

Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych

Izabela Bojakowska*, Gertruda Sokołowska*

Osady deponowane współcześnie w rzekach, jeziorach i zatokach morskich często charakteryzują się podwyższoną zawartością niektórych pierwiastków śladowych, w porównaniu do osadów, które powstawały kilkadziesiąt lat temu (Rognerud & Fjeld, 1993; Klein & Jacobs, 1995; Shine i in., 1995). Wykrywana jest w nich także obecność szkodliwych związków organicznych, powstających wyłącznie w procesach technologicznych, np. polichlorowanych bifenyli lub chloroorganicznych pestycydów (Kjeller & Rappe, 1995), a także sztucznych radionuklidów, takich jak ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu , ^{240}Pu , wprowadzonych do środowiska w następstwie prób z bronią jądrową w latach 1952–1962 oraz awarii elektrowni atomowych (Catallo i in., 1995; Förstner, 1989). Na obszarach nie uprzemysłowionych, skład gromadzących się na dnie osadów, w tym także zawartość pierwiastków śladowych, jest uzależniony przede wszystkim od budowy litologicznej danej zlewni oraz warunków klimatycznych, które decydują o przebiegu procesów wietrzenia i uruchamianiu pierwiastków (Bojakowska & Borucki, 1992, 1994; Lis & Pasieczna, 1995). Obserwowane na obszarach uprzemysłowionych wzbogacenie w metale ciężkie osadów wodnych jest przede wszystkim wynikiem działalności człowieka: odprowadzania ścieków, emitowania zanieczyszczeń do atmosfery, które wraz z opadami atmosferycznymi i wpływem powierzchniowym z terenów znajdujących się pod presją tych emisji, dostają się do wód powierzchniowych. Źródłem metali ciężkich w wodach powierzchniowych jest także infiltracja odcieków ze składowisk odpadów i wylewisk zlokalizowanych w dolinach rzek, a w niektórych sytuacjach — zasilanie ich zanieczyszczonymi wodami podziemnymi (Lis & Pasieczna, 1995; Helios-Rybicka, 1986; Pacyna, 1980).

Postępujące zanieczyszczenie środowiska wód powierzchniowych i związana z nimi akumulacja metali ciężkich w osadach rzecznych i jeziornych stwarza duże zagrożenie dla biosfery, ponieważ osady tworzące się w rzekach i zbiornikach są ważną częścią ekosystemów wodnych. Odgrywają one istotną rolę w ich funkcjonowaniu oraz w krążeniu pierwiastków w środowisku wód powierzchniowych. Część szkodliwych składników zawarta w zdeponowanym materiale, może ulegać uruchomieniu do wody i być dostępna dla organizmów żywych w wyniku procesów chemicznych i biochemicznych przebiegających w osadach dennych (Salomons & Stigliani, 1995). Toksyczne składniki, obecne w osadach, mogą być także pobierane bezpośrednio z nich poprzez organizmy bentosu. Ujemne oddziaływanie zanieczyszczonych osadów na organizmy żywe może występować nawet wtedy, kiedy skład wód nad osadami odpowiada kryteriom jakości. Osady aluwialne o wysokich zawartościach metali ciężkich stanowią również zagrożenie dla przyległych środowisk lądowych. Zanieczyszczenie gleb tarasów zalewowych, spowodowane przemieszczeniem podczas powodzi osadów rzecznych o wysokiej zawartości metali ciężkich, jest obserwowane w wielu miejscach (Bojakowska i in., 1996; Cocking i in., 1991; Axtmann, Luoma, 1991; Kucharzewski i in., 1991).

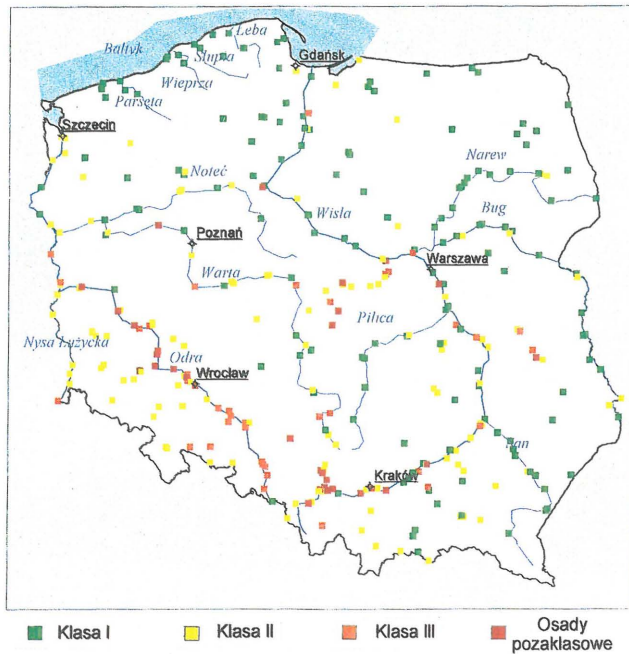
Badania osadów wodnych wykorzystywane są bardzo często w pracach mających na celu ocenę zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi, ponieważ większość z nich po dostaniu się do wód powierzchniowych przechodzi do osadów (Bojakowska, 1995; Lis & Pasieczna, 1995; Ollivon i in., 1995; Catallo i in., 1995). Opracowanie kryteriów oceny jakości osadów wodnych napotyka jak dotąd na duże trudności, podobne do tych, jakie związane są z opracowaniem kryteriów oceny stopnia zanieczyszczenia gleb. Trudno opracować jest jedną uniwersalną metodę, która umożliwiłaby jednoczesną ocenę skali zanieczyszczenia osadu oraz stopień potencjalnego zagrożenia dla biosfery. Znalezienie metody, która umożliwiłaby pomiar wszystkich oddziaływań zanieczyszczonych osadów we wszystkich sytuacjach i na wszystkie organizmy biologiczne jest praktycznie niemożliwe, ponieważ wiele czynników może wpływać na zakres ich oddziaływania na biosferę, chociażby skład fazowy osadów, forma występowania (specjacja) metali ciężkich zawartych w osadach, różnorodna wrażliwość organizmów biologicznych na różnego typu zanieczyszczenia oraz wpływem efektów antagonistycznych i synergicznych między toksycznymi składnikami.

