

## Pierwiastki śladowe i promieniotwórcze w osadach zbiornika wrocławskiego

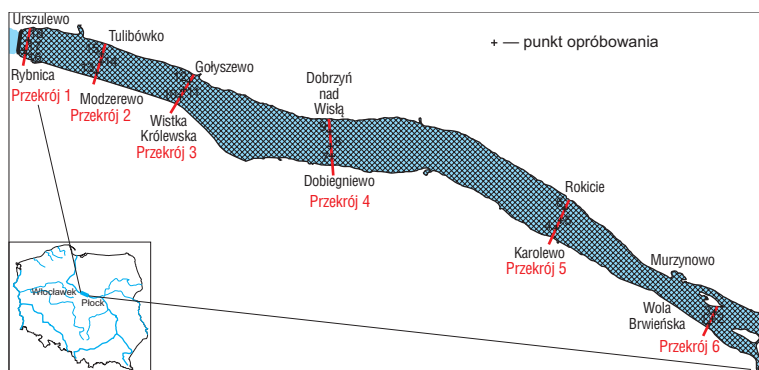
Izabela Bojakowska\*, Tomasz Gliwicz\*, Gertruda Sokółowska\*, Ryszard Strzelecki\*,  
Stanisław Wołkowicz\*

Zbiornik wrocławski, spiętrzony na 675 km biegu Wisły, jest największym pod względem powierzchni, a drugim pod względem objętości zbiornikiem zaporowym w Polsce. Powierzchnia jego wynosi 70,4 km<sup>2</sup>, średnia szerokość 1,21 km, średnia głębokość 5,5 m, pojemność całkowita 408 mln m<sup>3</sup>, pojemność użytkowa 55 mln m<sup>3</sup> (Giziński & in., 1993). Ma on charakter typowo rzeczny; dawne koryto Wisły, sprzed spiętrzenia stanowi 70% powierzchni dna zbiornika wrocławskiego. Obecnie nachylenie zwierciadła wody między wodowskazem w Płocku a zaporą we Wrocławku jest 40-krotnie mniejsze i wynosi 0,0049%, a średni roczny przepływ 903 m<sup>3</sup>/s. W zbiorniku wyróżnia się dwie zróżnicowane strefy: reolimniczną (ciągnącą się od 618 km do 655 km o prędkości przepływu wody ok. 1 m/s) i limniczną (od 655 do 675 km o przepływie wody 0,1–0,4 m/s) (Giziński & in., 1993). Zbiornik wrocławski, podobnie jak wszystkie zbiorniki zaporowe, w następstwie spowolnionego przepływu wody podlega naturalnemu zamulaniu na skutek osadzania się materiału transportowanego przez rzekę, pochodzącego z denudacji obszaru zlewni. Oszacowano, że ponad 30% zawiesiny transportowanej z wodami Wisły pozostaje w zbiorniku. Przed spiętrzeniem Wisły, w korycie rzeki akumulowane były osady o składzie granulometrycznym piasku średniego i grubego (Banach, 1993). Po spiętrzeniu zbiornika, w następstwie zmian w hydrodynamice, gromadzą się w nim osady charakteryzujące się dużym różni-

cowaniem pod względem uziarnienia. W górnej części zbiornika, poniżej Płocka, (km 683–654), w strefie nagłego załamania prędkości wody, jest akumulowany grubszy materiał transportowany przez Wisłę. W dolnej części zbiornika, na odcinku 30–35 km od zapory, gdzie spadek zwierciadła wody jest bardzo łagodny i prędkość przepływu wód jest bardzo mała (0,007–0,2 m/s), następuje akumulacja drobniejszego materiału i zawiesiny (Banach, 1993). Szybkość akumulacji osadów oceniono na 3–4 cm/rok.

Skład chemiczny osadów gromadzących się na dnie zbiorników, w tym także zawartość w nich potencjalnie toksycznych pierwiastków (np. As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Zn) czy pierwiastków promieniotwórczych, uzależniony jest przede wszystkim od wykształcenia litologicznego skał budujących obszar danej zlewni oraz warunków klimatycznych decydujących o przebiegu procesów wietrzenia i w konsekwencji — o uruchamianiu i zatrzymywaniu pierwiastków. Na zawartość poszczególnych składników w osadach, a zwłaszcza metali ciężkich ma także wpływ sposób zagospodarowania i użytkowania danego terenu i związana z tym ilość i jakość odprowadzanych ścieków do wód powierzchniowych i zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery. Większość pierwiastków śladowych, docierających do wód powierzchniowych, zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych, jest transportowana głównie w postaci materiału zawiesinowego, który stopniowo przechodzi do osadów. Na ogół tylko nieznaczna ich część obecna jest w formach rozpuszczonych, które zresztą nie utrzymują się zbyt długo w wodzie, ze względu na ograniczoną rozpuszczalność oraz możliwość wytrącania/współwytrącania i

\*Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa



Ryc. 1. Lokalizacja punktów opróbowania

sorpcji przez zawiesiny i osady. W procesach zatrzymywania metali w osadach i zawiesinach istotną rolę odgrywają cząsteczki organiczne, uwodnione tlenki żelaza i manganu, minerały ilaste, osadowe siarczki żelaza, węglany i fosforany; składniki powszechne w większości osadów wodnych.

Na terenie środkowej Polski, pokrytej czwartorzędowymi piaskami i glinami, naturalna zawartość metali ciężkich w osadach wodnych jest bardzo niska i w niezanieczyszczonych osadach rzek i jezior zawartość kobaltu, chromu, miedzi, niklu i ołowiu nie przekracza kilkunastu ppm, kadmu 0,5 ppm, a rtęci 0,1 ppm. Zanieczyszczenie osadów wodnych jest spowodowane najczęściej obecnością podwyższonych koncentracji metali, które mają szerokie zastosowanie w przemyśle i gospodarce, takich jak srebro, arsen, kadm, chrom, miedź, rtęć, nikiel, ołów czy cynk. Wzrost zawartości naturalnych radionuklidów w osadach przede wszystkim w uran i rad oraz stosowania w rolnictwie nawozów potasowych i fosforowych zawierających potas  $^{40}\text{K}$  i uran. Radionuklidy sztuczne, z których praktyczne znaczenie ma przede wszystkim cez ( $^{137}\text{Cs}$ ), zostały wprowadzone do środowiska naturalnego w wyniku prób z bronią nuklearną (głównie w latach 1957–1963) oraz w wyniku awarii elektrowni jądrowej w Czarnobylu w 1986 r.

