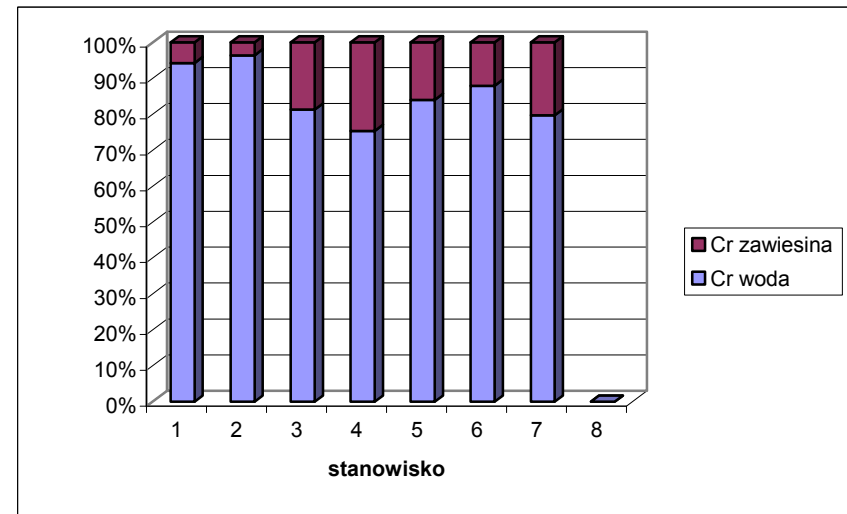
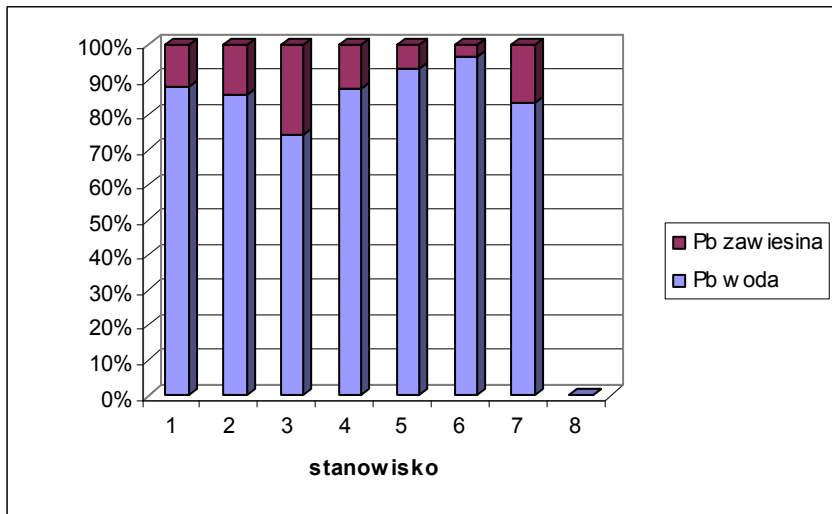
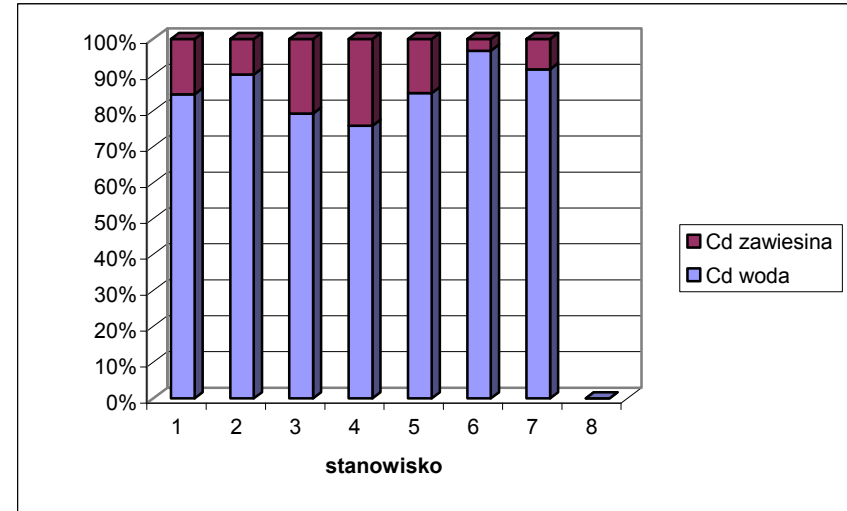
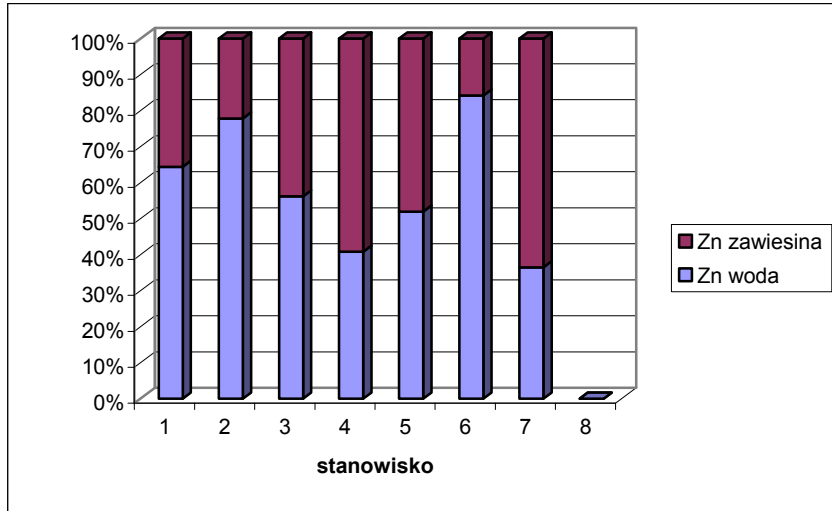
Zał. 10. Udział procentowy Cu, Ni, Mn i Fe w wodzie i zawieszynie Kłodnicy – listopad 2006



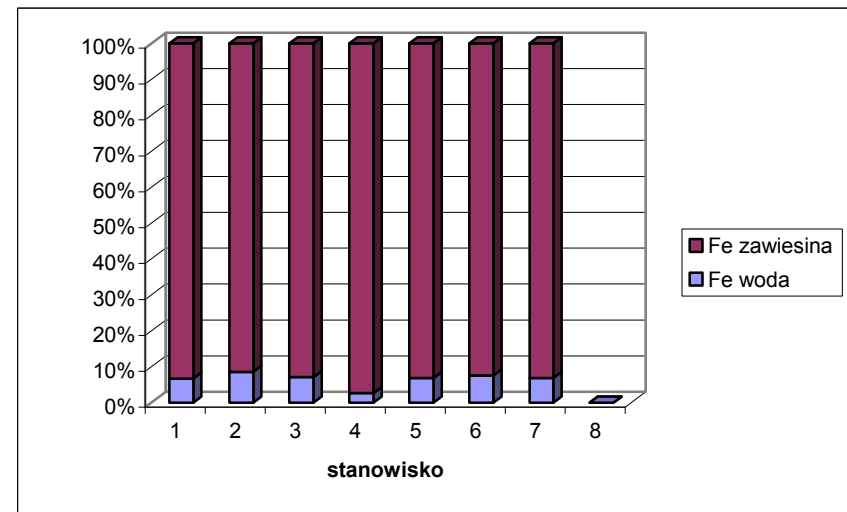
