

Jan Marek

METALE CIĘŻKIE W OSADACH DENNYCH RZEK ZLEWNI BARYCZY

W ocenie jakości środowiska wodnego oraz jego przydatności do różnorodnych celów użytkowania, najczęściej uwzględnia się tylko jeden element tego środowiska, tj. wodę. Pozostałe elementy, jak osad znajdujący się na dnie zbiornika wodnego czy też flora i fauna wodna, są na ogół pomijane. Składa się na to kilka przyczyn, m. in. to, że woda stosunkowo szybko reaguje na zmiany zachodzące w środowisku, stąd też można łatwo zauważyć zmiany w jej podstawowym składzie chemicznym i właściwościach fizycznych.

Rośliny i zwierzęta mają określone, najednokrotnie dość znaczne możliwości adaptacji do zmieniających się warunków środowiskowych. Jest to rezultatem ochronnego działania barier biologicznych. Trudniej zauważalne są zatem ich reakcje, chyba, że występują przypadki ostrych zatruć, objawiających się zmianami makroskopowymi.

W ogóle niezauważalne wydają się być zmiany zachodzące w osadach dennych zbiorników wodnych. Zmiany takie wszakże mają miejsce i przebiegają znacznie szybciej niż się to powszechnie uważa [3, 6]. Równocześnie osad denny jest tym elementem środowiska wodnego, który odgrywa rolę moderatora regulującego właściwości fizyczno-chemiczne wody pozostającej z nim w kontakcie. Z jednej strony procesy strącania, sedymentacji i sorpcji powodują, że niektóre związki czy też jony zostają związane w osadzie, z drugiej zaś zjawiska rozkładu na drodze chemicznej i biochemicznej, rozpuszczania i desorpcji zachodzące w wodzie, włączają do obiegu te substancje, które niejednokrotnie zalegały na dnie całe lata. Stąd też znajomość zjawisk zachodzących między wodą i osadem dennym oraz stosunków ilościowych w zakresie występowania substancji mających istotne znaczenie dla użytkowania wód, jest niezwykle ważna. Dno zbiorników wodnych, szczególnie zaś użytkowanych rybacko jest ponadto także siedliskiem organizmów żywych; stanowi również dla nich źródło pożywienia. Dotyczy to zwłaszcza stawów rybnych, w których fauna denna, żerująca w mule stawowym jest cennym składnikiem pożywienia ryb. Od jakości dna stawu w istotny sposób zależne są efekty produkcyjne i stan zdrowotny ryb.

Wydobycie i przetwórstwo metali [1] powoduje ich niekontrolowane rozprzestrzenianie się w środowisku. Znajdują się wśród nich metale o dużej aktywności biologicznej, często niezbędne dla roślin i zwierząt, ale są także i wy-

soce toksyczne, jak np.: Cd, Hg, Pb [2, 7]. Metale te odznaczają się przy tym zdolnością do kumulowania się w różnych elementach środowiska wodnego, a szczególnie w osadach dennych [4].

Celem niniejszej pracy było prześledzenie występowania niektórych metali ciężkich w osadach dennych rzek w zlewni Baryczy, będących źródłem wody dla stawów rybnych. Dolina Baryczy pod wieloma względami stanowi region unikatowy. Występuje tu największe w Polsce skupisko stawów rybnych. Spora ich część wchodzi w skład utworzonego w 1963 r. rezerwatu przyrody „Stawy Milickie”. Wije tu swoje gniazda około 250 gatunków ptaków. W zlewni brak jest wielkiego przemysłu i dużych ośrodków miejskich. Tak więc region ten można uznać za stosunkowo mało zanieczyszczony, a stwierdzone stężenia metali ciężkich jako charakterystyczne dla obecnego, nie zdegradowanego jeszcze środowiska przyrodniczego.

Materiał i metodyka badań

Próbki osadów pobierano z powierzchniowej warstwy dna przy użyciu standardowego czerpacza Ekmana. Badano odcinki dna przy ujściu rzek do Baryczy, bądź przed ujściem wody do stawów. Osad z czerpaczą przekładano bezpośrednio do bawełnianych worków i pozostawiano do ocieknięcia z nadmiaru wody. Następnie próbki osadów suszono na powietrzu w temperaturze pokojowej, a po rozdrobnieniu w moździerzu porcelanowym dosuszano w temperaturze 105°C.