Zbiornik włocławski jest pierwszym zbiornikiem spiętrzoną na Wiśle od ujścia Przemszy i Soły, dlatego też część zanieczyszczeń transportowanych w rzece, wprowadzana z punktowych i powierzchniowych źródeł zanieczyszczenia bezpośrednio do Wisły lub do jej dopływów np. Przemszy, Radomki, Jezioroki, zostaje zatrzymana dopiero w zbiorniku włocławskim. W przeprowadzonych dotychczas badaniach osadów zbiornika włocławskiego stwierdzono podwyższone zawartości kadmu, miedzi, chromu, ołowiu i cynku (Buczowski i in., 1997; Dojlido & Taboryska, 1994).

### Zakres pracy i metodyka badań

Próbki osadów pobrano ze zbiornika włocławskiego wzdłuż sześciu linii profilowych przecinających poprzecznie zbiorniki: 1) Rybnica–Urszulewo — 0,365 km od zapory, 2) Tulibówko–Modzerowo — 3,345 km od zapory, 3) Wistka Królewska–Gołyszewo — 6,915 km od zapory, 4) Dobiegniewo–Dobrzyń — 13,235 km od zapory, 5) Karolewo–Rokicie — 23,265 km od zapory, 6) Wola Brwileńska–Murzynowo — 30,555 km od zapory (ryc. 1). Cztery pierwsze profile były usytuowane w części limnicznej zbiornika, a dwa pozostałe w części reolimnicznej. W każdej linii profilowej wykonano po trzy otwory wiertnicze. Pre-

czyzną lokalizację każdego otworu wiertniczego, z dokładnością 5 m, określono za pomocą systemu lokalizacji satelitarnej GPS. Uzyskane rdzenie zostały opróbowane w sposób ciągły. Łącznie pobrano do badań 51 próbek.

W próbkach osadów oznaczono zawartość Ag, As, Ba, Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, Sr, V, Zn,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO, CaO, MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  metodą XRF za pomocą spektrometru rentgenowskiego fluorescencyjnego z dyspersją długości fali; limity detekcji dla poszczególnych pierwiastków były następujące: Se — 0,5 ppm, Sr, Zn, Sr — 2 ppm, Ag, As, Co, Cr, Ni, Pb — 3 ppm, Cu, i V — 5 ppm, Ba — 10 ppm, MnO — 0,001%, MgO, CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  — 0,01%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,05%,

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  i  $\text{SiO}_2$  — 0,10%. Oznaczenia zawartości Cd wykonano metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym z limitem detekcji 0,5 ppm po roztworzeniu próbek wodą królewską. Zawartość rtęci w badanych osadach określono metodą spektrometrii absorpcyjnej z próbki stałej, z limitem detekcji 0,001 ppm, zawartość węgla organicznego (TOC) wykonano metodą kulometrycznego miareczkowania również z próbki stałej, z limitem detekcji — 0,01%. Oznaczenia zawartości radionuklidów: uranu, toru, potasu i cezu wykonano metodą spektrometryczną z zastosowaniem detektora germanowego. Analizy chemiczne zostały wykonane w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego, a analizy radionuklidów wykonano w Pracowni Radiochemii i Radioekologii Zakładu P-2 Instytutu Problemów Jądrowych im. A. Sołtana w Świerku.

### Charakterystyka osadów zbiornika włocławskiego

Zakresy występowania oznaczonych pierwiastków w różnych osadach zbiornika włocławskiego oraz obliczone ich parametry statystyczne (średnia, średnia geometryczna, mediana) przedstawiono w tab. 1. Średnia zawartość pierwiastków w osadach mułowych w poszczególnych przekrojach ilustrują wykresy (tab. 1, 2).

W zbadanych osadach stwierdzono podwyższone zawartości wielu pierwiastków śladowych (tab. 1). Nagromadzone w zbiorniku osady zawierają srebro w ilościach od <3 ppm do 6 ppm. Podwyższona zawartość Ag obserwowana jest głównie w mułach, osadzonych w środkowej części zbiornika (tab. 1). Na obszarze środkowej Polski występowanie w osadach srebra w podwyższonej ilości, wskazuje na antropogeniczne pochodzenie, związane przede wszystkim z odprowadzaniem ścieków z aglomeracji miejsko-przemysłowych (Lis & Pasieczna, 1995).

Bar w zbadanych osadach jest obecny w ilości od 144 do 506 ppm. Średnia geometryczna zawartość Ba w mułkach jest dwukrotnie wyższa (316 ppm), niż w znajdujących się pod nimi piaskach (156 ppm). Chociaż nieco podwyższona zawartość baru jest charakterystyczna dla osadów jeziornych bogatych w substancję organiczną, to zaobserwowana podwyższona zawartość baru w osadach zbiornika włocławskiego może być w pewnym stopniu związana z zatrzymaniem tu części ładunków baru transportowanych przez wody Wisły, pochodzących z zasolonych wód kopalnianych odprowadzanych z górnoląskich