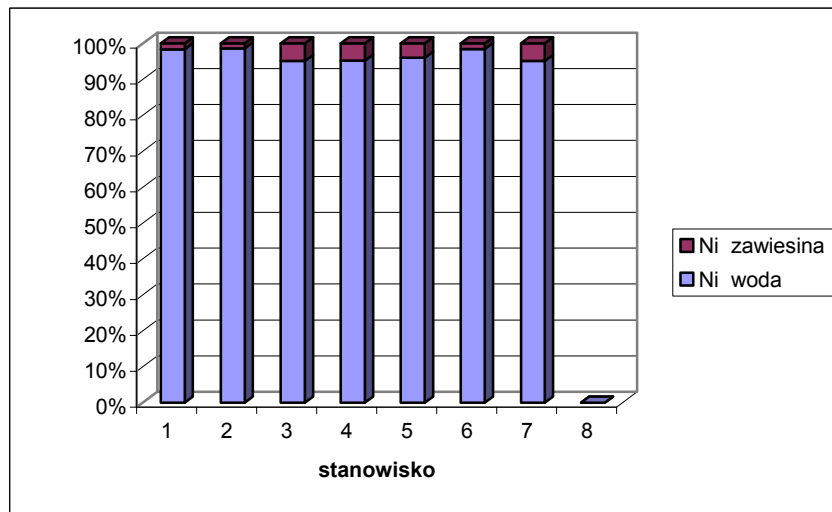
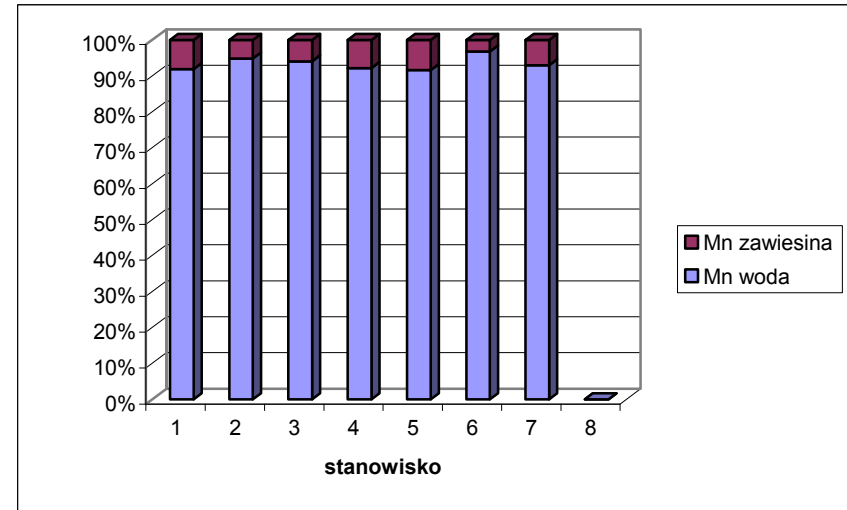
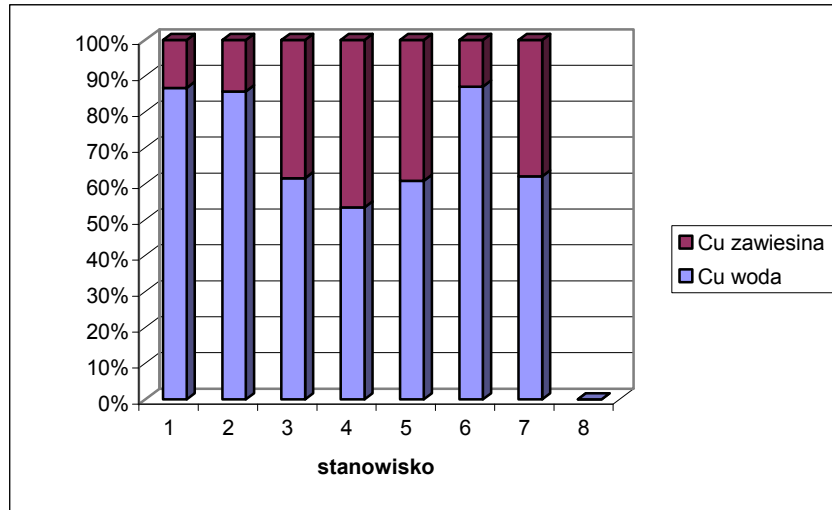
Zał. 11. Udział procentowy Zn, Pb, Cd i Cr w wodzie i zawieszynie Kłodnicy – grudzień 2008



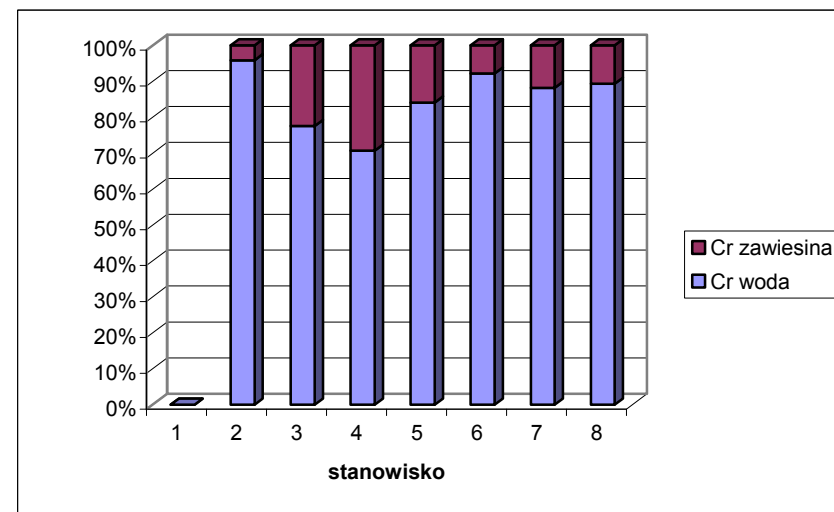
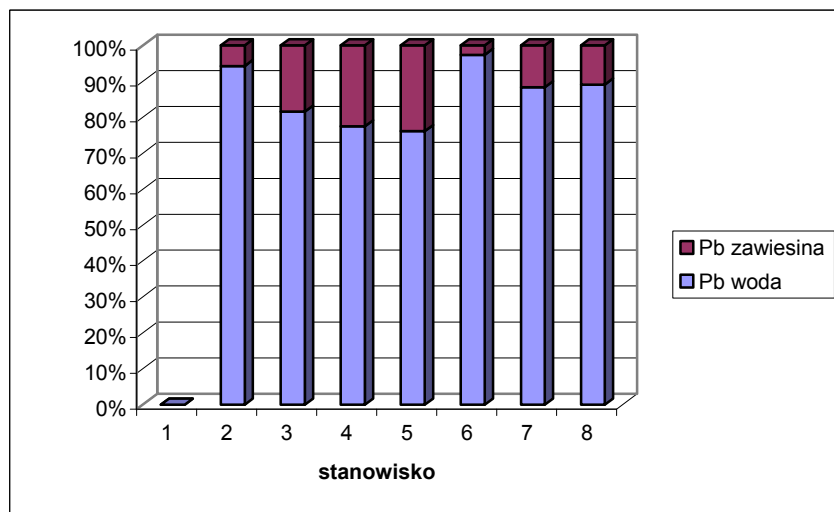