Pierwiastki śladowe w osadach wodnych

Dominującym minerałem w osadach rzecznych jest najczęściej kwarc, w mniejszych ilościach są obecne węglany i skalenie; występują one we frakcjach ziarnowych większych niż 0,06 mm, stanowiących najczęściej ponad 90% osadu. Materiał ten pochodzi przede wszystkim z erozji skał występujących na obszarze zlewni. We frakcjach drobnoziarnistych, poniżej 0,06 mm, przeważającymi minerałami są związki z grupy mika/illit, kwarc, kaolinit, oraz chloryty; w mniejszym stopniu obecne są węglany, skalenie, pirokseny i amfibole. Materiał ten pochodzi najczęściej z wietrzenia chemicznego skał. W znaczących ilościach są obecne także w osadach substancje organiczne oraz uwodnione tlenki żelaza i managnu.

Metale ciężkie w osadach wodnych są częściowo związane w strukturze minerałów stosunkowo odpornych na wietrzenie (np. w skaleniach, minerałach ciężkich) i nie stanowiących zagrożenia dla biosfery, częściowo są obecne w nowo powstałych połączeniach chemicznych (siarczki, węglany, tlenki) lub w formach zasorbowanych przez minerały ilaste, substancję organiczną lub uwodnione wodorotlenki żelaza. W zatrzymywaniu metali ciężkich w osadach główną rolę odgrywają tlenki i wodorotlenki Fe–Mn, substancja organiczna i minerały ilaste (Warren & Zimmerman, 1994; Karlsson i in., 1988; Johnson, 1986; Pettersson i in., 1993; Filipek i in., 1981; Shine i in., 1995; Helios-Rybicka, 1986; Helios-Rybicka & Kyzioł, 1991). W warunkach redukcyjnych pierwiastki te mogą być zatrzymywane w osadach przez siarczki żelaza (Huerta-Diaz i in., 1993). Wykazano także wiązanie w osadach metali ciężkich np. kadmu w formie węglanów (Davis i in., 1987) oraz poprzez sorpcję cynku i kadmu na powierzchni apatyty hydroksylogowego (Yuping Xu i in., 1994). Bardzo trudno ocenić rolę poszczególnych składników w procesach zatrzymywania metali ciężkich w osadach. Mogą w nich uczestniczyć różne minerały, koloidy

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



Ryc. 1. Klasyfikacja aluwów rzek Polski na podstawie wybranych pierwiastków śladowych

nieorganiczne i organiczne w zależności od budowy geologicznej danego obszaru i fizykochemicznych warunków sedimentacji, np. w rzece zanieczyszczanej kwaśnymi odciekami z hałd odpadów górniczych, metale ciężkie są zatrzymywane w osadach przede wszystkim w wyniku sorpcji przez wodorotlenki żelaza, w rzekach przepływających zaś przez obszary zbudowane ze skał ilastych metale ciężkie są wiązane w aluwach głównie przez minerały ilaste (Johnson, 1986; Zhang Jing i in., 1990).

W zanieczyszczonych osadach wodnych najczęściej obserwuje się podwyższone koncentracje takich metali, jak srebro, arsen, kadm, chrom, miedź, rtęć, nikiel, ołów czy cynk pierwiastków, które mają szerokie zastosowanie w przemyśle i gospodarce.

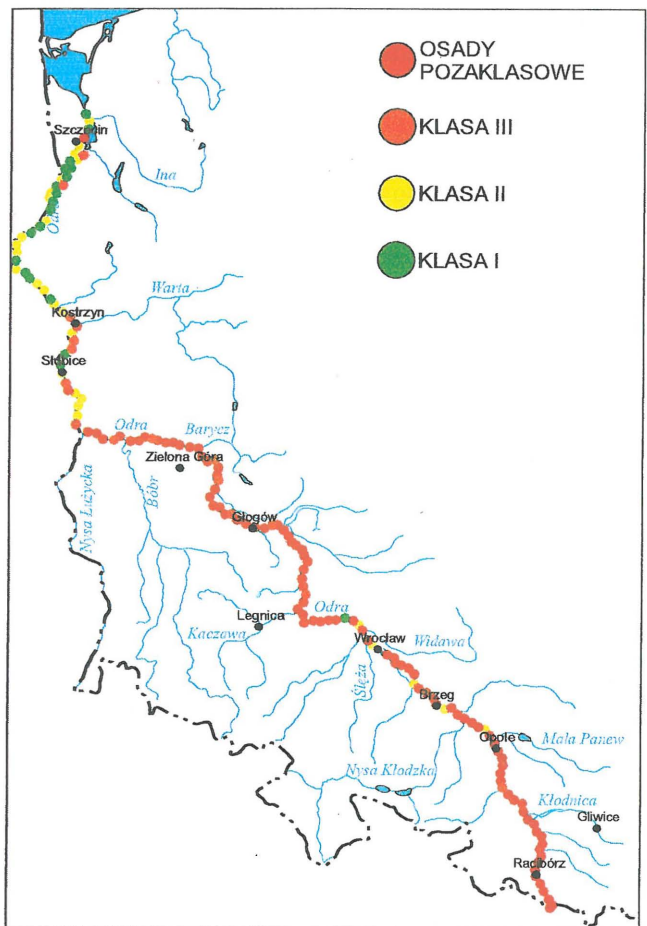
Srebro w nie zanieczyszczonych osadach wodnych występuje w ilościach mniejszych niż 1 ppm (Lis & Pasieczna, 1995). Obecność Ag w zawartościach wyższych niż 1 ppm wskazuje zazwyczaj na jego antropogeniczne pochodzenie. W Polsce podwyższona zawartość Ag w osadach jest stwierdzana na Dolnym Śląsku na obszarze eksploatacji i hutnictwa rud miedzi w okolicy Legnicy i Lubina, na Górnym Śląsku w rejonach eksploatacji i przeróbki rud cynku i ołowiu oraz w pobliżu aglomeracji miejsko-przemysłowych np. Warszawy, Łodzi, Lublina; srebro jest częstym składnikiem ścieków komunalnych (źródłem jego są laboratoria fotograficzne, szpitale, gospodarstwa domowe).