Tab. 1. Parametry statystyczne pierwiastków w osadach zbiornika wrocławskiego

| Pierwiastek                        | Typ osadu      | Zawartość minimalna | Zawartość maksymalna | Średnia | Średnia geometryczna | Mediana |
|------------------------------------|----------------|---------------------|----------------------|---------|----------------------|---------|
| Srebro Ag (ppm)                    | muł            | <3                  | 6                    | 5       | 5                    | 5       |
|                                    | piasek         | <3                  | <3                   | <3      | <3                   | <3      |
|                                    | piasek pylasty | <3                  | <3                   | <3      | <3                   | <3      |
| Arsen As (ppm)                     | muł            | <3                  | 17                   | 8       | 7                    | 9       |
|                                    | piasek         | <3                  | 6                    | <3      | <3                   | <3      |
|                                    | piasek pylasty | <3                  | 6                    | 3       | 3                    | <3      |
| Bar Ba (ppm)                       | muł            | 144                 | 506                  | 328     | 316                  | 324     |
|                                    | piasek         | 103                 | 233                  | 160     | 156                  | 148     |
|                                    | piasek pylasty | 222                 | 333                  | 261     | 259                  | 253     |
| Kadm Cd (ppm)                      | muł            | <0,5                | 12,8                 | 5,3     | 2,8                  | 5,8     |
|                                    | piasek         | <0,5                | <0,5                 | <0,5    | <0,5                 | <0,5    |
|                                    | piasek pylasty | 0,9                 | 1,2                  | 1,2     | 1,2                  | 1,2     |
| Kobalt Co (ppm)                    | muł            | 5                   | 13                   | 8       | 8                    | 7       |
|                                    | piasek         | <3                  | 4                    | 3       | 3                    | 4       |
|                                    | piasek pylasty | 5                   | 11                   | 7       | 6                    | 6       |
| Chrom Cr (ppm)                     | muł            | 17                  | 295                  | 134     | 112                  | 118     |
|                                    | piasek         | 3                   | 103                  | 19      | 13                   | 14      |
|                                    | piasek pylasty | 47                  | 92                   | 64      | 62                   | 56      |
| Miedź Cu (ppm)                     | muł            | 17                  | 124                  | 62      | 53                   | 61      |
|                                    | piasek         | 11                  | 40                   | 24      | 22                   | 21      |
|                                    | piasek pylasty | 17                  | 30                   | 23      | 22                   | 21      |
| Rtęć Hg (ppm)                      | muł            | 0,044               | 6                    | 1,178   | 0,684                | 0,673   |
|                                    | piasek         | 0,011               | 0,876                | 0,103   | 0,048                | 0,044   |
|                                    | piasek pylasty | 0,029               | 0,241                | 0,129   | 0,099                | 0,134   |
| Nikiel Ni (ppm)                    | muł            | 10                  | 63                   | 34      | 31                   | 31      |
|                                    | piasek         | 4                   | 12                   | 7       | 6                    | 6       |
|                                    | piasek pylasty | 13                  | 33                   | 19      | 18                   | 18      |
| Ołów Pb (ppm)                      | muł            | 11                  | 85                   | 40      | 32                   | 31      |
|                                    | piasek         | 5                   | 14                   | 9       | 8                    | 9       |
|                                    | piasek pylasty | 12                  | 28                   | 17      | 16                   | 15      |
| Stront Sr (ppm)                    | muł            | 45                  | 275                  | 119     | 104                  | 103     |
|                                    | piasek         | 19                  | 59                   | 33      | 31                   | 31      |
|                                    | piasek pylasty | 52                  | 80                   | 62      | 61                   | 58      |
| Wanad V (ppm)                      | muł            | 11                  | 92                   | 55      | 49                   | 55      |
|                                    | piasek         | <5                  | 23                   | 9       | 8                    | 8       |
|                                    | piasek pylasty | 22                  | 67                   | 34      | 32                   | 30      |
| Cynk Zn (ppm)                      | muł            | 48                  | 809                  | 343     | 222                  | 368     |
|                                    | piasek         | 17                  | 64                   | 32      | 30                   | 30      |
|                                    | piasek pylasty | 34                  | 130                  | 73      | 63                   | 50      |
| SiO <sub>2</sub> (%)               | muł            | 47,21               | 90,97                | 71,18   | 69,85                | 74,04   |
|                                    | piasek         | 88,82               | 96,78                | 93,753  | 93,731               | 94,17   |
|                                    | piasek pylasty | 73,8                | 88,72                | 84,32   | 84,17                | 85,59   |
| TiO <sub>2</sub> (%)               | muł            | 0,07                | 0,61                 | 0,42    | 0,39                 | 0,44    |
|                                    | piasek         | 0,03                | 0,24                 | 0,08    | 0,07                 | 0,06    |
|                                    | piasek pylasty | 0,25                | 0,54                 | 0,36    | 0,34                 | 0,36    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | muł            | 2,36                | 10,73                | 7,18    | 6,81                 | 7,25    |
|                                    | piasek         | 1,34                | 4,1                  | 2,32    | 2,24                 | 2,16    |
|                                    | piasek pylasty | 4,25                | 8,77                 | 5,68    | 5,52                 | 5,39    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | muł            | 0,83                | 5,66                 | 3,18    | 2,86                 | 2,89    |
|                                    | piasek         | 0,26                | 1,13                 | 0,53    | 0,50                 | 0,53    |
|                                    | piasek pylasty | 1,15                | 3,33                 | 1,82    | 1,71                 | 1,55    |
| MnO (%)                            | muł            | 0,018               | 0,274                | 0,123   | 0,101                | 0,111   |
|                                    | piasek         | 0,009               | 0,196                | 0,026   | 0,020                | 0,019   |
|                                    | piasek pylasty | 0,032               | 0,131                | 0,059   | 0,052                | 0,046   |
| MgO (%)                            | muł            | 0,17                | 1,43                 | 0,849   | 0,763                | 0,8     |
|                                    | piasek         | 0,05                | 0,34                 | 0,13    | 0,12                 | 0,11    |
|                                    | piasek pylasty | 0,34                | 1,05                 | 0,55    | 0,51                 | 0,47    |
| CaO (%)                            | muł            | 0,72                | 12,64                | 4,38    | 3,04                 | 3,92    |
|                                    | piasek         | 0,16                | 3,33                 | 0,66    | 0,50                 | 0,47    |
|                                    | piasek pylasty | 0,58                | 1,94                 | 1,17    | 1,08                 | 0,96    |
| Na <sub>2</sub> O (%)              | muł            | 0,39                | 1,26                 | 0,75    | 0,71                 | 0,75    |
|                                    | piasek         | 0,27                | 0,77                 | 0,47    | 0,45                 | 0,43    |
|                                    | piasek pylasty | 0,79                | 1,08                 | 0,90    | 0,89                 | 0,86    |
| K <sub>2</sub> O (%)               | muł            | 0,7                 | 1,9                  | 1,48    | 1,45                 | 1,47    |
|                                    | piasek         | 0,51                | 1,22                 | 0,79    | 0,77                 | 0,75    |
|                                    | piasek pylasty | 1,13                | 1,82                 | 1,36    | 1,34                 | 1,31    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)  | muł            | 0,041               | 0,8                  | 0,33    | 0,23                 | 0,335   |
|                                    | piasek         | 0,02                | 0,144                | 0,043   | 0,038                | 0,036   |
|                                    | piasek pylasty | 0,057               | 0,141                | 0,088   | 0,083                | 0,074   |
| TOC (%)                            | muł            | 0,35                | 4,17                 | 1,86    | 1,34                 | 1,75    |
|                                    | piasek         | 0,03                | 0,59                 | 0,13    | 0,10                 | 0,1     |
|                                    | piasek pylasty | 0,27                | 1,40                 | 0,60    | 0,51                 | 0,43    |