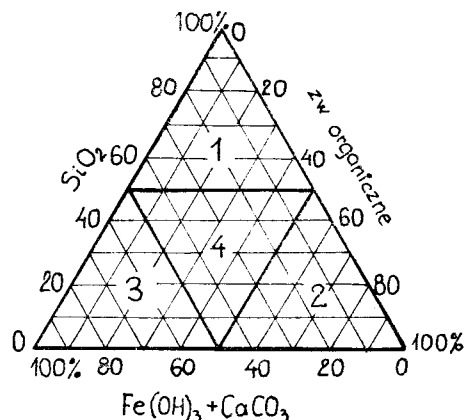
Związki organiczne oznaczano jako różnicę masy po spaleniu w temperaturze 550°C w parownicy platynowej i częściowej regeneracji węglanów. Podstawowy skład chemiczny oznaczano po rozpuszczeniu pozostałości po spaleniu w kwasie solnym; krzemionkę jako pozostałość na sączku, pozostałe kationy w przesączu. Stężenia metali określano metodą płomieniową na spektrofotometrze absorpcji atomowej AAS 1 N. Rtęć oznaczano metodą podaną w pracy [11].

Badania prowadzone w latach 1981÷1985 dostarczyły materiału w postaci 54 próbek osadów z Baryczy i głównych jej dopływów.

Wyniki badań

Skład chemiczny osadów

Powstawanie osadów rzecznych jest rezultatem całego szeregu procesów zachodzących tak w samej rzece jak i w jej bezpośrednim są-



Rys. 1. Typy osadów rzecznych w zlewni Baryczy wg metody Howe'a (1 — krzemianowy, 2 — organiczny, 3 — wapienny, 4 — mieszany)

siedztwie. Skład osadów zależy od jakości wody w rzece i obecności zanieczyszczeń trafiających do rzeki wraz ze ściekami. Podstawowe znaczenie ma jednak budowa geologiczna zlewni, a zwłaszcza gleby.

Gleby w zlewni Baryczy są przeważnie piaszczyste, ubogie w związki organiczne, z których deszcz i woda z topniejącego śniegu łatwo wymywają zawarte w nich składniki. Stąd też osady wszystkich badanych rzek są typu krzemianowego o bardzo małej zawartości związków organicznych. Ilustruje to rysunek 1, na którym przedstawiono (wg metody Howe'a) procentową zawartość składników decydujących o typie osadu [8].

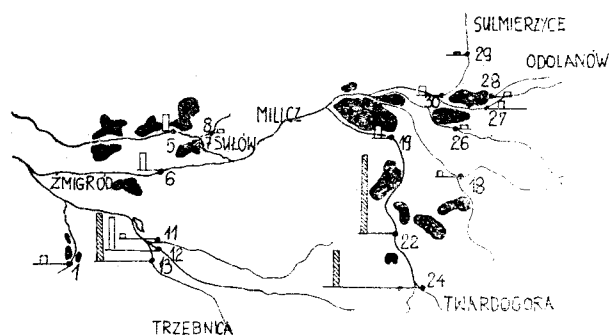
Wszystkie badane osady denne mieszczą się w samym wierzchołku pola osadów typu krzemianowego. Średnia zawartość krzemionki wynosiła 93,3% (przy współczynniku zmienności $V=0,05$), zaś ilość składników nieorganicznych wynosiła 96,3% ($V=0,03$) i była prawie stała. Związki organiczne stanowiły zaledwie średnio 3,7% przy znacznym zróżnicowaniu ich zawartości ($V=0,74$). Z uwagi na brak publikowanych materiałów dotyczących składu osadów rzecznych ze zlewni Baryczy trudno jest porównać ich skład, a zwłaszcza w ostatnich latach. Podawany w pracy [9] skład osadów dennych z dwóch stawów: Mewi Duży i Wilczy Mały wskazuje, iż ich typ (przed 23 laty) był taki sam jak badanych osadów rzecznych. Większa nieco zawartość sumy wapnia i żelaza była rezultatem procesów zachodzących w stawach. Można zatem przyjąć, że badane osady były raczej glebą podwodną (przez analogię do gleb stawów), niż osadem właściwym, takim jak w jeziorach czy nawet zbiornikach zaporowych. Kompleks sorpcyjny takich osadów jest bardzo mały [6, 10] i nie należy, zatem, oczekiwać na gromadzenie się w nich większych ilości substancji występujących w wodzie rzecznej.