Arsen w osadach nie zanieczyszczonych rzek i zbiorników wodnych najczęściej występuje w stężeniach do 5 ppm. W Polsce, naturalnie podwyższona zawartość tego pierwiastka w aluwach, obserwuje się w Bieszczadach, w rejonach występowania mineralizacji arsenowej oraz w południowo-zachodniej części kraju (Bojakowska & Borucki, 1992; Lis & Pasieczna, 1995). Bardzo wysoka zawartość arsenu w aluwach, przekraczająca nawet kilkaset ppm jest wykrywana w rejonach eksploatacji rud arsenu oraz na terenach wydobywania polimetalicznych złóż siarczkowych (Lis & Pasieczna, 1995; Palchen i in., 1991). Częstym źródłem arsenu w wodach powierzchniowych są ścieki z przemysłu hutniczego i metalurgicznego, skórzanego, farbiarskiego oraz z ferm drobiarskich.

czego i metalurgicznego, skórzanego, farbiarskiego oraz z ferm drobiarskich.

W osadach rzek Polski wartość tła geochemicznego baru jest niższa niż 50 ppm, przy zastosowaniu roztworzenia kwasem solnym 1+4 (Lis & Pasieczna, 1995). Wyższa zawartość Ba w osadach wodnych występuje w Sudetach, między Jelenią Górą a Kłodzkiem i jest związana z obecnością na tym obszarze licznych przejawów mineralizacji barytowej. Najczęstszym źródłem zanieczyszczenia wód powierzchniowych barem są zasolone wody odprowadzane z kopalń węgla kamiennego (Bojakowska i in., 1997). Zawartość kadmu w osadach rzecznych na ogół nie przekracza 1 ppm. Bardzo wysoka zawartość Cd w osadach rzecznych jest wykrywana na terenach górnictwa i hutnictwa rud cynkowo-olowiowych, np. w aluwach Chechła i Luszówki, niekiedy przekracza ona nawet 100 ppm w osadach rzecznych (Ciszewski, 1995; Bojakowska, 1995). Ważnym źródłem zanieczyszczenia kadmem wód powierzchniowych są także ścieki zrzucane z przemysłu metalurgicznego, elektronicznego, farbiarskiego oraz tworzyw sztucznych, np. na Tajwanie w osadach rzecznych w sąsiedztwie zakładu wykorzystującego kadm jako stabilizator w produkcji tworzyw sztucznych stwierdzono obecność ponad 1400 ppm Cd (Chen, 1991). Jedną z przyczyn zanieczyszczenia środowiska wodnego kadmem jest również wpływ powierzchniowy z pól uprawnych, na których wiele lat stosowano nawożenie nawozami fosforowymi.

Kobalt w osadach wodnych obszarów nieuprzemysłowionych występuje najczęściej w stężeniach do kilku ppm;



Ryc. 2. Klasyfikacja osadów wodnych Odry na podstawie wybranych metali ciężkich

jedynie na obszarach występowania skał zasadowych obserwuje się w aluwjach rzek stężenia kobaltu wyższe niż 20 ppm (Lis & Pasieczna, 1995). Na ogół zawartość Co wyższa niż 10 ppm jest związana z działalnością antropogeniczną, najczęściej z przemysłem metalurgicznym, np., w osadach Bystrzycy, poniżej Lublina czy Stradomki na terenie Częstochowy (Bojakowska & Sokołowska, 1995).

Naturalna zawartość chromu w osadach wodnych nie przekracza na ogół 10 ppm, nieco wyższą zawartość (10–20 ppm) obserwuje się w miejscach występowania skał zasadowych (Lis & Pasieczna, 1995). Najczęstszym źródłem chromu w zanieczyszczonych aluwjach są ścieki odprowadzane z garbarni, w których stosuje się procesy garbowania chromowego lub chromowo-roślinnego, np. wysoką zawartość Cr, przekraczającą 1000 ppm, stwierdzano w aluwjach Dunajca poniżej Nowego Targu i Mlecznej koło Radomia (Bojakowska, 1995). Źródłem zanieczyszczenia wód tym metalem są także ścieki odprowadzane z zakładów metalurgicznych, w których są chromowane wyroby metalowe; przykładem jest wysoka zawartość Cr w osadach wodnych w okolicy Częstochowy, Mielca, Lublina lub Starachowic (Lis & Pasieczna, 1995).

Naturalna zawartość miedzi w osadach rzecznych jest mniejsza niż 20 ppm (Lis & Pasieczna, 1995). Występowanie wysokiej zawartości miedzi w osadach jest stwierdzane w rzekach, do których są odprowadzane ścieki z eksploatacji i flotacji rud miedzi oraz hut miedzi (Lis & Pasieczna, 1995; Bojakowska, 1995; Palchen i in., 1991; Axtmann & Luoma, 1991).

