Krzysztof LABUS

METALE CIĘŻKIE W OSADACH DENNYCH ZLEWNI BIAŁEJ PRZEMSZY

Streszczenie. Przedstawiono rezultaty badań zawartości Cd, Pb i Zn w osadach dennych zlewni Białej Przemszy. Metale te występują w koncentracjach znacznie przekraczających naturalne tło geochemiczne, a ich obecność jest pozytywnie skorelowana z występowaniem Fe i Mn w badanych osadach.

HEAVY METALS IN BED SEDIMENTS OF THE BIAŁA PRZEMSZA RIVER BASIN

Summary. The method and results of analysis of Cd, Pb, and Zn contents in river bed sediments of the Biała Przemsza river basin are presented in the paper. These metals concentrations significantly exceed the natural hydrochemical background, and their presence is positively correlated to Fe and Mn occurrence in the sediments.

1. Wstęp

Zlewnia Białej Przemszy jest obszarem silnie przekształconym przez działalność człowieka: urbanizację, intensywną eksploatację złóż rud Zn-Pb, węgla kamiennego i surowców skalnych oraz aktywność w innych dziedzinach przemysłu. Przepływy rzeczne i jakość ich wód uległy zmianom na skutek zrzutów ścieków przemysłowych, poborów wód powierzchniowych ujęciami oraz drenażu górniczego. Nadmiernemu zanieczyszczeniu uległy osady denne - ważny element funkcjonowania ekosystemów wodnych i krążenia pierwiast-ków w środowisku wód powierzchniowych.

Celem przedstawionej pracy było określenie stopnia zanieczyszczenia niektórymi metalami ciężkimi (Cd, Pb i Zn) osadów cieków powierzchniowych zlewni Białej Przemszy, oraz zbadanie potencjalnych relacji pomiędzy ich stężeniami a obecnością Fe i Mn w tych osadach.

2. Środowisko wód powierzchniowych zlewni Białej Przemszy

Źródłowy odcinek Białej Przemszy charakteryzuje się wodami o wysokiej klasie czystości, mimo to, w przekrojach w Chrzastowicach i w Golczowicach (rys. 1), steżenia Zn i Pb były przekraczane. Od ujścia Białej jakość wód Białej Przemszy pogarsza sie, miedzy innymi skutkiem wzrostu stężeń Zn i Pb, związanych z zanieczyszczeniami pochodzącymi ze zrzutów ZGH "Bolesław" oraz ognisk komunalnych Olkusza. Poniżej ujścia Białej, wody Białej Przemszy są zdeklasowane przez wysokie stężenia Zn i Pb. Spośród dopływów Białej Przemszy najczystsza jest Centuria, wiodąca wody o I klasie czystości. Potok Warwas odprowadzający wody z terenów działalności ZGH "Bolesław" jest ponadnormatywnie zanieczyszczony kadmem i cynkiem oraz jonami siarczanowymi. Wody Sztoły są także zanieczyszczone metalami ciężkimi - Zn i Pb w wyniku odprowadzania wód kopalnianych z kopalni "Olkusz" do Kanału Południowego, łączącego się ze Sztołą na wysokości Bukowna. Pozostałe wskaźniki jakości wód tej rzeki odpowiadają normom. Kozi Bród od 1995 roku badany jest jedynie w jednym przekroju monitoringowym, u ujścia. W 1996 roku zanotowano tam ponadnormatywne stężenia Zn i Pb. W latach 1993 - 1996 normy stężeń Zn i Pb przekraczane były także w punktach badawczych położonych w wyższym biegu Koziego Brodu, a w 1994 roku także i w jego dopływie - Jaworzniku. Potok Bobrek jest silnie zanieczyszczony już w górnym biegu (poniżej koksowni "Przyjaźń"). Ponadnormatywne zanieczyszczenie jego wód, o którym stanowią między innymi stężenia Zn i Pb, widoczne jest aż do ujścia Potoku do Białej Przemszy. Rakówka - dopływ Bobrka - charakteryzuje się wodami ponadnormatywnie zanieczyszczonymi cynkiem i ołowiem [1].

