

Izabela BOJAKOWSKA
Państwowy Instytut Geologiczny
00-975 Warszawa, ul. Rakowiecka 4

KADM W OSADACH WISŁY - MONITORING GEOCHEMICZNY OSADÓW WODNYCH POLSKI

Streszczenie. Kadm w osadach Wisły występuje od $<0,5$ ppm do stężeń przekraczających 100 ppm. Wysokie i podwyższone zawartości kadmu są obserwowane w osadach Wisły wzdłuż jej górnego i środkowego biegu - od ujścia Przemszy aż po Wyszogród. W dolnym odcinku Wisły, poniżej zbiornika wrocławskiego, podwyższone zawartości kadmu rejestrowane są sporadycznie. Wśród dopływów Wisły najwyższe zawartości kadmu wykrywane są w osadach Przemszy, Chechła i Jeziorki.

CADMIUM IN THE WISŁA RIVER SEDIMENTS - GEOCHEMICAL MONITORING OF RIVER SEDIMENTS IN POLAND

Summary. In the Vistula river sediments cadmium range from $<0,5$ ppm to concentrations exceeding 100 ppm. High and raised contents of cadmium in sediments are observed along upper and middle course of the Vistula river – from the Przemsza river mouth as far as Wyszogród. In lower course of the Vistula river below the Włocławek reservoir cadmium increased concentration in sediments are recorded sporadically. Among the Vistula tributaries the highest cadmium contents in sediments are revealed in the Przemsza, the Chechło and the Jeziorka rivers.

Wstęp

Kadm, obok rtęci i ołowiu, należy do metali stwarzających największe zagrożenie dla człowieka i zwierząt ze względu na wysoki stopień szkodliwości przy jednocześnie łatwym wchłanianiu i stosunkowo długim zatrzymywaniu w organizmie. Jednocześnie jest pierwiastkiem o atrakcyjnych właściwościach, które są wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu. Kadm, podobnie jak większość metali ciężkich trafiających do środowiska wód powierzchniowych zarówno w następstwie procesów geologicznych, jak i w wyniku działalności gospodarczej człowieka, jest zatrzymywany w osadach. Wysokie zawartości tego pierwiastka w osadach wykrywane są najczęściej w pobliżu zrzutów ścieków, np. z zakładów przeróbki i przetwarzania rud cynkowo-ołowiowych, ścieków z zakładów chemicznych produkujących tworzywa sztuczne, z zakładów metalowych i elektronicznych oraz na terenach występowania wychodni skał okruszczonych [1, 6, 8]. W osadach rzek, które są odbiornikami ścieków z górnictwa i hutnictwa rud cynkowo-ołowiowych, zawartość Cd osiąga niekiedy nawet kilkaset ppm, podczas gdy jego przeciętna zawartość kadmu w niezanieczyszczonych osadach mieści się w zakresie 0,04-0,8 ppm [1, 5, 9]. Nadmiernie

zanieczyszczone kadmem osady są niebezpieczne, bowiem mogą nie tylko ujemnie oddziaływać na organizmy wodne, ale pośrednio również na ludzi i dzikie zwierzęta lądowe. Zanieczyszczone osady mogą być także wtórnym źródłem zanieczyszczenia środowiska wód powierzchniowych, jak również gleb tarasów zalewowych [2, 4, 9].