muł (n=21), piasek (n=25), piasek pylasty (n=5)

kopalń węgla oraz ładunków baru wnoszonych przez wody Jezioraki, które w pewnych okresach charakteryzowały się wysokimi zawartościami tego pierwiastka (Bojakowska & Sokołowska, 1996; 1997, 1998; Bojakowska & in., 19981; Bojakowska, 1995).

Osady zbiornika charakteryzują się wysoką zawartością kadmu, nawet do 12,8 ppm. Średnia geometryczna zawartość Cd w mułkach wynosi 2,8 ppm, podczas gdy w piaskach jest równa wartości tła geochemicznego — <0,5 ppm. Zawartość kadmu przekraczającą 10 ppm stwierdzono w górnej warstwie mułów w przekrojach VI, V, IV i III (tab. 1). Jego źródłem mogą być ładunki zanieczyszczeń trafiające do Wisły wraz ze ściekami np. z Oświęcimia, Krakowa, Warszawy, Płocka, odprowadzanymi bezpośrednio do Wisły, jak również ładunki tego metalu wnoszone przez dopływy Wisły: Przemysł, Chechło, Wieprz, Jeziorakę i Bzurę, pochodzące z zakładów przemysłu metalurgicznego, elektronicznego, elektrotechnicznego, farbiarskiego oraz tworzyw sztucznych.

Osady zbiornika wrocławskiego, w porównaniu do osadów, które akumulowały się w korycie Wisły przed spiętrzeniem, są także wyraźnie wzbogacone w chrom, którego zawartość waha się w zakresie od 3 do 295 ppm; średnia geometryczna zawartość chromu w naniesionych mułach jest znacznie wyższa — 112 ppm, niż w piaskach — 15 ppm. Źródłem zanieczyszczenia osadów zbiornika chromem może być wiele; mogą to być ładunki chromu pochodzące np. ze zlewni Bzury, na obszarze której zlokalizowane były lub są zakłady włókiennicze, garbarskie oraz produkcji barwników, mogą to być także ładunki zanieczyszczeń pochodzące z zakładów metalurgicznych, w których są chromowane wyroby metalowe (Bojakowska, 1995; Lis, 1991; Lis & Pasieczna, 1995).

Miedź występuje w zakresie stężeń od 11 do 124 ppm; jej średnia geometryczna zawartość w mułach nagromadzonych w zbiorniku wynosi 51 ppm, podczas gdy w piaskach — 15 ppm. Zaobserwowana podwyższona zawartość Cu w osadach jest związana najprawdopodobniej z odprowadzaniem ścieków z aglomeracji miejsko-przemysłowych położonych nad Wisłą (stosowanie miedzi i jej związków w przemyśle i budownictwie), szczególnie duże ładunki Cu są zawarte w ściekach z odlewni mosiądzu i galwanizerni (Palchen & in., 1991; Axtmann & Luoma, 199 Bojakowska, 1995).

Rtęć występuje w zakresie od 0,011 ppm do 6,00 ppm; jej średnia geometryczna zawartość w mułkach wynosi 0,659 ppm i jest wiele razy wyższa, niż w piaskach, w których obecna jest najczęściej w ilościach mniejszych niż 0,1 ppm. Wysoką zawartość rtęci obserwuje się w przekroju VI na wysokości Murzynowa. Zanieczyszczenie rtęcią osadów zbiornika wrocławskiego jest związane najprawdopodobniej z odprowadzaniem ścieków z zakładów przemysłu farmaceutycznego, zakładów produkcji sprzętu pomiarowego i elektrycznego, zlokalizowanych w zlewni środkowej Wisły (np. w Warszawie). Źródłem rtęci w środowisku wód powierzchniowych są nie tylko ścieki przemysłowe, ale także