Rtęć w aluwjach rzek nie zanieczyszczonych jest obecna najczęściej w ilościach mniejszych niż 0,1 ppm. Źródłem rtęci w rzekach są ścieki odprowadzane z zakładów produkujących chlor (metoda rtęciowa), z zakładów produkujących włókna sztuczne (związki rtęci wykorzystywane są jako katalizatory), celulozowni (stosowanie fungicydów zawierających fenylortęć) (Cocking i in., 1991; Wilken & Hintelmann, 1991; Gonzalez, 1991). Podwyższona zawartość rtęci jest obserwowana także w aluwjach rzek, poniżej miejsc zrzutu ścieków komunalnych.

Naturalna zawartość niklu w osadach rzek Polski nie przekracza na ogół 10 ppm (Lis & Pasieczna, 1995). Wysoka zawartość niklu w aluwjach rzek na terenach nieuprzemysłowionych jest obserwowana w rejonach występowania skał metamorficznych i ultrazasadowych (Müller i in., 1994). Najczęstszym źródłem Ni w osadach wodnych są ścieki odprowadzane z przemysłu metalurgicznego i elektronicznego, z produkcji akumulatorów i baterii nikielokadmowych.

Zawartość ołowiu, w nie zanieczyszczonych osadach rzecznych, nie przekracza 50 ppm. Aluwia rzek, do których są odprowadzane ścieki z górnictwa i hutnictwa rud ołowio- wych, wykazują bardzo wysokie koncentracje ołowiu, przekraczające 10 000 ppm np. aluwia Luszówki i Chechła (Górny Śląsk) lub rzek Gail i Drau (Austria) (Ciszewski, 1995; Bojakowska, 1995; Müller i in., 1994). Źródłem ołowiu w wodach powierzchniowych są także ścieki z produkcji akumulatorów, obróbki szkła ołowiowego oraz z produkcji pigmentów, np. bieli ołowiowej. Zanieczyszczenie osadów wodnych przez ołów jest dość powszechne również i ze względu na zanieczyszczenie środowiska glebowego przez ołów pochodzący ze spalania etylin przez transport samochodowy.

Zawartość strontu w osadach rzek nie zanieczyszczonych na ogół nie przekracza 40 ppm. W Polsce wyższa zawartość Sr jest obserwowana w aluwjach jedynie na obszarach występowania skał gipsowych (np. niecka nidziań-

ska), złóż siarki rodzimej w rejonie Tarnobrzegu oraz węglanowo-marglistych utworów kredy (Roztocze). Ze względu na bardzo duże powinowactwo strontu i wapnia, ilościowy stosunek strontu do wapnia określa najlepiej zmiany w geochemii strontu w środowisku. Najczęściej stosunek Sr/Ca w osadach wodnych nie przekracza 0,005. Wyższa wartość tego stosunku wskazuje na ich zanieczyszczenie strontem.

Naturalna zawartość cynku w osadach rzek nie zanieczyszczonych dochodzi do kilkudziesięciu ppm; jego średnia zawartość w osadach wód powierzchniowych Polski wynosi 73 ppm (Lis & Pasieczna, 1995). Osady gromadzące się w rzekach w pobliżu ujścia ścieków przemysłowych, hutniczych lub górniczych zawierają często duże stężenia tego pierwiastka, niekiedy powyżej jednego procenta (Müller i in., 1994; Bojakowska, 1995). Źródłem zanieczyszczenia wód powierzchniowych cynkiem, oprócz ścieków powstających podczas eksploatacji i wzbogacania rud cynku, są ścieki odprowadzane z przemysłu metalurgicznego i chemicznego, zwłaszcza z produkcji farb (biel cynkowa). Istotnym źródłem cynku w środowisku wód powierzchniowych jest powszechne stosowanie ocynkowanych rur wodociągowych.

Metody oceny zanieczyszczenia i toksyczności osadów

Opracowane dotychczas metody oceny jakości zanieczyszczonych osadów w zależności od stosowanych kryteriów można podzielić na trzy grupy: metody chemiczne, biologiczne oraz zintegrowane metody chemiczno-biologiczne. W metodach chemicznych do oceny jakości osadów

Tab. 1. Indeksy geoakumulacyjne dla wybranych pierwiastków w osadach rzek RFN (Calmano i in., 1995)

Składnik	Neckar	Main	Ren	Łaba	Wezera
Cu	0	1	2	2	0
Pb	1	2	2	2	2
Zn	1	2	3	3	2
Cd	3	2	6	3	4
Hg	0	1	4	6	1

Tab. 2. Indeksy geoakumulacyjne dla wybranych pierwiastków w osadach rzek (Polska)

Składnik	Wisła	Odra	Warta	Przemsza	Kaczawa
Cu	2	3	1	2	3
Pb	2	3	1	4	3
Zn	2	3	1	3	2
Cd	2	2	1	3	1
Hg	0	3	0	2	2

Tab. 3. Graniczne zawartości pierwiastków dla indeksów geoakumulacji (Igeo) na podstawie średniej geometrycznej zawartości tych pierwiastków w aluwjach Polski

Igeo	As	Cd	Cu	Cr	Co	Hg*	Ni	Pb	Zn
0	5	0,75	10	7,5	3	0,07	7,5	15	100
1	10	1,5	20	15	6	0,15	15	30	200
2	20	3	40	30	12	0,3	30	60	400
3	40	6	80	60	24	0,6	60	120	800
4	80	12	160	120	48	1,2	120	240	1600
5	160	24	320	240	96	2,4	240	480	3200
6	320	48	640	480	192	4,8	480	960	6400

Oznaczenia wykonano metodą ICP w próbkach trawionych HCL 1+ 4, *oznaczenia wykonano metodą CV-AAS

wykorzystywane są: zawartości pierwiastków śladowych oraz właściwości chemiczne osadów, które determinują potencjalną możliwość wiązania składników toksycznych przez osady lub ich uruchamiania z osadów. W metodach biologicznych podstawą oceny jest wpływ zanieczyszczonych osadów na organizmy żywe, a w zintegrowanych metodach chemiczno-biologicznych są uwzględniane zarówno właściwości chemiczne osadów i ich oddziaływanie na biosferę.