Metodyka i zakres badań

Geochemiczne badania monitoringowe osadów wodnych Polski prowadzone są przez PIG na zlecenie Głównego Inspektora Ochrony Środowiska od roku 1991. Mają one na celu kontrolowanie zawartości metali ciężkich, w tym także kadmu, w osadach powstających współcześnie w rzekach i jeziorach oraz obserwację zmian w ich stężeniu w czasie. Obecnie sieć monitoringu osadów rzecznych obejmuje 301 punktów. Osiemdziesiąt punktów sieci podstawowej badanych jest co roku, zaś pozostałe 221 - w cyklu trzyletnim. Wzdłuż Wisły usytuowane są 23 punkty obserwacyjne, a w pobliżu ujść jej dopływów – 44 punkty. Próbkę osadów są pobierane do badań raz w roku w okresie letnim, w strefie brzegowej rzek, gdzie poniżej poziomu wody gromadzi się drobnoziarnisty materiał zawieszinowy. W badaniach analitycznych wykorzystana jest frakcja ziarnowa osadów <0,2 mm. W próbkach osadów, po uprzednim kwasowym ich rozтворzeniu, jest oznaczana metodą ICP-ES zawartość pierwiastków śladowych.

Omówienie wyników badań

Kadm w osadach Wisły występuje w szerokim zakresie zawartości, od stężeń odpowiadających wartości tła geochemicznego - <0,5 ppm do stężeń przekraczających nawet 100 ppm (tabela 1). Wysokie i podwyższone zawartości kadmu są obserwowane w osadach Wisły wzdłuż jej górnego i środkowego biegu - od ujścia Przemszy aż po Wyszogród. Średnie zawartości kadmu w osadach Wisły obliczone dla poszczególnych przekrojów są bardzo zróżnicowane. Najwyższe zawartości tego pierwiastka rejestrowane są w Oświęcimiu (średnio 58,3 ppm), poniżej ujścia Przemszy oraz w Tyńcu (19,5 ppm) i Niepołomicach (18,2 ppm). W dolnym odcinku Wisły, poniżej zbiornika wrocławskiego, zawartości kadmu wyższe od 1 ppm rejestrowano jedynie w osadach pobieranych w Tczewie. Znaczna część kadmu związanego z zawiesinami transportowanymi przez Wisłę jest zatrzymywana w zbiorniku wrocławskim. Nagromadzone w zbiorniku osady charakteryzują się stosunkowo wysoką zawartością kadmu; średnia geometryczna zawartość Cd w mułkach wynosi 2,8 ppm [3].

Źródłem kadmu w osadach Wisły są nie tylko ładunki zanieczyszczeń trafiające do rzeki wraz ze ściekami z zakładów przemysłowych z miast leżących nad Wisłą np. z Oświęcimia, Krakowa, Tarnobrzegu, Warszawy, Płocka czy Torunia, ale również ładunki tego metalu wnoszone przez wody dopływów. Do Wisły kadm wnoszony jest nie tylko ze ściekami przemysłowymi, ale także ze zrzutami ścieków komunalnych, ze względu na powszechne stosowanie ocynkowanych rur wodociagowych i białych farb zawierających biel cynkową. Kadm stanowi pospolitą domieszkę towarzyszącą cynkowi.

Na podstawie analizy wyników badań uzyskanych w ciągu 12 lat monitoringu osadów wodnych Polski zaobserwowano tendencję do obniżania się stężenia kadmu w osadach Wisły w większości punktów obserwacyjnych zlokalizowanych wzdłuż Wisły, chociaż odnotowano wyraźne zmiany w stężeniu kadmu w osadach na skutek powodzi w 1997 r., np. podwyższenie zawartości kadmu w osadach w rejonie Tarnobrzega i Piotrawina. Ten wzrost stężenia kadmu w osadach związany był rozmyciem i przetransportowaniem w dół rzeki zanieczyszczonych osadów nagromadzonych w górnej Wiśle.