**Tab. 2. Parametry statystyczne pierwiastków promieniotwórczych w osadach zbiornika wrocławskiego**

| Pierwiastek  | Typ osadu      | Zawartość minimalna | Zawartość maksymalna | Średnia | Średnia geometryczna | Mediana |
|--------------|----------------|---------------------|----------------------|---------|----------------------|---------|
| Uran U (ppm) | muł            | 1,2                 | 2,7                  | 2,02    | 1,99                 | 2,05    |
|              | piasek         | 0,3                 | 1,6                  | 0,6     | 0,55                 | 0,5     |
|              | piasek pylasty | 0,5                 | 2,1                  | 1,38    | 1,24                 | 1,4     |
| Tor Th (ppm) | muł            | 2,4                 | 8                    | 5,79    | 5,55                 | 6,05    |
|              | piasek         | 0,7                 | 4,8                  | 1,65    | 1,5                  | 1,4     |
|              | piasek pylasty | 3,4                 | 7,1                  | 5       | 4,75                 | 4,5     |
| Potas K (%)  | muł            | 0,7                 | 1,6                  | 1,25    | 1,23                 | 1,3     |
|              | piasek         | 0,4                 | 1,4                  | 0,76    | 0,73                 | 0,7     |
|              | piasek pylasty | 0,9                 | 1,6                  | 1,2     | 1,17                 | 1,15    |

muł (n=21), piasek (n=25), piasek pylasty (n=5)

splyw powierzchniowy i depozyty atmosferyczne (Bojakowska, 1995; Pacyna & Munch, 1991).

Osady zbiornika zawierają od 4 do 63 ppm niklu; jego średnia geometryczna zawartość w mułkach (30 ppm) jest kilka razy wyższa niż w podścielających je piaskach (7 ppm). Naturalna zawartość niklu w osadach wodnych nie przekracza na ogół 20 ppm, chociaż w osadach bogatych w wodorotlenki żelaza i manganu, substancję organiczną i minerały ilaste jest zazwyczaj wyższa. Istotnym źródłem zanieczyszczenia osadów zbiornika wrocławskiego niklem mogą być ścieki odprowadzane z przemysłu metalurgicznego i elektronicznego, jak również ścieki z produkcji akumulatorów i baterii niklowo-kadmowych.

Ołów w osadach występuje w zakresie stężeń od 5 ppm do 85 ppm; średnia geometryczna zawartość ołowiu w mułkach wynosi 33 ppm, a w piaskach — 8 ppm. Naturalna zawartość ołowiu w osadach rzecznych na ogół nie przekracza 30 ppm. Źródłem zanieczyszczenia osadów są, oprócz ładunków Pb zawartych w ściekach z produkcji akumulatorów czy obróbki szkła ołowiowego, przede wszystkim ładunki Pb wnoszone do wód wraz ze splywem

powierzchniowym, pochodzące z depozytów atmosferycznych oraz rozlewisk etyliny.

W osadach zbiornika wrocławskiego wanad występuje w zakresie od 3 do 92 ppm; jego średnia geometryczna zawartość w mułkach wynosi 47 ppm, a w piaskach 7 ppm. Obecność podwyższonej zawartości wanadu w osadach zbiornika, znacznie wyższej od obserwowanej w jeziorach (20 ppm), może być związana z uruchamianiem tego pierwiastka do środowiska na skutek przetwarzania w zakładach „Petrochemii” w Płocku, które często są wzbogacone w ten pierwiastek.

Cynk występuje w osadach zbiornika wrocławskiego w zawartości od 48 do 809 ppm; średnia geometryczna zawartość Zn w mułkach wynosi 232 ppm, a w piaskach 31 ppm. Występowanie podwyższonej zawartości cynku w osadach wodnych w pobliżu aglomeracji miejskich i przemysłowych jest powszechne ze względu na szerokie zastosowanie tego pierwiastka i jego związków w przemyśle i budownictwie.

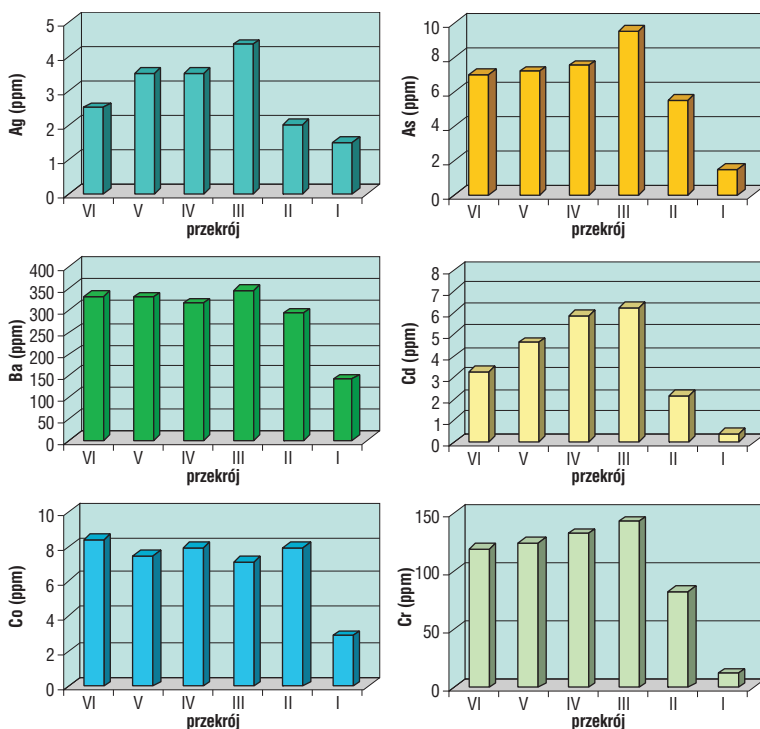
Arsen, kobalt, selen i stront w osadach zbiornika wrocławskiego występują w ilościach zbliżonych do zawartości tych pierwiastków obserwowanych w jeziorach. Na ogół osady jezior bogate w takie składniki, jak substancja organiczna, uwodnione tlenki żelaza i manganu, fosforany, węglany oraz minerały ilaste, charakteryzują się nieco wyższą zawartością niektórych pierwiastków śladowych w porównaniu do wartości tła geochemicznego (Bojakowska & Sokołowska, 1998b). Arsen jest obecny w osadach zbiornika w zakresie stężeń od <3 do 17 ppm; średnia geometryczna zawartość w mułkach jest nieco wyższa — 7 ppm, niż w piaskach pylastych i piaskach podścielających warstwę naniesionych mułów, która jest równa lub niższa 3 ppm.