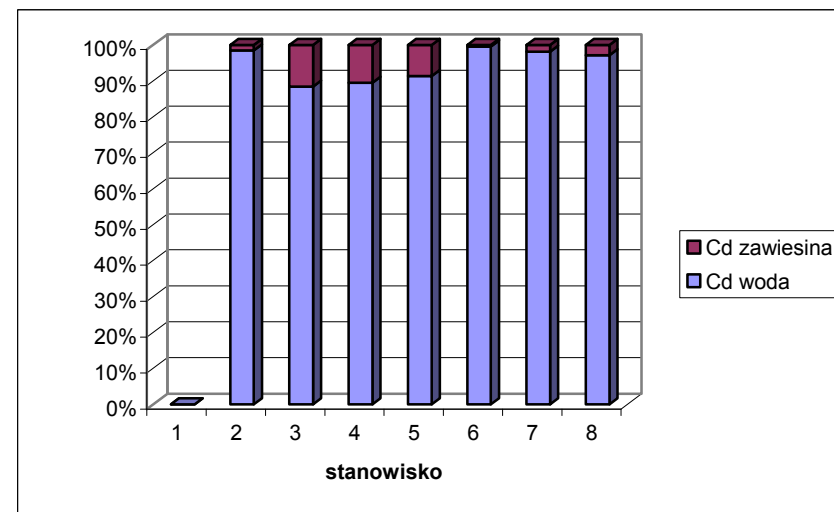
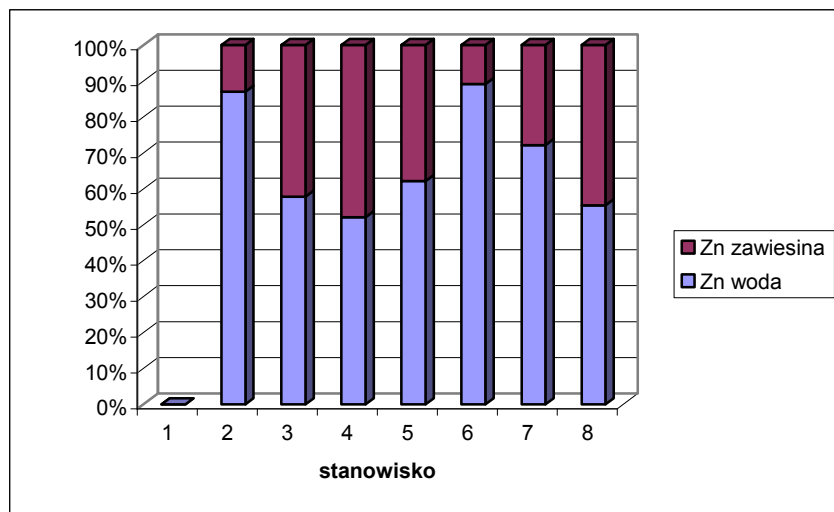
Zał. 12. Udział procentowy Cu, Ni, Mn i Fe w wodzie i zawieszynie Kłodnicy – grudzień 2008



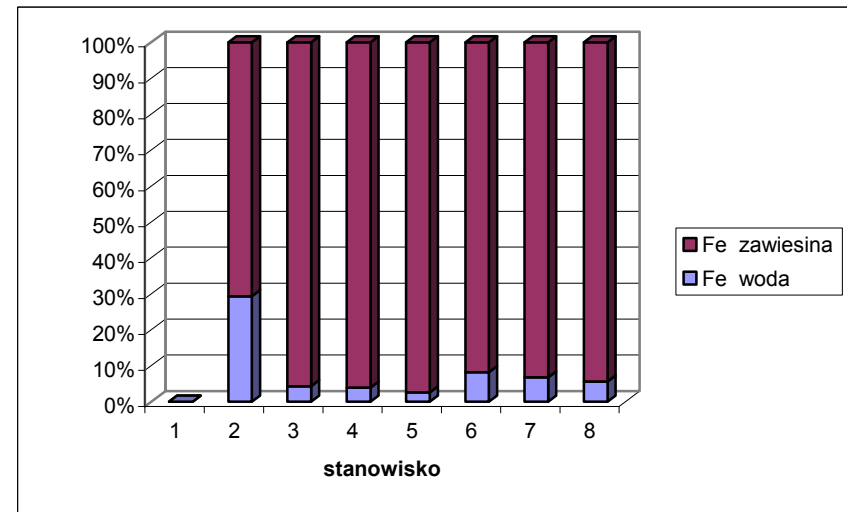
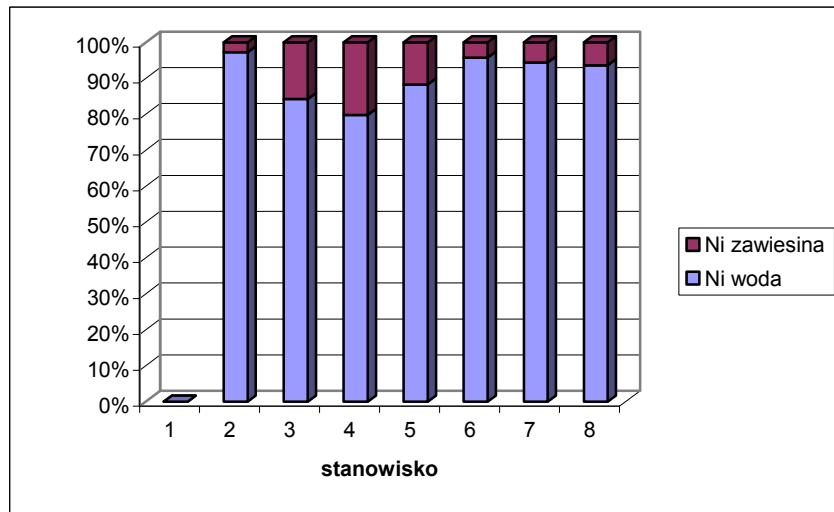
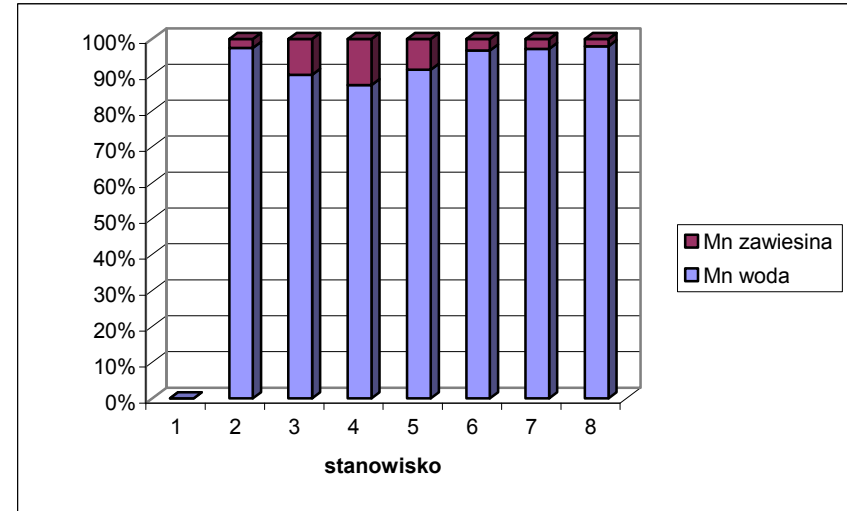