Do najistotniejszych czynników wpływających na degradację środowiska wodnego zlewni Białej Przemszy zaliczono: działalność przemysłu cynkowo-ołowiowego, skoncentrowaną w Olkuskim Rejonie Rudnym, punktowe zrzuty ścieków i wód dołowych z zakładów przemysłowych i kopalń, atmosferyczną depozycję zanieczyszczeń oraz składowanie odpadów [2].



- Rys. 1. Mapa zlewni Białej Przemszy. Objaśnienia: 1 granica zlewni, 2 granica zlewni niepewna, 3 granica zlewni cząstkowej, 4 punkty poboru osadów dennych, 5 miejscowości
- Fig 1. Map of the Biała Przzemsza river basin. Description: 1 border of the basin; 2 uncertain watershed; 3 - border of a subbasin; 4 - river bed sediments sampling points, 5 - localities

3. Metody badawcze

Prace terenowe przeprowadzono w 1996 roku. Do poboru próbek osadów dennych zastosowano próbnik typu Eckman-Birge. Pobrane próby przenoszono do naczyń propylenowych o objętości 0.5 dm³, umytych uprzednio gorącą wodą, dwukrotnie 10% spektralnie czystym HCl oraz dwukrotnie wodą redestylowaną. Po dostarczeniu do laboratorium próby były przesiewane przez sito polietylenowe o średnicy oczek 0.5 mm. Suszenie odbywało się w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C, przy podciśnieniu 0.03 MPa do stałej masy. Wysuszony osad poddawano rozdrabnianiu i mieleniu w młynie odśrodkowym do średnicy mniejszej od 0.01 mm. Osad poddawano mineralizacji przy zastosowaniu systemu mineralizacji mikrofalowej. Próby osadu o wadze 250 mg ⁺/- 20%

zadawano mieszaniną kwasu azotowego i fluorowodorowego Suprapur (Merck) w ilościach odpowiednio 3 i 2 cm³, dodawano także 1 cm³ wody utlenionej. Po przeprowadzeniu procesu dodawano ponownie 0.5 cm³ kwasu azotowego oraz 10 cm³ wody, przenoszono do kolb miarowych o obj. 50 cm³ i uzupełniano do kreski wodą. W wyniku opisanej mineralizacji uzyskiwano klarowny roztwór. Zawartość metali w zmineralizowanych osadach dennych oznaczano metodą płomieniową absorbcyjnej spektrofotometrii atomowej z użyciem spektrofotometru AAS-30 (Carl-Zeiss Jena). Podczas pomiarów stosowano deuterową korektę tła.

4. Rezultaty badań

Rezultaty oznaczeń metali w pobranych próbkach osadów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Lokalizacia Rzeka		Fe	Zawartość Mn	metali cież Zn	kich (ppm) Pb	Cd
Golczowice Biała Przemsza	rnax średnia arytm. min	473 359 131	181 160 121	78 47 26	28 22 13	1 1,25 2
Błędów Biała Przemsza	max średnia arytm. min	1170 869 525	124 89 55	54 49 46	10 8 6	1 1,25 2
Sławków Biała Przemsza	max średnia arytm. min	13476 9330 4850	431 279 138	12717 8173 2163	2568 985 378	57 39 11
Ryszka Sztoła	max średnia arytm. min	16953 14083 9972	745 629 485	15990 13155 7200	3165 2342 1330	92 75 41
Maczki Biała Przemsza	max średnia arytm. mîn	2086 1512 345	43 27 11	426 291 91	108 74 22	6 4 2
Szczakowa Kozi Bród	max średnia arytm. min	16351 8545 4948	263 136 80	1244 991 324	196 135 50	7 4,5 3
Niwka Bobrek	max średnia arytm. min	7434 4885 2235	66 48 27	558 380 259	75 56 29	3 2,75 2
Niwka Biała Przemsza	max średnia arytm. min	1019 987 931	148 130 117	754 707 630	196 172 159	12 10,25 8