Zawartość kobaltu mieści się w zakresie od 2 do 13 ppm; jego średnia zawartość w mułkach, podobnie jak w przypadku arsenu, jest wyższa (8 ppm) niż w niżej leżących piaskach (3 ppm).

Stront występuje w zbadanych osadach w zakresie od 19 do 275 ppm; jego średnia geometryczna zawartość w mułkach wynosi 104 ppm, a w piaskach 33 ppm. Stosunek Sr/Ca waha się od 0,002 do 0,014; jego średnia wartość dla mułów wynosi 0,003. Najczęściej stosunek Sr/Ca w osadach wodnych nie przekracza 0,005; w zlewni Wisły nieco podwyższona zawartość tego pierwiastka w osadach wodnych jest obserwowana na obszarach występowania skał gipsowych, złóż siarki rodzimej w rejonie Tarnobrzega oraz węglanowo-marglistych utworów kredy (Roztocze). Źródłem strontu w Wiśle są również ładunki tego pierwiastka z zasolonych wód dołowych odprowadzanych z kopalń Górnego Śląska.

Selen w osadach zbiornika występuje w niewielkich stężeniach, w zakresie od <0,5 ppm do 1,4 ppm; średnia geometryczna w mułkach wynosi 0,5 ppm, w piaskach poniżej limitu detekcji. Jest to zawartość zbliżona do naturalnej zawartości spotykanej w niezanieczyszczonych środowiskach.

Spośród zbadanych pierwiastków promieniotwórczych w osadach zbiornika wrocławskiego



**Ryc. 2.** Średnia zawartość srebra, arsenu, baru, kadmu, kobaltu i chromu w mułkach zbiornika wrocławskiego

go obecność sztucznego radioizotopu cezu jest związana głównie z opadem z atmosfery po awarii czarnobylskiej. Stężenie cezu na obszarze Polski przed awarią w Czarnobylu wynosiło ok. 0,6 kBq/m<sup>2</sup> (Strzelecki & in., 1994). Wiadomo również, że migracja pionowa cezu w profilu jest bardzo powolna, gdyż jak wynika z badań profili glebowych prowadzonych przez PIG na obszarze tzw. anomalii opolskiej (Strzelecki & Wołkowicz, 1998) oraz profili

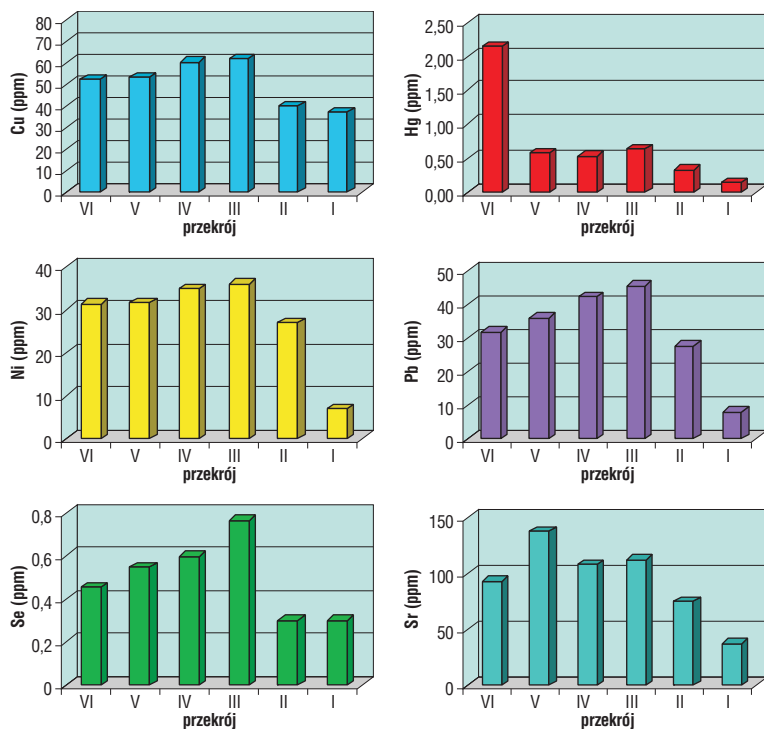
osadów jeziornych, po 10 latach od depozycji ok. 90% cezu znajduje się w pierwszych 10 centymetrach profilu. Obecność cezu w badanych osadach stwierdzano z reguły jedynie w stropowej warstwie osadu, wraz z głębokością praktycznie zanika i jego stężenie waha się w granicach błędu analitycznego. Najwyższe stężenia cezu, sięgające 60 Bq/kg, stwierdzono w przekroju IV i V (tab. 3). Dane te mają jednak tylko znaczenie orientacyjne, z uwagi na to, że pobierane próbki miały zbyt dużą miąższość jak na potrzeby analizy rozkładu cezu w profilu pionowym.

Zawartości uranu w osadach nagromadzonych w zbiorniku wahają się w przedziale od 0,3 do 2,7 ppm. Najwyższa zawartość uranu jest charakterystyczna dla osadów mułkowych (średnia geometryczna wynosi 1,99 ppm), najniższe — występują w osadach piaszczystych (średnia geometryczna wynosi 0,55 ppm). Stwierdzony zakres zawartości uranu nie odbiega od zawartości charakterystycznej dla tego typu osadów. Antropogenicznym źródłem tego pierwiastka w przypadku dorzecza Wisły mogą być jedynie wody kopalniane górnictwa węglowego; wyraźny wpływ zrzutów ładunków radu do wód Wisły obserwuje się w jej górnym biegu po rejon Sandomierza (Strzelecki & in., 1992, 1993), w mniejszym stopniu nawożenie pól nawozami fosforowymi.