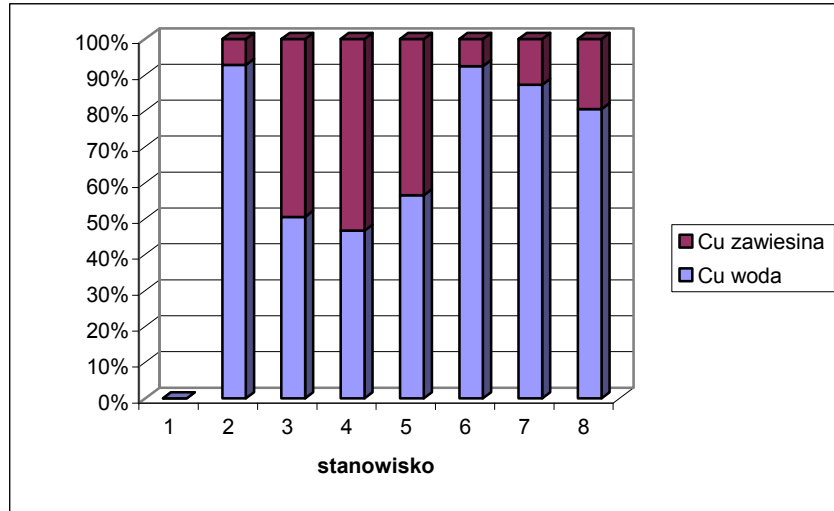
Zał. 13. Udział procentowy Zn, Pb, Cd i Cr w wodzie i zawieszynie Kłodnicy – luty 2009



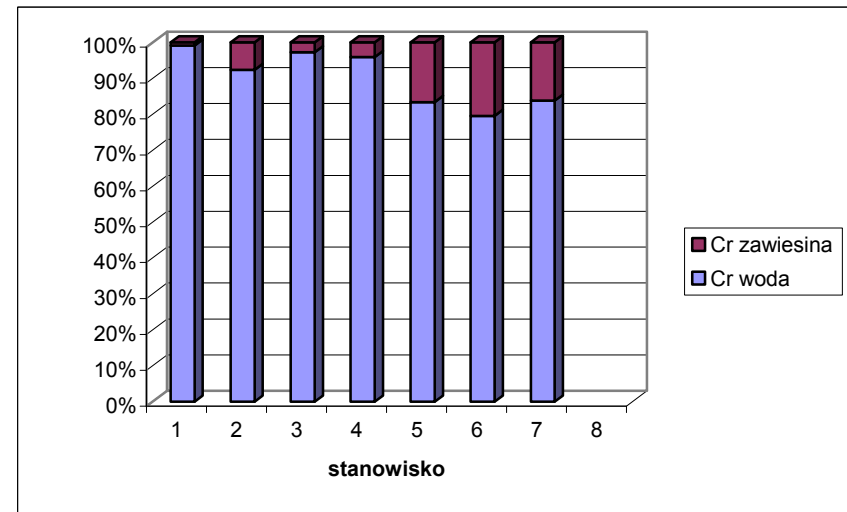
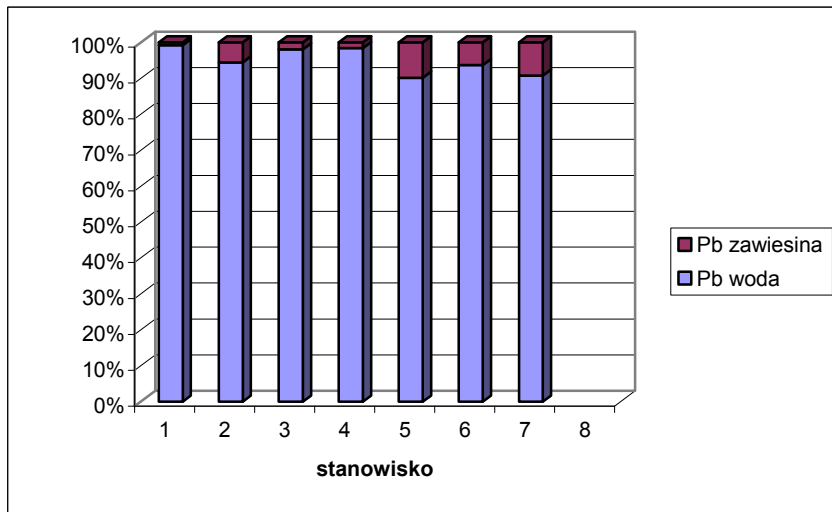
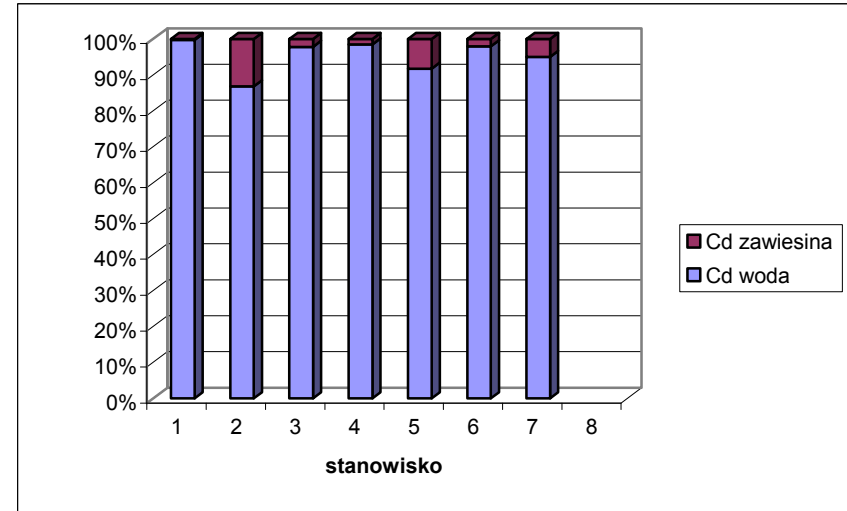
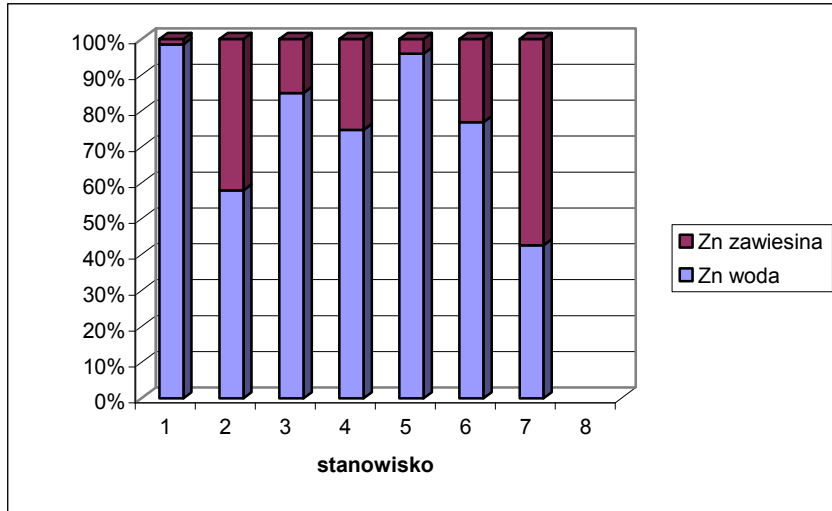