Tabela 1

Zawartość kadmu w osadach Wisły

Lp.	Numer punktu	Lokalizacja (km biegu Wisły)	Zawartość	Lp.	Numer punktu	Lokalizacja (km biegu Wisły)	Zawartość
1	29	Kieźmark (926,0)	$\frac{<0,5-0,5}{<0,5}$	13	61	Góra Kalwaria (477,0)	$\frac{0,6-3,7}{1,9}$
2	366	Tczew (908,5)	$\frac{<0,5-3,5}{1,4}$	14	66	Gołęb (381,0)	$\frac{<0,5-5,2}{1,9}$
3	144	Opalenie (867,5)	$\frac{<0,5-0,6}{<0,5}$	15	309	Piotrów (Solec) (332,0)	$\frac{1,9-7,9}{4,8}$
4	367	Grudziądz (835,0)	<0,5	16	70	Sandomierz (268,5)	$\frac{1,4-7,3}{3,9}$
5	21	Fordon (775,0)	$\frac{<0,5-0,7}{<0,5}$	17	310	Tarnobrzeg (254,5)	$\frac{0,7-4,3}{3,0}$
6	370	Toruń (734,5)	<0,5	18	80	Nowy Korczyn (169,0)	$\frac{<0,5-9,4}{4,3}$
7	145	Nieszawa (702,5)	$\frac{<0,5-0,8}{<0,5}$	19	337	Niepołomice (101,0)	$\frac{5,8-42,0}{18,2}$
8	369	Włocławek (675,0)	$\frac{<0,5-0,6}{<0,5}$	20	355	Kraków (75,5)	$\frac{3,3-15,7}{8,2}$
9	18	Płock (632,5)	$\frac{<0,5-1,4}{<0,5}$	21	56	Tyniec (63,5)	$\frac{4,5-66,3}{19,5}$
10	146	Wyszogród (587,0)	$\frac{<0,5-4,9}{1,7}$	22	343	Oświęcim (0,0)	$\frac{15,6-135,0}{58,3}$
11	368	Warszawa Młociny (529,0)	$\frac{0,9-5,1}{2,7}$	23	350	Goczalkowice (38,0)	$\frac{<0,5-1,0}{0,6}$
12	60	Warszawa (510,0)	$\frac{<0,5-2,3}{1,1}$				

W osadach gromadzących się w dopływach Wisły, przy ich ujściach, kadm występował od zawartości poniżej 0,5 ppm do stężeń przewyższających 200 ppm. Wysokie zawartości kadmu wykrywane są między innymi w osadach: Przemszy, Chechła, Jeziorki, Wieprza, Białej, Gostyni i Bzury (tabela 2).

Bardzo wysokie stężenie kadmu w osadach Przemszy (średnia zawartość - 78,9 ppm) i Chechła (średnia zawartość - 29,3 ppm) związane są przede wszystkim z zrzutami ścieków z przemysłu wydobywczego i przetwórczego rud cynku i ołowiu oraz górnośląskich zakładów przemysłowych wykorzystujących w produkcji cynk i jego związki. Zanieczyszczenie osadów Jeziorki (średnia zawartość - 36,1 ppm) spowodowane jest odprowadzaniem ścieków z Piaseczna i Konstancina-Jeziornej. Z odprowadzaniem ścieków przede wszystkim z zakładów przemysłu metalowego związane są podwyższone zawartości kadmu w osadach Białej (średnia zawartość 5,9 ppm), przepływającej przez Bielsko-Białą oraz Czechowic-Dziedzice oraz w osadach Gostyni (średnia zawartość 3,6 ppm), nad którą leżą Tychy. Zanieczyszczenie osadów Wieprza kadmem (średnia zawartość - 6,5 ppm) jest następstwem odprowadzania do jego dopływu Bystrzycy ścieków z Lublina, przede wszystkim z zakładów przemysłu metalowego, elektrycznego, elektronicznego i farbiarskiego. Podobnie też zanieczyszczenie kadmem osadów Bzury jest konsekwencją zrzutów ścieków do jej dopływów ze Zgierza, Grodziska Mazowieckiego, Żyrardowa, Kutna i Pruszkowa. Podwyższone zawartości kadmu odnotowano także w osadach Rudawy, Pszczyńki i Brenia.