Rezultaty oznaczeń metali w osadach dennych zlewni Białej Przemszy

Wszystkie pobrane osady miały charakter piaszczysty. Osady pobrane z dna Bobrka posiadają zapewne charakter redukcyjny - jako jedyne cechowały się ciemną barwą i charakterystycznym, gnilnym zapachem. Na uwagę zasługuje fakt występowania wysokich stężeń metali ciężkich w osadach dennych pobranych w Sławkowie i Ryszce. Wysokie koncentracje są efektem odprowadzania ścieków poprodukcyjnych z przemysłu Zn-Pb zarówno do wód rzeki Białej powyżej Sławkowa, jak i do Sztoły. Niewielkie koncentracje metali typowe są dla górnego odcinka Białej Przemszy - do wodowskazu w Błędowie. Jest to związane z niskim poziomem naturalnego tła geochemicznego (rzeka drenuje tu, istniejący w utworach jury, Główny Zbiornik Wód Podziemnych Krzeszowice-Pilica) oraz niewielkim zanieczyszczeniem wód powierzchniowych. Zwraca uwagę wyraźne zmniejszenie się zawartości metali ciężkich na odcinku od Sławkowa do Maczek i ponowny niewielki wzrost stężeń w profilu ujściowym Białej Przemszy w Niwce, zilustrowane przykładem zawartości Pb w badanych osadach – rys.2. Zjawisko to znajduje uzasadnienie w procesie samooczysz-czania się wody w funkcji odległości od źródła zanieczyszczenia.



Rys. 2. Zawartość ołowiu w osadach dennych zlewni Białej Przemszy Fig. 2. Lead concentrations in river bed sediments within the Biała Przemsza basin

Pomiary stężeń metali ciężkich w osadach dennych Białej Przemszy i jej dopływów dokonywane były dotychczas sporadycznie, ponadto żaden z punktów krajowego monitoringu osadów dennych nie jest zlokalizowany na terenie badanej zlewni. Porównania uzyskanych wyników można dokonać w oparciu o dostępne publikacje [3, 4, 5]. Zestawienie rezultatów oznaczeń zawartości metali ciężkich w osadach dennych z terenu zlewni ukazano w tabeli 2.

Maksymalne zawartości metali oznaczone w 1996 roku są zbliżone do przedstawionych w pracy Suschki et al. (1994); porównanie z danymi opublikowanymi w pracy Pasternaka (1974) wskazuje, iż w stosunku do 1974 nastąpiła wyraźna akumulacja Zn i Pb w profilu w

Sławkowie. Zauważalny jest także spadek zanieczyszczenia osadów w profilu Maczki; koncentracje Zn w profilu Niwka na Białej Przemszy nie uległy zmianie, w przeciwieństwie do zawartości Pb - kilkakrotny wzrost koncentracji. Wyjaśnienie tego zjawiska leży zapewne w zmianach aktywności zlokalizowanych na terenie zlewni źródeł zanieczyszczeń na przestrzeni ponad dwudziestu lat, nie można także wykluczyć różnic w zachodzących procesach hydrogeochemicznych.

Tabela 2

Zestawienie rezultatów oznaczeń zawartości metali ciężkich w osadach dennych z terenu zlewni Białej Przemszy

Źródło informacji	Lokalizacja punktu		Zawartość metali ciężkich [ppm]			
			Zn	Pb	Cd	
[3]	Biala Przer	nsza	do 16500	do 4100	do 73	_
[4]	Sławków	B. Przemsza	śr. 100	śr. 50	-	
[4]	Maczki		śr. 1500	śr. 150	-	_
[4]	Niwka		śr. 880	śr 29	-	
[5]	woj. katowickie		do 4654	do 1096	do 65,2	