Zał. 14. Udział procentowy Cu, Ni, Mn i Fe w wodzie i zawieszynie Kłodnicy – luty 2009



Zał. 15. Udział procentowy Zn, Pb, Cd i Cr w wodzie i zawieszynie Kłodnicy – kwiecień 2009



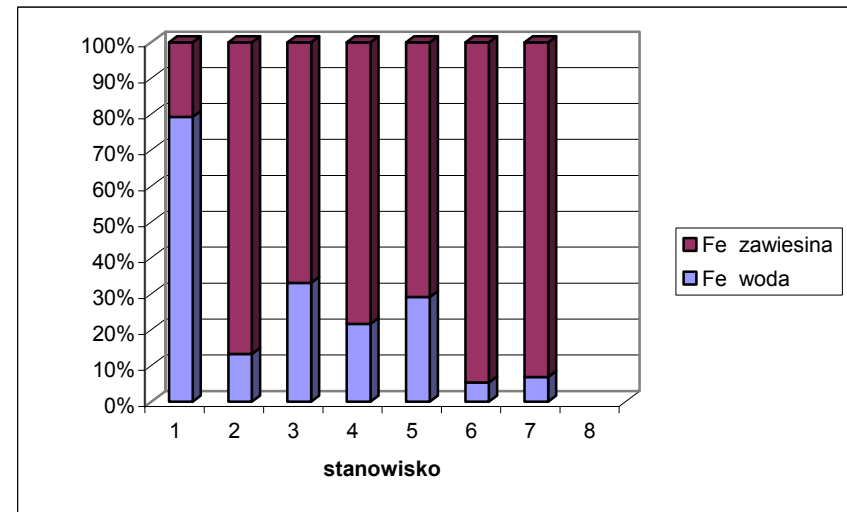
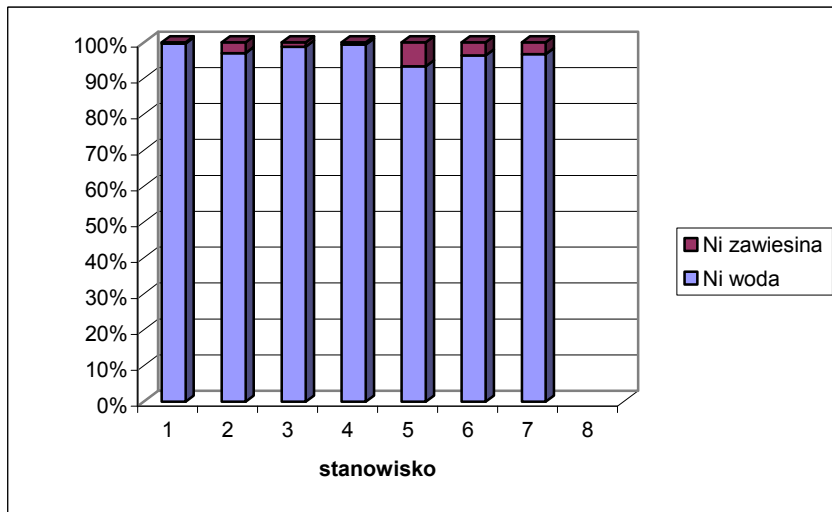
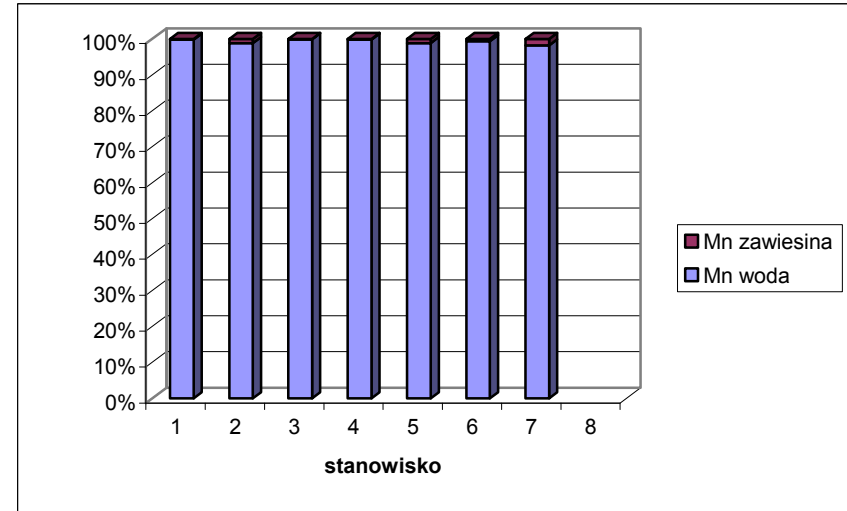