Zawartość metali ciężkich w osadach

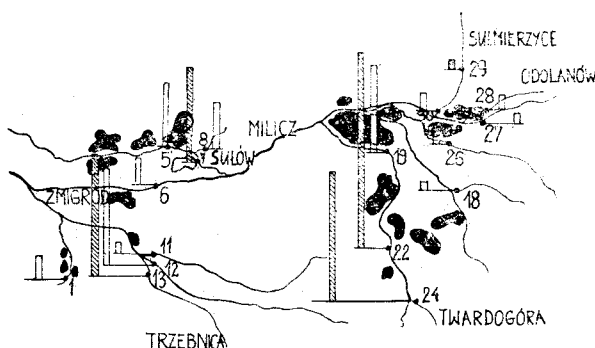
W badanych (piaszczystych) osadach, o właściwościach niesprzyjających sorpcji, stwierdzono dość znaczne średnie stężenia metali cięż-

kich: cynk 32,27 ppm, ołów 13,15 ppm, miedź 12,26 ppm, kadm 4,4 ppm, rtęć 0,96 ppm, żelazo 0,79% (suchej masy osadu). W porównaniu do danych zawartych w pracy [10] dla osadów piaszczystych rzek południowej Polski, są to wartości z pogranicza rzek słabo zanieczyszczonych i zanieczyszczonych.

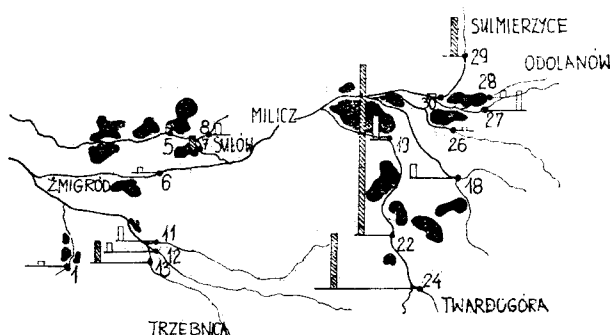
Z uwagi na stwierdzone zawartości metali ciężkich wyróżniono dwie grupy osadów: pierwsza — osady rzek odbierających zanieczyszczenia ze źródeł punktowych; druga — osady rzek nie mających punktowych źródeł zanieczyszczeń: Osady grupy pierwszej charakteryzowały się znacznie wyższymi stężeniami metali ciężkich. Np. w osadzie rzeki Prądni w Brzostowie (22) stwierdzono następujące stężenia metali: 8,5÷69,0 ppm Cu, 11,4÷27,2 ppm Cd, 36,0÷314,0 ppm Zn, 17,2÷112 ppm Pb, 1,5÷12,0 ppm Hg. Osady te zawierały większe ilości metali ciężkich niż osady rzeki Skoryni (24), do której odprowadzane są ścieki z Twar-



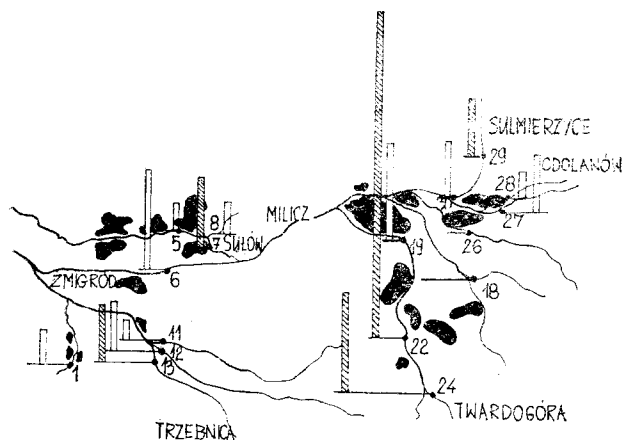
Rys. 2. Zawartość kadmu (1 mm²~0,25 ppm) w osadach rzecznych zlewni Baryczy (pola zakreskowane — rzeki odbierające ścieki)