5. Relacje pomiędzy stężeniami Cd, Pb i Zn a obecnością Fe i Mn w osadach dennych

Uzyskane oznaczenia pozwoliły na przeprowadzenie analizy regresji stężeń Cd, Pb i Zn względem koncentracji Mn i Fe w zbadanych osadach. Zakładano bowiem, iż wobec piaszczystego charakteru osadów obecność Mn i Fe, tworzących na ziarnach osadów powłoki amorficznych wodorotlenków, może okazać się ważnym czynnikiem regulującym stężenia pozostałych metali. Stwierdzono istotne korelacje (p<0,001) pomiędzy stężeniami Cd, Pb i Zn a zawartością Fe oraz Mn, traktowanymi jako zmienne niezależne. Zależności te opisano funkcjami liniowymi, uzyskując wysokie współczynniki determinacji (R²>0,85). Przykład zależności stężeń Zn od zawartości Fe w osadach przedstawia rys. 3. Należy zaznaczyć, że w przekrojach monitoringowych na Sztole i Białej Przemszy w Sławkowie, gdzie ładunki metali są zdominowane przez dopływy ścieków z zakładów przemysłu cynkowo-ołowiowego, wpływ koncentracji Fe na stężenia Zn jest wyraźniejszy niż pozostałych przekrojach. Odnosi się to szczególnie do przekrojów zdominowanych przez dopływy z przemysłu metalurgii żelaza – Bobrek, lub przemysłu energetycznego i górnictwa węgla kamiennego –Kozi Bród.



Rys. 3. Zależność stężeń Zn od zawartości Fe w osadach dennych zlewni Białej Przemszy Fig. 3. Dependence of Zn content on Fe concentration in the Biała Przemsza basin's river bed sediments

Wyniki analizy regresji wielokrotnej kolejnych zmiennych zależnych (Cd, Pb, Zn) dowodzą wyraźnej korelacji stężeń kolejnych metali z koncentracjami Fe i Mn. Poniżej (tab. 3) przedstawiono równania funkcji regresji opisujacych te zależności oraz współczynniki determinacji tych funkcji.

Tabela 3

Równania funkcji regresji opisujacych zależności stężeń Cd, Pb i Zn od koncentracji Fe i Mn w osadach dennych zlewni Białej Przemszy

Funkcja	Wspł. determinacji R ²	
Zn = -1820 + 0,47Fe + 14,26 Mn	0,94	
Pb = -343 + 0,051Fe + 3,187Mn	0,90	P<0,0001
Cd = -8,05 + 0,018Fe + 0,0925Mn	0,94	

Relacje pomiędzy obecnością Fe i Mn a stężeniami pozostałych metali ciężkich zobrazowano także graficznie – rys. 4 do 6.

Powyższe diagramy obrazują wyraźnie zależność wzrostu stężeń analizowanych metali ciężkich od rosnącej zawartości Fe i Mn w osadach.



- Rys. 4. Zawartość Cd na tle Fe i Mn w osadach dennych zlewni Białej Przemszy
- Fig. 4. Cd contents on the background of Fe and Mn concentrations in the Biała Przemsza basin's river bed sediments



- Rys. 5. Zawartość Pb na tle Fe i Mn w osadach dennych zlewni Białej Przemszy
- Fig. 5. Pb contents on the background of Fe and Mn concentrations in the Biała Przemsza basin's river bed sediments



Rys. 6. Zawartość Zn na tle Fe i Mn w osadach dennych zlewni Białej Przemszy

Fig. 6. Zn contents on the background of Fe and Mn concentrations in the Biała Przemsza basin's river bed sediments

6. Podsumowanie

Analizowane osady, z wyjątkiem pobranych w źródłowym odcinku Białej Przemszy, charakteryzują się zawartościami metali ciężkich podwyższonymi w stosunku do tła geochemicznego, wynoszącego dla osadów dopływów Wisły: 45 ppm dla Pb, 2 ppm dla Cd i 110 ppm dla Zn [6]. Ponadto wyraźnie zaznaczone są w nich zależności stężeń badanych metali ciężkich od obecności Fe i Mn.