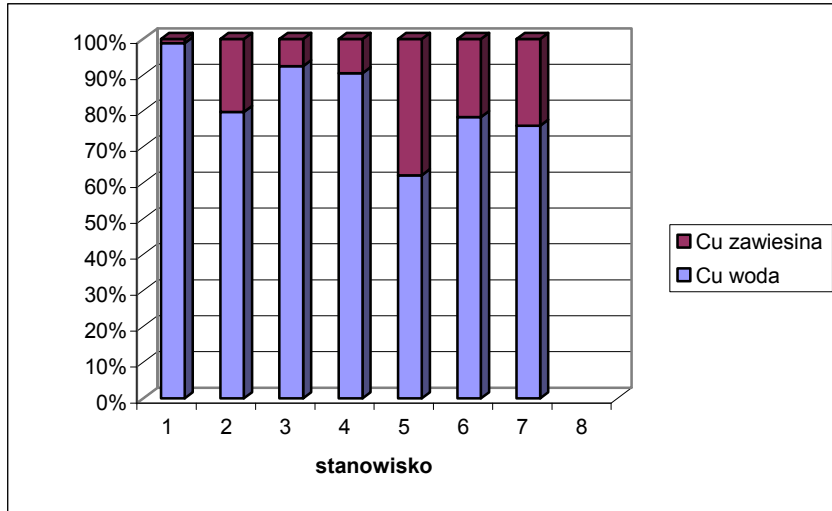
Zał. 16. Udział procentowy Cu, Ni, Mn i Fe w wodzie i zawieszynie Kłodnicy – kwiecień 2009



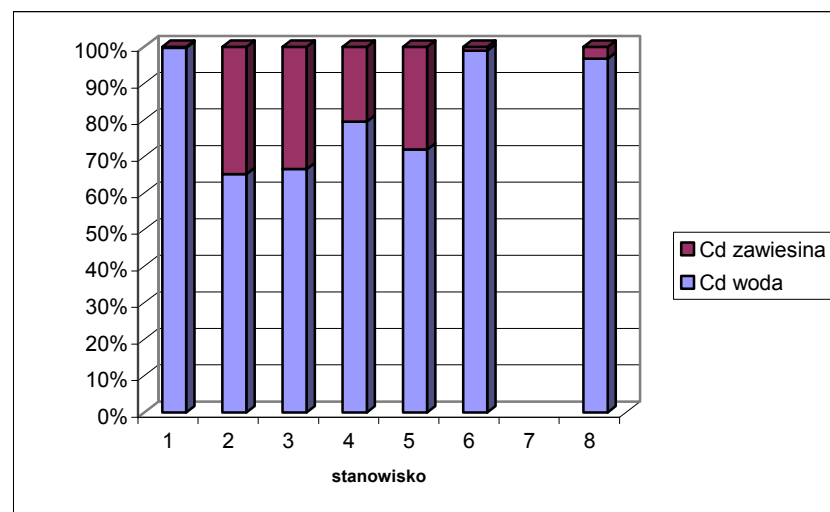
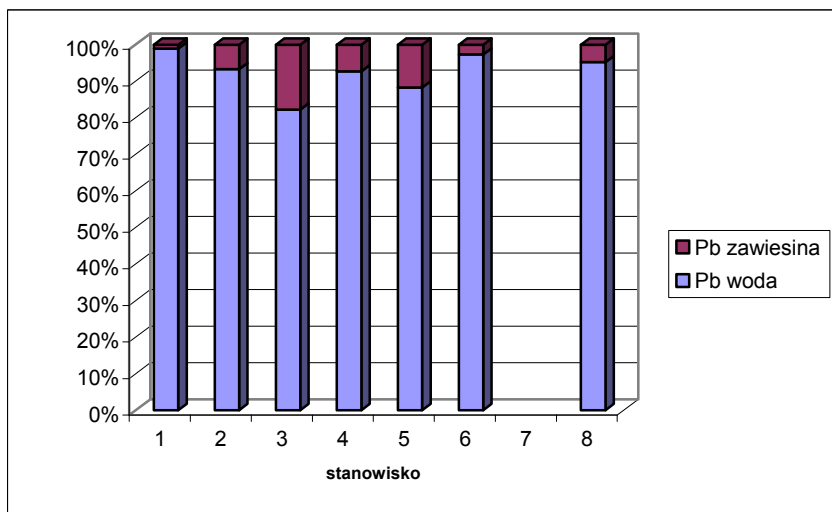
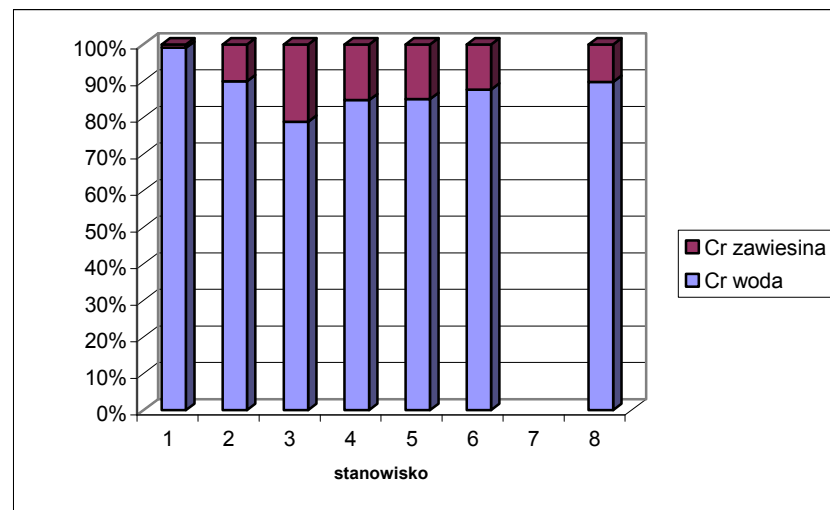
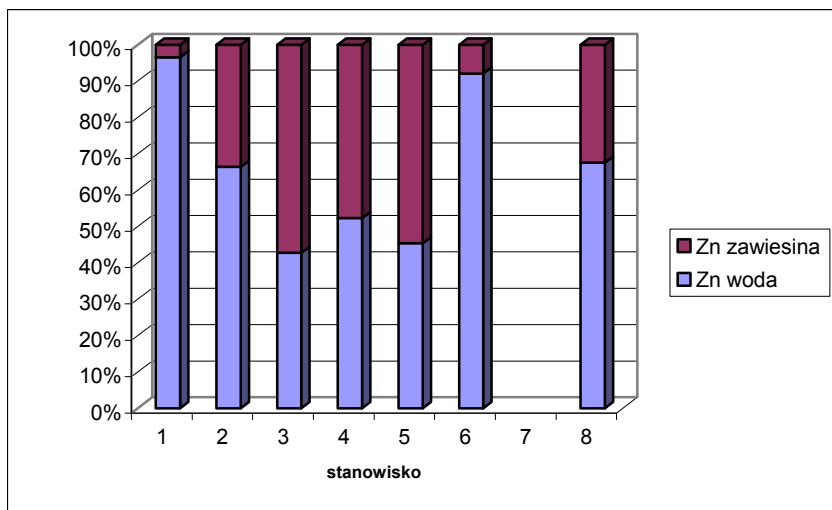