Metody geochemiczne polegają na porównaniu zawartości składników zanieczyszczających w osadzie z zawartościami spotykanymi w naturalnych lub nieznacznie zanieczyszczonych osadach. Szczególnie przydatne do porównań są osady z głębszych warstw występujących na danym terenie, ponieważ materiał deponowany w rzece pochodzi z tej samej zlewni. W metodach tych jest stosowana standaryzacja składu ziarnowego badanych osadów, ze względu na znaczne zróżnicowanie składu ziarnowego różnych osadów.

Jedną z pierwszych metod oceny stopnia zanieczyszczenia osadów metalami ciężkimi zaproponował Müller (wg Förstnera, 1989). Wprowadził on indeks geoakumulacyjny:

$$I_{geo} = \log_2 C_n / 1,5 \cdot B_n$$

gdzie: C_n — jest zawartością pierwiastka we frakcji $<2\mu\text{m}$ osadów, B_n — geochemiczną tłową zawartością pierwiastka w skałach ilastych, zaś 1,5 — współczynnikiem uwzględniającym zmienność litologiczną zlewni. Indeks geoakumulacyjny ma siedem stopni, od 0 do 6, najwyższy stopień odzwierciedla 100-krotne wzbogacenie osadów w badany pierwiastek w stosunku do wartości tłowej ($2^6 = 64 \cdot 1,5$). Osady o indeksach geoakumulacji poniżej 1 odpowiadają wodom I klasy czystości, osady o indeksach 2–3 — wodom II klasy czystości, o indeksach 4–5 — III klasie czystości, zaś indeksy 6 i powyżej — pozaklasowym. Klasyfikacja osadów głównych rzek Niemiec według tej metody zawarta jest w tabeli 1.

Indeksy geoakumulacji wybranych pierwiastków we frakcji ziarnowej $<0,2$ mm osadów wodnych rzek Polski, przy wykorzystaniu średnich geometrycznych zawartości jako wartości tła geochemicznego, wynoszące (w ppm) dla Cd — $<0,5$, Cu — 6, Cr — 5, Co — 2, Ni — 5, Pb — 10 i Zn — 48, przedstawiono w tabeli 2, graniczna zaś zawartość niektórych pierwiastków dla indeksów geoakumulacji w tabeli 3.

Wadą tej metody jest ocena jakości osadów na podstawie zawartości pierwiastków w najdrobniejszej ilastej frakcji osadów, która w wielu osadach stanowi ich nieznaczną część. Jednocześnie ta frakcja osadów charakteryzuje się na ogół wyższą zawartością metali w porównaniu do grubszych frakcji ziarnowych tej samej próbki osadów, co może powodować błędną ocenę stopnia zanieczyszczenia osadów. Poza tym metody geochemiczne nie uwzględniają wpływu zanieczyszczonych osadów na organizmy żywe. Całkowite stężenie metali w osadach nie jest wystarczające w celu określenia dostępności tych pierwiastków dla biosfery. Ponieważ różne osady wykazują różny stopień toksyczności przy tej samej zawartości metali ciężkich. Hakanson (1980) opracował: „ekologiczny indeks ryzyka”, za pomocą którego obliczył sedimentologiczne współczynniki toksyczności, które przedstawiają się następująco: Zn (1x) < Cr (2x) < Cu (5x) < As (10x) < Cd (30x) < Hg (40x). Trochę inne wartości współczynników toksyczności podaje Walker (1988) Pb (x1) < Cu (x5) < Zn (x5), < Cd (x10), < Hg (x35) (1988). Iloczyn współczynników toksyczności przez indeksy geoakumulacyjne pierwiastków są wykorzystywane do oceny jakości osadów (tab. 4 i 5).

We Włoszech opracowano geochemiczne klasy czystości dla osadów wydobywanych z dna portów pod kątem

możliwości zagospodarowywania ich w innych środowiskach. Ustalono cztery klasy jakości: klasa I — osady naturalne, II — osady umiarkowanie zanieczyszczone, III — osady zanieczyszczone, IV — osady wysoko zanieczyszczone (tab. 5) (Caricchia i in., 1992). Osady I i II klasy mogą być składowane w dowolnym miejscu, osady III i IV klasy wymagają składowania w warunkach kontrolowanych.

Dostępność metali dla organizmów wodnych w dużym stopniu zależy od łatwości ich uruchamiania z osadów. Różne osady przy tej samej zawartości metali mogą charakteryzować się zróżnicowaną toksycznością, ponieważ całkowita zawartość metali w osadzie nie określa ich łatwo dostępnej frakcji. Toksyczność osadów może wahać się nawet kilkunastokrotnie przy tym samym całkowitym stężeniu metali ciężkich. Do oceny właściwości osadów pod względem dostępności zawartych w nich składników toksycznych wykorzystywany jest indeks wymywania (*elution index*). Jest to stosunek zawartości pierwiastka wyekstrahowanego z zanieczyszczonego osadu roztworem 1 N octanu amonu o pH=7 do ilości tego pierwiastka wymytego tym samym roztworem z osadu nie zanieczyszczonego.