Tabela 2

Zawartość kadmu w osadach dopływów Wisły

Lp.	Numer punktu	Rzeka Lokalizacja	Zawartość	Lp.	Numer punktu	Rzeka Lokalizacja	Zawartość
1	140	Radunia Święty Wojciech	<u><0,5-1,0</u> 0,6	23	69	San Wrzawy	<u><0,5-1,7</u> 0,5
2	27	Liwa Biała Góra	<u><0,5-1,2</u> 0,7	24	71	Łęg Gorzyce	<0,5
3	26	Wierzyca Gniew	<u><0,5-0,5</u> <0,5	25	306	Trześniówka Trześń	<u><0,5-1,1</u> 0,5
4	25	Osa Mokre	<0,5	26	315	Czarna Stasz. Połaniec	<u><0,5-1,1</u> 0,5
5	24	Wda Świecie	<u><0,5-<0,5</u> <0,5	27	312	Wisłoka Gawłuszowice	<u><0,5-1,2</u> <0,5
6	150	Brda Bydgoszcz	<u><0,5-2,2</u> 0,9	28	296	Breń Ślupiec	<u><0,5-2,5</u> 1,1
7	20	Drwęca Toruń	<0,5	29	80	Nida Nowy Korczyn	<u><0,5-1,4</u> <0,5
8	137	Mień Lipno	<u><0,5-0,6</u> <0,5	30	81	Dunajec Siedliszowice	<u><0,5-0,8</u> <0,5
9	184	Zgłowiączka Wieniec	<0,5	31	326	Nidzica Piotrowice	<0,5
10	19	Skrwa Murzynowo	<0,5	32	335	Szreniawa Koszyce	<u><0,5-0,6</u> <0,5
11	17	Bzura Przesławice	<u><0,5-11,0</u> 3,0	33	82	Raba Ujście Solne	<u><0,5-0,7</u> <0,5
12	138	Narew Nowy Dwór	<0,5	34	316	Rudawa Kraków	<u>1,0-2,4</u> 1,8
13	298	Jeziora Konstancin-Jeziorna	<u>5,6-148,0</u> 36,1	35	347	Prądnik Kraków	<u><0,5-1,3</u> 0,8
14	62	Świder Świdry Wielkie	<0,5	36	332	Dłubnia Nowa Huta	<u><0,5-1,1</u> 0,8
15	63	Pilica Magnuszew	<u><0,5-0,7</u> <0,5	37	87	Skawa Zator	<u><0,5-0,6</u> <0,5
16	294	Wilga Wilga	<0,5	38	250	Chechło Mętków	<u>15,4-58,1</u> 29,3
17	64	Radomka Ryczywół	<u><0,5-1,3</u> <0,5	39	88	Przemsza Chełmek	<u>14,7-292,0</u> 78,9
18	314	Zagożdżonka Pionki	<u><0,5-0,7</u> <0,5	40	89	Sola Oświęcim	<u><0,5-0,8</u> <0,5
19	65	Wieprz Dęblin	<u><0,5-22,3</u> 6,5	41	237	Gostynia Bojszowy	<u>1,7-6,6</u> 3,6
20	284	Kurówka Puławy	<u><0,5-1,0</u> 0,7	42	242	Pszczynka Korzenica	<u><0,5-3,8</u> 1,7
21	297	Ilzanka Ciepielów	<0,5	43	233	Biała Kaniów	<u>0,7-25,0</u> 5,9
22	67	Kamienna Ciekarzewice	<u><0,5-1,1</u> <0,5	44	255	Ilownica Czech.- Dziedzice	<u><0,5-1,6</u> 0,8

zawartość minimalna-zawartość maksymalna
średnia

Podsumowanie

1. Występowanie wysokich i podwyższonych zawartości kadmu w osadach Wisły jest obserwowane od ujścia Przemszy aż do Wyszogrodu.
2. Przemsza, Chechło i Jeziorka najeżają do najbardziej zanieczyszczonych kadmem dopływów Wisły.

Badania geochemiczne osadów wodnych Polski prowadzone są na zlecenie Głównego Inspektora Ochrony Środowiska.