Zał. 17. Udział procentowy Zn, Pb, Cd i Cr w wodzie i zawieszynie Kłodnicy – lipiec 2009



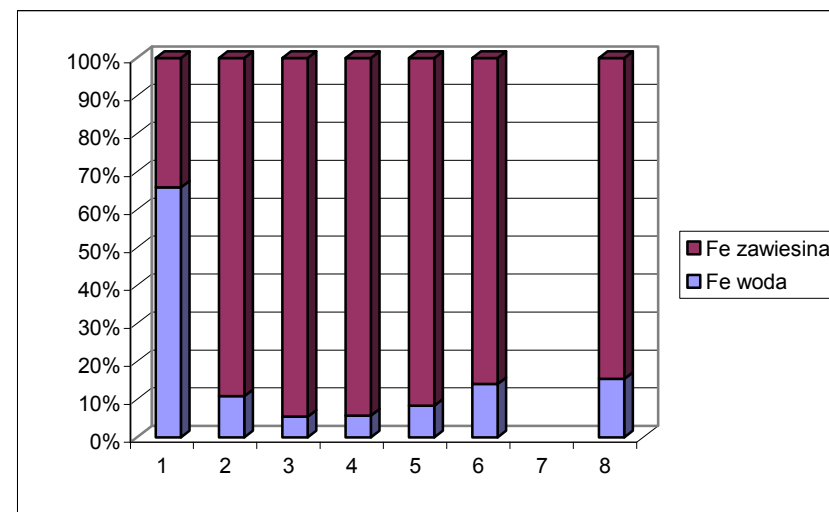
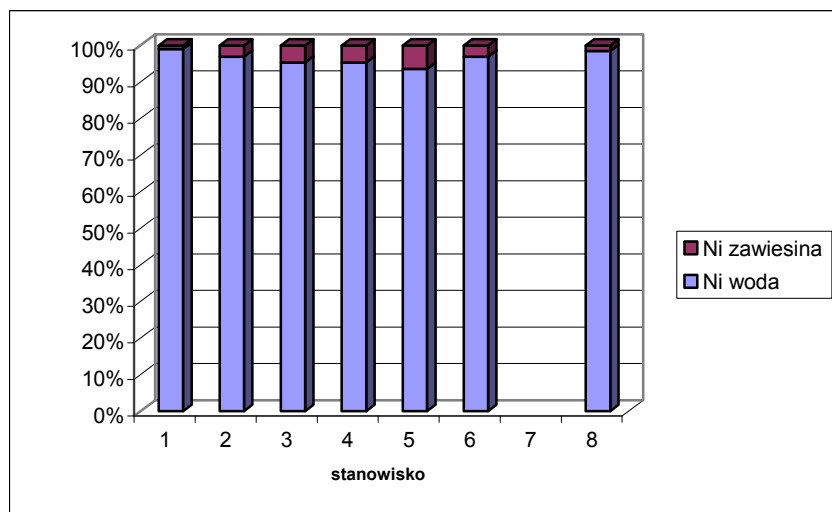
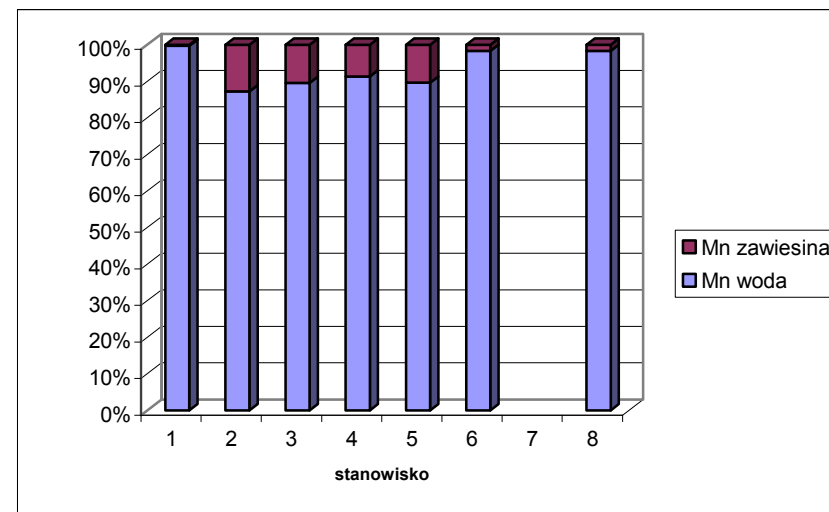
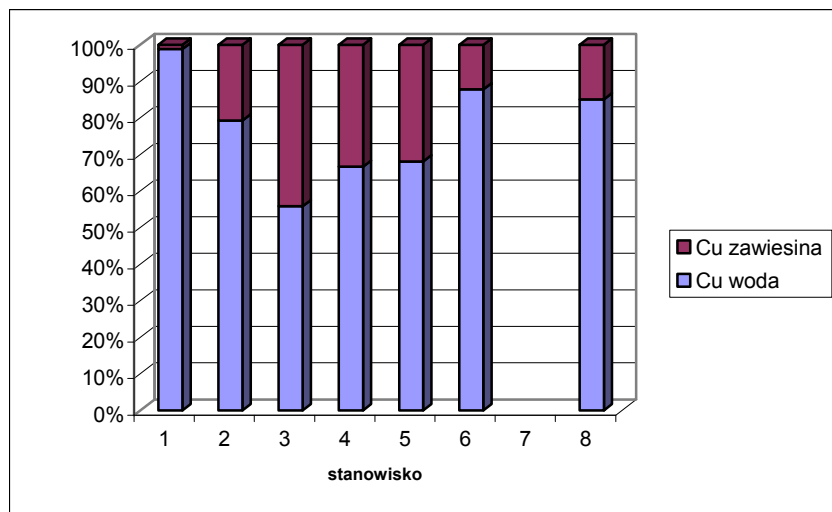
Rola zawiesin w transporcie metali ciężkich w płynących wodach powierzchniowych



Zał. 18. Udział procentowy metali ciężkich w wodzie i zawieszynie Kłodnicy – lipiec 2009



Zał. 19. Udział procentowy Zn, Pb, Cd i Cr w wodzie i zawieszynie Kłodnicy – listopad 2009



Zał. 20. Udział procentowy Cu, Ni, Mn i Fe w wodzie i zawieszynie Kłodnicy – listopad 2009