Właściwości osadów, które wpływają na aktywność metali w układzie osad — woda interstycjalna, determinują ilość metali dostępnych i potencjalnie toksycznych dla organizmów żywych. W ostatnich latach wykazano, że ich dostępność toksyczności dla organizmów wodnych jest w dużym stopniu zależna od stężenia siarczków w osadzie (Toro i in., 1992). Toteż w celu oceny dostępności metali ciężkich dla organizmów wodnych zaproponowano metodę lotnych kwaśnych siarczków. Do oznaczenia dostępności

Tab. 4. Indeksy geoakumulacyjne x współczynnik toksyczności (RFN)

Składnik	Neckar	Main	Ren	Łaba	Wezera
Cu (x5)	7	10	17	22	6
Pb (x1)	2	4	4	6	4
Zn (x5)	10	15	35	70	30
Cd (x10)	62	53	300	340	360
Hg (x35)	46	98	805	2520	81
Ogółem	127	180	1381	2958	481

Tab. 5. Indeksy geoakumulacyjne x współczynnik toksyczności (Polska)

Składnik	Wiśła	Odra	Warta	Przemsza	Kaczawa
Cu (x5)	10	15	5	10	15
Pbd (x1)	2	3	1	4	3
Zn (x5)	10	15	5	15	10
Cd(x10)	20	29	10	30	10
Hg (x35)	0	105	0	70	70
Ogółem	42	162	21	129	108

Tab. 6. Klasyfikacja osadów portowych (ppm) (Caricchia i in., 1992)

Parametr	Klasa I	Klasa II	Klasa III	Klasa IV
Chrom	100	155	600	>600
Nikiel	35	45	100	>100
Miedź	36	90	400	>400
Cynk	140	1000	2500	>2500
Kadm	0,8	7,5	30	>30
Rtęć	0,3	1,6	15	15
Ołów	85	160	700	>700
Arsen	29	45	100	>100

metali ciężkich wykorzystuje się ekstrakcję osadów kwasem solnym. Powstająca frakcja siarczkowa określana jest jako kwaśne lotne siarczki AVS (*acid volatile sulfide*), zaś równocześnie wyekstrahowane metale — jako SEM (*simultaneously extracted metal*). W przypadku, gdy (SEM)/(AVS) jest mniejszy niż 1 nie obserwowano ostrej toksyczności u wrażliwych gatunków, a przy (SEM)/(AVS) wyższym niż 1 śmiertelność organizmów wzrastała. Lotne kwaśne siarczki są obecne w większości osadów słodkowodnych i morskich. AVS jest siarczkową fazą osadów zdolną do wiązania i zatrzymywania metali w formie niedostępnej i nietoksycznej dla biosfery (Toro i in., 1992).

Do oceny możliwości zatrzymywania i uruchamiania metali ciężkich z osadów inne metody uwzględniają jako kryteria obecność w nich składników o właściwościach kwasotwórczych (np. siarczki żelaza, aminokwasy, substancja organiczna) oraz o właściwościach neutralizujących (np. węglan wapnia). Właściwości kwasotwórcze (*acid producing capacity* — APC) oraz właściwości neutralizujące (*acid consuming capacity* — ACC). Efektywna kwasotwórczość osadów obliczana jest z równania:

$$APC_{\text{eff}} = V/W ([H^+]_e - [H^+]_o)$$

gdzie, V — objętość próbki, W — masa próbki, $[H^+]_e$, $[H^+]_o$ — stężenie jonów wodorowych przed i po utlenieniu zawiesiny (Calmano & Förstner, 1995).

Podział osadów na klasy czystości na podstawie kryteriów geochemicznych

Standaryzacja próbek osadów. W badaniach geochemicznych osadów jest stosowana standaryzacja próbek, ze względu na bardzo duże ich zróżnicowanie pod względem składu granulometrycznego. Do oznaczeń chemicznych jest wykorzystywana wydzielona frakcja. Powszechnie, przy opracowywaniu atlasów geochemicznych Polski, a także wielu innych państw analizowano frakcję osadów mniejszą niż 0,2 mm. Przyjmuje się, że frakcja ta bardzo dobrze odzwierciedla koncentracje pierwiastków śladowych występujących w skałach na obszarze zlewni danej rzeki. Metale ciężkie, zawarte w grubszych frakcjach ziarnowych osadów, są związane w strukturach minerałów pierwotnych, względnie odpornych na wietrzenie i nie stanowią zagrożenia dla biosfery. W materiale drobniejszych frakcji ziarnowych, pochodzącym w głównej mierze z chemicznego wietrzenia skał, metale ciężkie są związane w nowo powstałych połączeniach chemicznych (np. w siarczkach, węglanach, tlenkach) lub z uwodnionymi tlenkami i wodorotlenkami Fe i Mn i substancją organiczną; są one stosunkowo łatwo dostępne dla organizmów żywych. Jednak drobniejsze frakcje ziarnowe charakteryzują się wyższą zawartością metali ciężkich w porównaniu do gruboziarnistych frakcji tej samej próbki, co jest związane z obecnością minerałów ilastych oraz innych składników o właściwościach sorpcyjnych. Dlatego też wykorzystywanie do badań najdrobniejszej frakcji ziarnowej osadów, frakcji ilastej, może prowadzić do zawyżania wyników badań, jako że udział tej frakcji jest na ogół niewielki w większości osadów. Z tego powodu korzystniejsze w badaniach geochemicznych jest przyjęcie frakcji ziarnowej <0,2 mm; jest to najczęściej wykorzystywana w kartografii geochemicznej i monitoringu geochemicznym frakcja ziarnowa osadów (Breward, 1992; Breward i in., 1991; Williams & Henney, 1993; Faulth i in., 1985; Lis & Pasieczna, 1995; Bojakowska & Sokołowska, 1994, 1995).