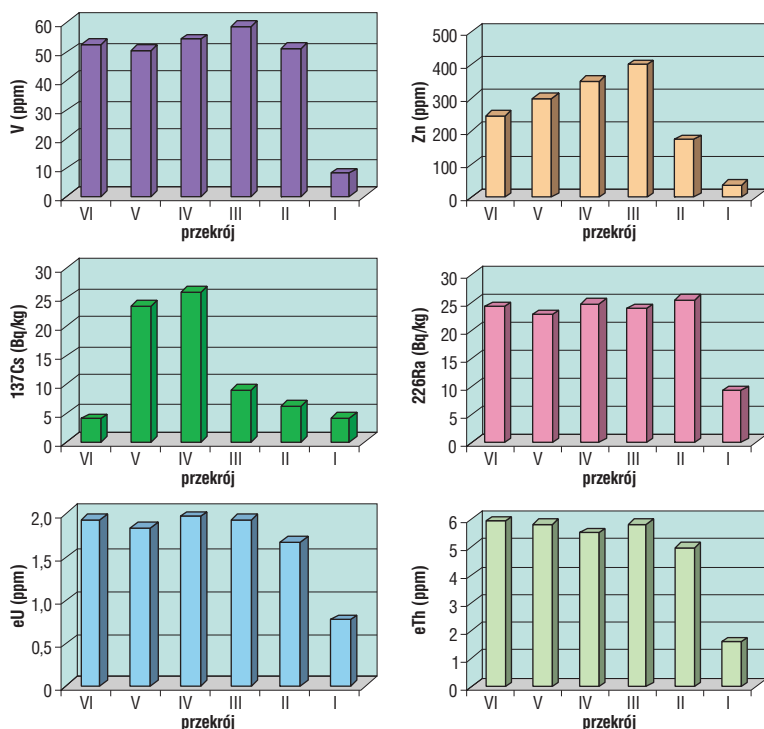
Tor występuje w osadach zbiornika w granicach od 0,7 do 8 ppm; wyższa zawartość jest charakterystyczna dla mułów, w których średnia geometryczna jego zawartość wynosi 5,55 ppm, nieco niższą wartość mają muły piaszczyste (4,75 ppm). Piaski podścielające osady powstałe po wzniesieniu zapory mają znacznie niższe zawartości toru i średnia geometryczna dla tych utworów wynosi 1,5 ppm. Zawartość ta nie odbiega od zawartości charakterystycznej dla tego typu osadów. Źródłem toru są przede wszystkim skały występujące na obszarze alimentacyjnym, przy czym tor przede wszystkim związany jest z minerałami ciężkimi.

Nagromadzone w zbiorniku wrocławskim mułowe osady charakteryzują się podwyższoną zawartością wielu metali ciężkich w porównaniu do wartości tła geochemicznego oraz zawartości tych pierwiastków w podścielających je piaskach. W zbadanych osadach wykryto srebro w zawartości do 6 ppm, kadm do 12,8 ppm, rtęć do 6,00 ppm, wanad do 92 ppm, chrom do 295 ppm, nikiel do 63 ppm, miedź do 124 ppm, ołowiu do 85 ppm i cynk do 809 ppm. Arsen, kobalt, selen i stront oraz pierwiastki promieniotwórcze, w tym cez 137 występują w osadach zbiornika wrocławskiego w ilościach przeciętnych dla tego obszaru Polski (Strzelecki & in., 1993; Lis & Pasieczna, 1995). W osadach piaszczystych, podścielających mułki stężenia metali są z reguły nawet o rząd wielkości niższe.

Zwraca uwagę obecność wysokiej zawartości rtęci i kadmu w osadach zbiornika, pierwiastków szkodliwych dla organizmów zwierzęcych. Średnia geometryczna zawartość kadmu obliczona dla mułów zbiornika wynosi



Ryc. 3. Średnia zawartość miedzi, rtęci, niklu, ołowiu, selenu i strontu w mułach zbiornika wrocławskiego



Ryc. 4. Średnia zawartość wanadu, cynku, cezu, radu, uranu i toru w mułach zbiornika wrocławskiego

2,8 ppm i przekracza 1,2 ppm — wartość przyjętą w Niemczech za dopuszczalną zawartość w osadach ze względów ekotoksykologicznych (Heininger, 1999). Średnia geometryczna zawartość rtęci w osadach wynosi 0,659 ppm i jest niewiele niższa od dopuszczalnej zawartości rtęci (0,8 ppm) w osadach ze względu na szkodliwe oddziaływanie na organizmy wodne. Wyższą niż 0,8 ppm zawartość rtęci odnotowano w wielu próbkach zbadanych osadów. O ile średnie zawartości As, Cr, Cu, Ni, Hg obecne w osadach zbiornika nie przekraczają dopuszczalnych zawartości dla rolniczego zagospodarowania tych osadów, to zawartość kadmu wyklucza ten sposób wykorzystania osadów według norm stosowanych w wielu krajach Europy m.in. w Danii, Niemczech i Szwecji. Wysoka zawartość kadmu w osadach utrudnia także ich dowolne zagospodarowanie w środowisku lądowym. Dlatego też, w przypadku podjęcia decyzji o usuwaniu osadów ze zbiornika wrocławskiego, konieczne będzie uprzednie opracowanie bezpiecznego dla środowiska sposobu ich zagospodarowania. Wydobyte osady mogą być wykorzystane do prac ziemnych np. przy budowie obwałowań. Aby zapobiec możliwości uruchamiania do środowiska szkodliwych związków z osadów można zastosować ich stabilizację. Możliwa jest także separacja najdrobniejszej frakcji z wydobytych osadów metodą hydrauliczną powszechnie używaną w przeróbce górniczej. Frakcja ilasta zawierająca zanieczyszczenia jest odseparowywana w hydrocyklonach od grubszego materiału piaszczystego, który jest zwracany do zbiornika lub wykorzystywany jest gospodarczo. Odseparowany drobnoziarnisty odpad powinien być poddany dalszemu oczyszczeniu lub umieszczony na odpowiednim składowisku.