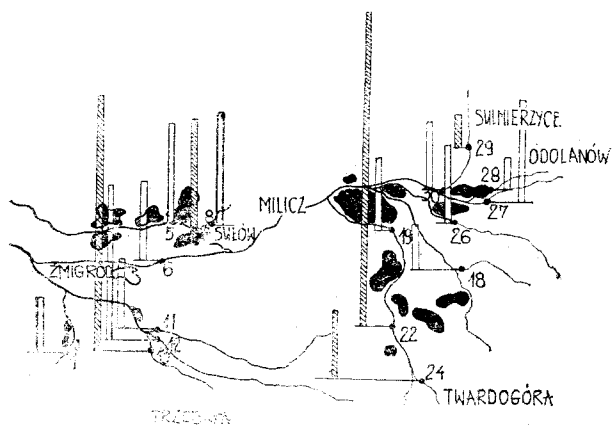
Rys. 3. Zawartość miedzi (1 mm²~0,25 ppm) w osadach rzecznych zlewni Baryczy (pola zakreskowane — rzeki odbierające ścieki)



Rys. 4. Zawartość rtęci (1 mm²~0,25 ppm) w osadach rzecznych zlewni Baryczy (pola zakreskowane — rzeki odbierające ścieki)



Rys. 5. Zawartość ołowiu ($1\text{ mm} \sim 0,25\text{ ppm}$) w osadach rzecznych zlewni Baryczy (pola zakreskowane — rzeki odbierające ścieki)



Rys. 6. Zawartość cynku ($1\text{ mm} \sim 0,25\text{ ppm}$) w osadach rzecznych zlewni Baryczy (pola zakreskowane — rzeki odbierające ścieki)

dogóry. Być może wpływała na to nieco większa ilość związków organicznych w osadzie Prądni. Nie znalazło to jednak potwierdzenia w innych rzekach. Zaliczony do drugiej grupy osad rzeki Czarna Woda (30) przy ujściu do Baryczy zawierał znacznie mniejsze ilości badanych metali: $2,8 \div 6,0\text{ ppm Cu}$, $1,9 \div 3,8\text{ ppm Cd}$, $19,0 \div 25,0\text{ ppm Zn}$, $5,0 \div 15,0\text{ ppm Pb}$, do $0,5\text{ ppm Hg}$. Osad ten był nieznacznie uboższy w związki organiczne ($7,6\%$) od osadu rzeki Prądni (22) ($8,1\%$), lecz zawierał więcej żelaza ($2,4\%$) niż osad Prądni ($1,4\%$).

Analiza powyższych wyników badań wskazuje, że na stężenie metali ciężkich w osadach piaszczystych w większym stopniu wpływa stężenie metali w wodzie niż właściwości sorpcyjne osadów. Wynika to jak się wydaje z małej pojemności sorpcyjnej osadów krzemianowych. Stężenia metali ciężkich stwierdzone w osadach tego typu są zatem rezultatem wytrącania i sedymentacji trudnorozpuszczalnych połączeń metali ciężkich. Procesy sorpcji mogą być w tych rozważaniach pominięte. Dostające się do rzek (razem ze ściekami i sypłami powierzchniowymi) metale ciężkie, nie zatrzymywane w osadach, mogą być transportowane na znaczne odległości i przyczyniać się do zanieczyszczenia stawów lub jezior.

Współczynniki kumulacji

Współczynnik kumulacji (k) bywa często używany do charakteryzowania procesów kumulacji. Dla potrzeb niniejszego opracowania współczynnik ten został zdefiniowany jako stosunek stężenia metalu w osadzie do jego stężenia w wodzie rzecznej. Przy jego pomocy próbowano powiązać stwierdzone stężenia metali ze składem chemicznym osadu. Ponieważ nie oznaczano wielkości kompleksu sorpcyjnego badanych osadów, wartości obliczonych współczynników kumulacji odniesiono do zawartości związków organicznych i żelaza w osadzie, wpływających jak wiadomo na wartość tego kompleksu. Rezultaty zestawiono w tabeli 1. Dla uproszczenia porównano osady najbogatsze (nr 1 i 2) i najuboższe (nr 3 i 4) w związki organiczne. Mimo dziesięciokrotnej różnicy w zawartości związków organicznych nie zanotowano istotnej różnicy w wartościach współczynników k . Były one niekiedy (osad 3-Cd, osad 4-Cu) nawet nieco większe dla osadów o małej zawartości związków organicznych. Natomiast dla rtęci i cynku współczynniki kumulacji były wyraźnie większe dla osadu nr 2 zawierającego najwięcej żelaza. Nie zawsze też najwyższym współczynnikiem kumulacji odpowiadały największe stężenia metalu w osadzie. Zaobserwowano natomiast tendencję wzrostu współczynnika kumulacji wraz ze zmniejszaniem się stężenia metalu w wodzie (Fe, Cd; Cu, Pb).