Roztworzenia próbek osadów wodnych. W celu oceny stanu zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi

interesująca jest tylko ta część pierwiastka, która wprowadzana jest do środowiska w wyniku działalności gospodarczej człowieka i ta, która stosunkowo łatwo może przechodzić do fazy ciekłej, nawet pod wpływem roztworów soli (wypieranie z kompleksu sorpcyjnego) i kwasów organicznych (rozkład węglanów, rozpuszczanie niektórych wodorotlenków pod wpływem kwasu octowego, powstawanie jonów kompleksowych). Mniej ważna jest zawartość pierwiastków związanych w minerałach odpornych na wietrzenie. Przy ocenie zanieczyszczenia osadów wodnych metalami ciężkimi korzystniejsze jest stosowanie roztwarzania próbek osadów wodnych rozcieńczonymi kwasami (np. kwasu solnego 1+4, 3N kwasu azotowego) lub wody królewskiej. Pozwala to oznaczać w aluwjach zawartość tej części metali, która najczęściej jest obecna w formach mało lub względnie mało stabilnych, takich jak: formy wymienne, węglanowe, uwodnione tlenki żelaza i managnu, substancje organiczne oraz niektóre siarczki i może stanowić zagrożenie dla jakości środowiska w wyniku ponownego ich uruchomienia. Stosowanie pełnego rozkładu próbek osadów kwasem fluorowodorowym prowadzi do oznaczania całkowitej zawartości metali ciężkich, z czego część jest obecna w minerałach odpornych na wietrzenie, a więc nie stanowiących zagrożenia dla biosfery.

Klasyfikacja geochemiczna osadów wodnych. Propozycję klasyfikacji osadów wodnych deponowanych w rzekach i jeziorach (frakcja ziarnowa mniejsza niż 0,2 mm, roztwarzanie kwasem solnym, kwasem azotowym lub wodą królewską) przedstawiono w tab. 7. Jest to pierwsza w Polsce propozycja geochemicznej klasyfikacji osadów rzecznych i jeziornych.

Przy ustalaniu zawartości granicznych dla pierwszej klasy czystości osadów, kierowano się powszechnie stosowaną do interpretacji danych geochemicznych zasadą, która jako zawartość anomalną pierwiastka w środowisku przyjmuje stężenie wyższe od sumy średniej zawartości tego pierwiastka i dwóch odchyłek standardowych określonych dla badanej populacji. Uwzględniono także i to, że wyznaczone dla osadów wodnych Polski wartości tła geochemicznego niektórych pierwiastków śladowych są często limitem detekcji stosowanych metod analitycznych. W proponowanej klasyfikacji osadów dla I klasy czystości przyjęto jako zawartości graniczne stężenia od dwóch do pięciu razy wyższe od tła geochemicznego poszczególnych pierwiastków w zależności od ich biogeochemicznych właściwości (mobilność w środowisku i toksyczność dla biosfery). Wartości graniczne dla II i III klasy jakości osadów określono kierując się przede wszystkim biogeochemicznymi właściwościami pierwiastków, przyjmując wartości 10–20 razy wyższe od tła geochemicznego dla drugiej klasy i 20–100 razy wyższe dla trzeciej klasy czystości osadów.

Wartość tła geochemicznego arsenu, przyjęta dla osadów wodnych Polski na podstawie *Atlasu geochemicznego Polski*, jest stosunkowo wysoka, ze względu na wysoki limit detekcji tego pierwiastka w zastosowanej metodzie analitycznej (Lis & Pasieczna, 1995). A jednocześnie częste występowanie w osadach jeziornych wyższych zawartości arsenu, w porównaniu do osadów rzek, związane z jego dużym powinowactwem do substancji organicznej wchodzącej w dużych ilościach w skład osadów deponowanych na dnie jezior, proponuje się dla pierwszej klasy czystości osadów jeziornych wyższą zawartość tego pierwiastka — 15 ppm, zaś dla II klasy — 20 ppm. Uwzględniając silne wiązanie chromu w osadach i trudne ponowne jego uruchamianie do fazy wodnej, zaproponowano stosunkowo wysokie limity, w porównaniu do miedzi, której częstość występowania w środowisku jest podobna, ale która w odróżnieniu od chromu podlega bardzo łatwo desorpcji z osa-

Tab. 7. Klasyfikacja osadów wodnych na podstawie kryteriów geochemicznych

Składnik	Tłó geochemiczne	I	II	III
ppm				
Srebro (Ag)	<0,5	<2	<5	<10
Arsen (As)	<5	<10*	<20	<50
Bar (Ba)	<51	<100**	<300	<500
Kadm (Cd)	<0,5	<1	<5	<20
Kobalt (Co)	2	<10	<20	<50
Chrom (Cr)	5	<20	<100	<500
Miedź (Cu)	6	<20	<100	<200
Rtęć (Hg)	<0,05	<0,1	<0,5	<1,0
Nikiel (Ni)	5	<30	<50	<100
Ołów (Pb)	10	<50	<200	<500
Cynk (Zn)	48	<200	<1000	<2000
Stront:Wapń	0,002	<0,005	<0,01	<0,1

* dla osadów jeziornych 15 ppm, ** dla osadów jeziornych 150 ppm

dów wodnych. Mediana miedzi dla osadów wodnych Polski wynosi 6 ppm, a dla chromu — 5 ppm. Zaproponowano stosunkowo wysokie wartości limitów niklu dla poszczególnych klas, mimo że jest pierwiastkiem toksycznym dla biosfery. Nikiel, z jednej strony jest pierwiastkiem mającym szerokie zastosowanie w przemyśle i stosunkowo łatwo uruchamianym do fazy wodnej z osadów, z drugiej zaś strony jego naturalna zawartość w osadach wodnych rzek południowej Polski jest stosunkowo wysoka (ok. 20 ppm).

Zastosowanie proponowanej klasyfikacji do oceny osadów wodnych rzek Polski objętych corocznym monitorowaniem przedstawia ryc. 1. Na rycinie 2 przedstawiono klasyfikację aluwiów Odry na podstawie wyników badań z 1995 r., według której osady górnego i środkowego odcinka rzeki są silnie zanieczyszczone i zgodnie z kryteriami przedstawionej klasyfikacji są pozaklasowe. Na odcinku od ujścia Nysy Łużyckiej do ujścia Warty osady gromadzące się w Odrze zaliczają się głównie do II i III klasy. W dolnym biegu rzeki są deponowane osady w małym stopniu zanieczyszczone — I i II klasy czystości.