Zastosowana w badaniach metoda ekstrakcji pozwala na oznaczenie całości metali, począwszy od faz na pozycjach jonowymiennych, poprzez zaadsorbowane na powierzchni ziarn mineralnych, na wkomponowanych w struktury krystaliczne minerałów kończąc [7]. Można sądzić, że wyniki osiągnięte tą metodą powinny być wyższe od rezultatów uzyskanych przy zastosowaniu metodyki użytej przez PIG podczas monitoringu geochemicznego osadów wodnych w Polsce (vide tab. 2). Stosowana tam metoda ekstrakcji, przy użyciu HCl, może okazać się mało dokładna wobec faz związanych z węglanami, siarczkami i amorficznymi wodorotlenkami Fe i Mn oraz substancją organiczną. Wydaje się, iż dla potrzeb dalszych,

poważnych przedsięwzięć badawczych, należałoby zastosować ekstrakcję sekwencyjną, pozwalającą na wydzielenie najważniejszych, łatwo uwalnianych i biodostepnych faz metali ciężkich.

LITERATURA

- OBiKŚ Ośrodek Badań i Kontroli Środowiska w Katowicach materiały archiwalne, 1996.
- Labus K.: Pochodzenie i ocena zanieczyszczenia środowiska wodnego zlewni Białej Przemszy niektórymi metalami ciężkimi (Cd, Pb, Zn). Praca dokt. Arch. Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej WNoZ U.Śl., 1996.
- Suschka J., Ryborz S., Leszczyńska I.: Surface water and sediment contamination in an old industrial region of Poland -two critical examples. Wat. Sci. Tech. Vol. 29, Nr3, 1994.
- 4. Pasternak K.: The accumulation of heavy metals in the bottom sediments of the River Biała Przemsza as an indicator of their spreading by water courses from the centre of the zinc and lead mining and smelting area. Acta Hydrobiol. vol. 16, nr 1, Kraków 1974.
- Bojakowska I., Gliwicz T., Sokołowska G.: Wyniki monitoringu geochemicznego osadów wodnych Polski w latach 1996 i 1997. Bibl. Monit. Środow., Warszawa 1998.
- Kabata-Pendias A., Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa 1993.
- 7. Horowitz A., J.: A primer on sediment-trace element chemistry. Lewis Publishers, 1994.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Tadeusz Kapuściński

Abstract

Assessment of the Biała Przemsza basin river bed sediments pollution with Cd, Pb and Zn, as well as examination of relationships between these metals concentrations, and Fe and Mn presence in the sediments were within the scope of this work. The sediments were sampled in 1996 in 8 points (Fig.1). Sediments were digested in HNO₃, HF and H_2O_2 , and metals contents were examined using AAS method. Table 1 presents the analysies results. Analysed

sediments contain elevated amounts of Cd, Pb and Zn, when compared to the natural geochemical background. The lowest metals concentrations are specific for the source part of the Biała Przemsza river. Sediments at Sławków and Ryszka monitoring points showed considerable contamination with heavy metals, resulting from Zn-Pb industry effluents discharge (Fig.2). The obtained results compared to literature data (Tab. 2), reveal differences in sediments contamination degree, due to some changes in pollution sources activity. The same comparison suggests that heavy metals extraction method applied in this work is more effective when analysing metals adsorbed at amorphous Fe and Mn hydroxides than the method used by Polish Geological Institute in the project of the monitoring of river bed sediments in Poland, Contents of Cd, Pb and Zn in examined sediments are positively correlated to Mn and Fe. Linear regression functions for these relationships (Fig. 3, Tab. 3) are characterised by high determination factors. Multiple regression results (contents of Cd, Pb and Zn were dependent, and Fe and Mn – independent variables) demonstrated even better the correlation of these metals with Fe and Mn concentrations (Tab. 3., Figs 4 to 6).