Tabela 1
WSPÓLCZYNNIKI KUMULACJI (k) ORAZ STĘŻENIA METALI CIĘŻKICH [ppm] W WODZIE (w) I OSADACH (o) WYBRANYCH RZEK ZLEWNI BARYCZY

Lp.	Rzeka	Zw. org. %	Fe		Cd		Cu		Hg		Pb		Zn	
			k	$\frac{o}{w}$	k	$\frac{o}{w}$	k	$\frac{o}{w}$	k	$\frac{o}{w}$	k	$\frac{o}{w}$	k	$\frac{o}{w}$
1	Młynówka Sulowsko-Radziądzka	8,3	$1,0 \cdot 10^2$	$\frac{800}{0,76}$	$1,3 \cdot 10^2$	$\frac{6,4}{0,005}$	$1,6 \cdot 10^2$	$\frac{22,0}{0,014}$	$1,5 \cdot 10^2$	$\frac{0,6}{0,004}$	$1,0 \cdot 10^2$	$\frac{10,0}{0,010}$	$2,3 \cdot 10^2$	$\frac{35,0}{0,150}$
2	Prądni	8,1	$43 \cdot 10^2$	$\frac{14800}{0,34}$	$2,7 \cdot 10^2$	$\frac{27,2}{0,010}$	$4,6 \cdot 10^2$	$\frac{69,0}{0,015}$	$8,8 \cdot 10^2$	$\frac{12,3}{0,014}$	$8,7 \cdot 10^2$	$\frac{112,0}{0,129}$	$2,2 \cdot 10^2$	$\frac{314,0}{0,140}$
3	Sarni Rów	0,7	$2,0 \cdot 10^2$	$\frac{1840}{0,90}$	$3,2 \cdot 10^2$	$\frac{1,6}{0,0005}$	$0,5 \cdot 10^2$	$\frac{2,6}{0,05}$	$1,7 \cdot 10^2$	$\frac{1,0}{0,006}$	$2,2 \cdot 10^2$	$\frac{18,5}{0,086}$	$1,0 \cdot 10^2$	$\frac{15,0}{0,14}$
4	Sąsiedzka	0,6	$3,5 \cdot 10^2$	$\frac{2120}{0,60}$	$2,4 \cdot 10^2$	$\frac{12,0}{0,005}$	$8,2 \cdot 10^2$	$\frac{33,0}{0,004}$	$1,5 \cdot 10^2$	$\frac{0,6}{0,004}$	$3,4 \cdot 10^2$	$\frac{17,0}{0,005}$	$4,7 \cdot 10^2$	$\frac{53,6}{0,113}$

Podsumowanie

W badanych rzekach, z uwagi na ich wielkość i funkcję jaką spełniają (są źródłem wody dla licznych stawów w okresie ich napełniania, ale równocześnie odbiornikiem wód stawowych w okresie odławiania ryb) nie dochodziło do powstawania znaczniejszej warstwy osadów. Nawet w odcinkach przyujściowych badane osady zawierały tylko znikome ilości związków organicznych (max. 8,3%). Wszystkie osady były typu krzemianowego z małym udziałem wapnia i średnimi ilościami żelaza. Suma związków nieorganicznych we wszystkich badanych osadach była wysoka i niemal stała. Osady takie określane są jako osady o małym kompleksie sorpcyjnym. Nie można zatem oczekiwać większego nagromadzenia się w nich metali ciężkich. Jednakże w osadach wielu rzek stwierdzono niejednokrotnie znaczne stężenia metali, które można określić jako charakterystyczne dla wód z pogranicza słabo zanieczyszczonych i zanieczyszczonych. Zawartość metali wahała się znacznie tak w czasie jak i w poszczególnych rzekach. Ten sam osad zawierający w jednym roku bardzo wysokie stężenie danego metalu, w innym wykazywał ilość wielokrotnie mniejszą bądź nawet śladową.