Literatura

- AXTMANN E.V. & LUOMA S.N. 1991 — Appl. Geochem., 6: 75–88.
- BOJAKOWSKA I. 1995 — PIG Instrukcje i Metody badań geologicznych, 55: 1–78.
- BOJAKOWSKA I. & BORUCKI J. 1992 — Kwart. Geol., 36: 469–480.
- BOJAKOWSKA I. & BORUCKI J. 1994 — Geol. Quart., 38: 155–168.
- BOJAKOWSKA I., BORUCKI J., DEPCIUCH T., KUCHARZYK J., PODKOWIŃSKI L. & SOKOŁOWSKA G. 1989 — Mapa regionalna Karpat. Maszynopis. CAG Państw. Inst. Geol., BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G. & LEWANDOWSKI P. 1996 — Prz. Geol., 44: 75–77.
- BOJAKOWSKA I. & SOKOŁOWSKA G. 1996 — Geol. Quart., 40: 467–480.
- BREWARD N. 1992 — Regional Geochemistry of Lake District and adjacent areas. British Geological Survey (BGS), Keyworth, Nottingham.
- BREWARD N., BROWN M.J., FLIGHT D.M.A., GREEN P.M., HENNEY P. J., LISTER T.R., LUMB A. J., MARKLE C.I., SMITH R.T. & WILLIAMS T.M. 1991 — Regional Geochemistry East Grampians. Ibidem.
- CAROCCHIA A., CHIAVARINI S., CREMISINI M., FANTINI M. & MORABITO R. 1992 — Monitoring program for the evaluation of the pollution level of the Italian harbour sediments. Inter. Symp. Environ. Contamination in Central and Eastern Europe. Budapest 12–16 October: 542–544.
- CALMANO W. & FÖRSTNER U. 1995 — Sediments and toxic substances. Springer.
- CATALLO W.J., SCHLENKER M., GAMBRELL R.P. & SHANE B.S. 1995 — Environ. Sc. & Technol. 29: 1436–1445.
- CHEN Z.S. 1991 — Water, Air, Soil Pollut., 57–58: 745–754.
- CISZEWSKI D. 1994 — Prz. Geol., 42: 116–121.
- COCKING D., HAYES R., LOU KING M., ROHRER M., THOMAS R. & WARD D. 1991 — Water, Air, Soil Pollut., 57–58: 159–170.
- FAULTH H., HINDEL R., SIEWERS U. & ZINNER J. 1985 — Geochemischer Atlas Bundesrepublik Deutschland. BGR. Hannover.
- FILIPEK L.H., CHAO T.T. & CARPENTER R.H. 1981 — Chem. Geol., 33: 45–64.
- FÖRSTNER U. 1989 — Contaminated sediments. Springer-Verlag.
- FÖRSTNER U., AHLF W., CALAMNO W. & KERSTEN H. 1990 — Sediment criteria development. Sediments and environmental geochemistry. Springer-Verlag. Berlin.
- GONZALEZ H. 1991 — Water, Air, Soil Pollut., 56: 83–93.
- HELIOS-RYBICKA E. 1986 — Zesz. Nauk. AGH. Geologia, 32: 1–123.
- HELIOS-RYBICKA E. & KYZIOŁ J. 1991 — Ibidem, Sozologia i Sozotechnika, 31: 45–67.
- HUERTA-DIAZ M.A., CARIGNAN R. & TESSLER A. 1993 — Environ. Sc. Technol., 27: 2367–2372.
- KARLSSON S., ALLARD B. & HAKANSSON K. 1988 — Appl. Geochem., 3: 345–356.
- KJELLER L. & RAPPE C. 1995 — Environ. Sc. Technol., 29: 346–355.
- KUCHARZEWSKI K., BORKOWSKI J. & KUCHARZEWSKI A. 1991 — Zawartość metali ciężkich w namulach i madach rzecznych Odry. Kraj. Konf.: Geologiczne aspekty ochrony środowiska. Kraków, 21–23 października. s. 172–176.
- LIS J. & PASIECZNA A. 1995 — Atlas geochemiczny Górnego Śląska w skali 1 : 200 000. Państw. Inst. Geol.
- MÜLLER H.W., SCHWAIGHHOFER B. & KALMAN W. 1994 — Water, Air, Soil Pollut., 72: 191–203.
- PACYNA J. 1980 — Pr. Nauk. Inst. Inż. Ochr. Środ. Polit. Wrocław, 47, Monografie 17: 1–169.
- 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.
- PETERSSON C., HAKANSSON K., KARLSON S., ALLARD B. 1993 — Water Res., 27: 863–871.
- SHINE J.P., IKA R.V. & FORD T.E. 1995 — Environ. Sc. & Technol., 29: 1781–1788.
- TORO D.M., MAHONY J.D., HANSEN D.J., SCOTT K.J., CARISON A.R. & ANKLEY G.T. 1992 — Ibidem, 26: 96–101.
- WALKER J.D. 1988 — J. Water. Contr. Fed., 60: 1106–1121.
- WARREN L.A. & ZIMMERMAN A.P. 1994 — Appl. Geochem., 9: 245–254.
- WILLIAMS T.M. & HENNEY P.J. 1993 — Regional Geochemistry Southern Scotland. British Geological Survey (BGS), Keyworth, Nottingham.
- WILKEN R. & HINTELMANN H. 1991 — Water, Air, Soil Pollut., 56: 427–437.
- YUPING XU, SCHWARTZ F.W. & TRAINA S.J. 1994 — Environ. Sc. Technol., 28: 1472–1480.
- ZHANG JING, HUANG WEI WEN, QI WANG 1990 — Water, Air, Soil Pollut., 52: 57–70.