Obliczono, że w drobnoziarnistych osadach wodnych zbiornika wrocławskiego znajduje się 190 t kadmu, 7600 ton chromu, 4200 t miedzi, 46 t rtęci, 2100 t niklu, 2200 t ołowiu, 15 000 t cynku. Ilość metali zawartych w osadach zakumulowanych w zbiorniku obliczono wykorzystując oszacowaną ilość znajdujących się w zbiorniku osadów — 90 mln t, ich gęstość właściwą oraz średnią geometryczną zawartość składników w osadach.

### Wnioski

1. Osady nagromadzone w zbiorniku wrocławskim charakteryzują się podwyższoną zawartością Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V i Zn w porównaniu do wartości tła geochemicznego oraz zawartości tych pierwiastków w podścielających je piaskach. Średnia geometryczna zawartość wynosi: Ag — 5 ppm, Ba — 316 ppm, Cd — 2,8 ppm, Cr — 112 ppm, Cu — 53 ppm, Hg — 0,68 ppm, Ni — 31 ppm, Pb — 32 ppm, V — 49 ppm i Zn — 222 ppm.

2. Zawartość kadmu przekraczającą 1,2 ppm i zawartość rtęci wyższą niż 0,8 ppm, dopuszczalne ze względów ekotok-

sykologicznych odnotowano w wielu próbkach pobranych osadów.

3. Arsen, kobalt, selen i stront oraz pierwiastki promieniotwórcze, w tym cez 137, występują w osadach zbiornika wrocławskiego w ilościach przeciętnych dla obszaru Polski.

### Literatura

- AXTMANN E.V. & LUOMA S.N. 1991 — Large-scale distribution of metal contamination in the fine-grained sediments of the Clark Fork River, Montana, USA. *Appl. Geochem.*, 6: 75–88.
- BANACH M. 1993 — Sedymentacja w zbiorniku Wrocławskim a wyrównanie linii brzegowej. *Czas. Geograf.*, 64: 285–306.
- BOJAKOWSKA I. 1995 — Wpływ odprowadzania ścieków na akumulację metali ciężkich w osadach wybranych rzek Polski. *Instr. Met. Bad. Geol.*, 55: 1–78.
- BOJAKOWSKA I. & SOKOŁOWSKA G. 1996 — Metale ciężkie w osadach jezior Pojezierza Kaszubskiego. *Prz. Geol.*, 44: 920–923.
- BOJAKOWSKA I. & SOKOŁOWSKA G. 1997 — Akumulacja pierwiastków śladowych w osadach jeziornych w zależności od strefy ich sedymentacji. *Prz. Geol.*, 45: 505–508.
- BOJAKOWSKA I. & SOKOŁOWSKA G. 1998a — Wyniki monitoringu geochemicznego osadów wodnych Polski w latach 1996–1997. *Biblioteka Monitoringu Środowiska*.
- BOJAKOWSKA I. & SOKOŁOWSKA G. 1998b — Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. *Prz. Geol.*, 46: 49–54.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G. & KONIECZYŃSKA M. 1998 — Impact of mine water disposal on concentration of barium and strontium in waters and sediments of the Odra River. *Geol. Quarter.*, 42: 113–120.
- BUCZKOWSKI A., KENTZER A., KONDZIELSKI I., SZYMAŃSKI T. & MOCZARSKA M. 1997 — Badania kumulacji wybranych metali ciężkich (cynk, kadm, miedź, ołów) w abiotycznych i biotycznych elementach wrocławskiego zbiornika. *II Międz. Konf. Obieg pierwiastków w przyrodzie. Inst. Ochr. Środow.*
- DOJLIDO J. & TABORYSKA B. 1994 — Zanieczyszczenie metalami ciężkimi osadów dennych w zlewni górnej i środkowej Wisły. *Sym. Proekologiczna gospodarka wodna w zakresie zaopatrzenia w wodę. Pol. Kom. Międzynar. Stow. Jakości Wody*: 161–176.
- GIZIŃSKI A., KENTZNER A. & ŻYTKÓWICZ R. 1993 — Ekologiczne skutki kaskadowej zabudowy Wisły (prognoza oparta na charakterystyce zbiornika Wrocławskiego). [In:] *Uwarunkowania przyrodnicze i społeczne zagospodarowania Dolnej Wisły. Inst. Geograf. UMK w Toruniu*: 179–188.
- HEININGER P. 1999 — Contaminants in sediments of River Elbe. [In:] *Inter. Symp. Sediment Assessment in European River Basins. 20–22 April, Berlin*.
- PACYNA J.M. & MUNCH J. 1991 — Anthropogenic mercury emission in Europe. *Water, Air, and Soil Pollution*, 56: 51–61.
- PALCHEN W., RANK G., OSSENKOPF P., WUNSCH M. & HARPKE B. 1991 — Heavy metal contamination of stream sediments and soils in the mining district of Freiberg, Saxony (Germany). *II Sym. Environmental Geochemistry, 16–19 September, Uppsala*.
- STRZELECKI R., SZEWCZYK J., WOŁKOWICZ S. & JĘDRZEJCZAK Z. 1992 — Badania promieniowania gamma na obszarze Polski: efekt Czarnobyla, skażenia przemysłowe, promieniotwórczość naturalna. *Prz. Geol.*, 40: 365–371.
- STRZELECKI R., WOŁKOWICZ S. & LEWANDOWSKI P. 1994 — Koncentracje cezu w Polsce. *Prz. Geol.*, 42: 3–9.
- STRZELECKI R., WOŁKOWICZ S., SZEWCZYK J. & LEWANDOWSKI P. 1993 — Mapy radiologiczne Polski. Część I. Państw. Inst. Geol.
- STRZELECKI R., WOŁKOWICZ S., SZEWCZYK J. & LEWANDOWSKI P. 1994 — Mapy radiologiczne Polski. Część II. Państw. Inst. Geol.