O zawartości metali ciężkich w osadach rzecznych zlewni Baryczy decydowały głównie ilości metali wprowadzanych do rzek wraz ze ściekami. Wskazują na to dużo wyższe stężenia metali w osadach rzek odbierających zanieczyszczenia ze źródeł punktowych, niż w osadach rzek pozbawionych takich dopływów. Także nie zawartość związków organicznych decydowała o wielkości kumulacji. Być może ilości związków organicznych były zbyt małe aby mogły wywierać znaczący wpływ na wielkość kumulacji. Wydaje się, że główne przyczyny decydujące o wielkości kumulacji to: utrzymujący się stale alkaliczny odczyn wód rzecznych, dobre ich natlenienie oraz bardzo mała grubość warstwy osadu. W tych warunkach

łatwo mogło dochodzić do wytrącania się trudnorozpuszczalnych połączeń metali na powierzchni ziaren piasku. Związane w ten sposób metale mogą jednak być uwalniane do wody i na powrót włączone do obiegu. Sprzyja temu obniżenie wartości pH wody, jej odtlenienie oraz wytworzenie warunków redukcyjnych w osadzie. Utrzymywaniu się metali w wodzie sprzyja także znaczna turbulencja wody. W ten sposób metale włączane ponownie do obiegu mogą osiągać znaczne stężenia i być przyczyną zanieczyszczenia wód w stawach oraz zagrożeń dla gospodarki rybackiej.

LITERATURA

1. A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS: Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym. Wyd. Geolog., Warszawa 1979.
2. W. I. ŁUKJANIENKO: Toksykologia ryb. PWRiL, Warszawa 1974.
3. J. MAREK: Chemizm jezior o wodach żółtych ze szczególnym uwzględnieniem form fosforu i żelaza. Zesz. Nauk. AR Wrocław, 1983, Zoot. XXV, nr 140, s. 163—180.
4. J. MAREK, E. WOJACZEK, R. POLECHONSKI: Rola stawu w zatrzymywaniu metali ciężkich. Gospodarka Rybna, 1986, nr 1, s. 6—10.
5. J. MAREK, E. WOJACZEK: Jakość wody rzeki Baryczy i jej dopływów na obszarze Dolnośląskiego Kombinatu Rybackiego w Miliczu. Roczn. Nauk Roln., ser. H, t 102 (w druku).
6. S. MAULTZ: Wpływ osadów dennych na krążenie pestycydów w rzekach. Zesz. Nauk. AR Wrocław, 1977, Rozprawa nr 2, s. 23—25.
7. K. QUENTIN: Schadstoff in Wasser als aktuelles Problem der Wasserversorgung. GWF.-Wasser/Abwasser, 1972, 8.
8. M. STANGENBERG: Skład chemiczny osadów głębinowych jezior Suwalszczyzny. Inst. Bad. Lasów Państw., Warszawa, 1938, ser. A, nr 31.
9. K. STANGENBERG-OPOROWSKA: Postacie fosforu w dnie stawów karpowych. Acta Hydrobiol., 1970, 12, 2—3 s. 125—142.
10. K. STARMACH, S. WRÓBEL, K. PASTERNAK: Hydrobiologia. PWN, Warszawa 1979.
11. J. WUDZINSKA, D. GREJCIUN: Praktyczna metoda oznaczania śladowych ilości rtęci w wodzie, osadach i ściekach. GWiTS, 1976, nr 5, s. 130—132.

HEAVY METALS IN THE BOTTOM SEDIMENTS OF RIVERS BELONGING TO THE BARYCZ CATCHMENT AREA

Samples of bottom sediments were collected from the Barycz and its 15 tributaries. Heavy metal content (Fe, Cu, Cd, Zn, Pb and Hg) was determined in 54 bottom sediment samples which were found to display a silicate-type nature and an average content of inorganic compounds amounting to 96.3 dry wt. %. Taking into account the concentrations of

heavy metals (Cd=4.4 ppm; Cu=12.26 ppm; Hg=0.96 ppm; Zn=32.27 ppm; Pb=13.15 ppm), the bottom sediments can be classified as falling in the range which is intermediate between that for unpolluted and that for polluted rivers. In terms of the cumulation coefficients calculated for individual metals, heavy metal concentration in the bottom sediments is several times as high as that in the river water. No relationship is found to occur between the coefficient of heavy metal cumulation and organic matter concentration in the bottom sediments.