LITERATURA

1. Bojakowska I.: Wpływ odprowadzania ścieków na akumulację metali ciężkich w osadach wybranych rzek Polski. Instrukcje i Metody Badań Geologicznych, z. 55, s. 1-78. Państw. Inst. Geolog. Warszawa 1995.
2. Bojakowska I., Sokołowska G.: Heavy metals in the Bystrzyca river flood plain. Geol. Quart., 40, 1996, s. 467-480.
3. Bojakowska I., Gliwicz T., Sokołowska G., Strzelecki R., Wołkowicz S.: Pierwiastki śladowe i promieniotwórcze w osadach zbiornika wrocławskiego. Przegl. Geol., t. 48, nr 9, 2000, s. 831-836.
4. Bourg A., Loch J.: Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. In: Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments, Springer, 1995, s. 87- 102
5. Ciszewski D.: Rozprzestrzenianie metali ciężkich w osadach dennych rzeki Chechło. Przegl. Geol, t. 42, nr 2, 1994, s. 116-121.
6. Lindström M.: Urban land use influences on heavy metal fluxes and surface sediment concentrations of small lakes. Water, Air, Soil Poll. vol. 126, no ¼, 2001, s. 363 – 383.
7. Stoepller M.: Cadmium. In: Metals and their compounds in the environment, 1991, s.803-852.
8. US EPA (United States Environmental Protection Agency) 823-R-97-006 — The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of The United States, 1997.
9. Weng H., Chen X.: Impact of polluted canal water on adjacent soil and groundwater systems. Environ. Geol., vol. 39, no 8, 2000, s. 945-950.

Recenzent: Dr hab. inż. Marek Pozzi
Prof. Politechniki Śląskiej

Abstract

Like most heavy metal, cadmium is retained in sediments of surface water environments. The cadmium pollution has a negative impact on aquatic organisms, and indirectly on man and wild land animal life. The sediments with raised concentrations of cadmium may be a secondary pollution source of waters as well as flooded terrace soils. Geochemical studies of water sediments of Poland have been conducted since 1991. There are 23 observation points located along the Vistula, and 44 points near its tributary mouths. The sediment samples are collected once in a year during the summertime. Cadmium is determined with ICP-AES method on a less-than-2 mm fraction after acid digestion.

The concentrations of cadmium in the sediments discussed vary from geochemical background (<0.5 ppm) to more than 100 ppm (table 1). Very high and elevated levels of cadmium are observed along the upper and middle stretches of the Vistula, i.e. from the Przemsza River mouth as far as Wyszogród. The highest concentrations of this element are recorded at Oświęcim (with a mean of 58.3 ppm), Tyniec (19.5 ppm) and Niepołomice (18.2 ppm). In the lower stretch of the Vistula, down from the Włocławek reservoir, the contents of cadmium more than 1 ppm are noted only in some places. The results derived from the investigations of the Vistula sediments have indicated decrease of cadmium concentrations in most of the observation points for the last 12 years. An influence of the flood in 1997 was distinctly marked by an increase of cadmium in the accumulated sediments near Tarnobrzeg and Piotrawin as a result of downward redeposition of polluted sediments from the upper stretch of the Vistula.

Of the Vistula tributaries, high concentrations of cadmium were noted in the Przemsza, Chechło, Jeziorka, Wieprz and Biała Rivers (mean of 29.3 ppm), which is primarily linked to waste discharges derived from mining and processing of zinc-lead ores. The pollution of the Jeziorka sediments (mean of 36.1 ppm) was brought about by sewage disposal from Piaseczno and Konstancin-Jeziorna. The elevated levels of cadmium are also observed in sediments of the Biała flowing through Bielsko-Biała and Czechowice-Dziedzice, of the Gostynia on which Tychy is located, the Wieprz charged with sewages from Lublin, and the Bzura in the drainage basin on which Zgierz, Grodzisk Mazowiecki, Żyrardów, Kutno and Pruszków are situated.