

## Chemiczne frakcjonowanie cynku w osadach rzecznych dorzecza południowej i środkowej Wisły

Ryszard Świetlik<sup>1</sup>, Anna Rabajczyk<sup>2</sup>, Marzena Trojanowska<sup>1</sup>



R. Świetlik



A. Rabajczyk



M. Trojanowska

**Chemical fractionation of zinc in bottom sediments of the southern and middle Vistula River drainage basin.** *Prz. Geol.*, 57: 1101–1105.

*Abstract.* In Poland, the average Zn contents in river sediments keep up the level 100 mg/kg. The largest accumulations of zinc (up to 10 000 mg/kg), found in river sediments in the Upper and Lower Silesia area, are the result of mining and industrial activity in these regions. In the remaining parts of the country the contents are clearly smaller, except for the conurbation areas (Lis & Pasieczna, 1995). At present, forecasts of behavior of metals present in solid environmental samples are usually based on results of chemical fractionation. In this approach, metals are extracted by treating

samples with solutions of increasing solubilization potential and simulating extraction of metals under natural and anthropogenically modified environmental conditions (Rauret, 1998). The studies covered speciation of zinc in river sediments of the Nida and Radomka drainage basins. The chemical fractionation of zinc was conducted in accordance with three-stage procedure of sequential extraction BCR (at present, Standard Measurement and Testing Program), worked out by Ure et al. (1993). The aim of investigations was to compare forms of occurrence of zinc in sediments of rivers flowing through areas differing in geochemical background and characterized by differences in content of anthropogenic zinc. The speciation of zinc in sediment samples from the Radomka drainage basin gave results clearly different from those for sediments from the Nida drainage basin, which may reflect differences in land use. The content of zinc in the studied samples was found to change for 8 mg/kg in bottom deposits of Radomka River at Domaniów to 267 mg/kg in those of Mleczna River at Firlej in the Radomka drainage basin and from 88 mg/kg in sediments of Maskalis River at Brzezie to 101 mg/kg in those of the Brzeźnica River at Raków in the Nida drainage basin.

**Keywords:** zinc, fractionation, river sediments

Cynk jest wprowadzany do środowiska wód powierzchniowych wraz ze ściekami powstającymi podczas eksploatacji i wzbogacania rud cynku, ściekami wytwarzanymi przez przemysł metalurgiczny i chemiczny, a zwłaszcza pochodzącymi z produkcji pigmentów i farb (biel cynkowa), oraz ze ściekami komunalnymi, gdzie jego obecność jest wynikiem korozji ocynkowanych rur wodociągowych. Pewne ilości cynku wprowadzają też ścieki opadowe, zawierające produkty korozji ocynkowanych blach, z których są wykonane pokrycia dachowe i rynny, oraz pył ze ścierania opon samochodowych. Odpływ cynku wodami rzek polskich do Bałtyku w ostatnich latach utrzymuje się na poziomie 750 t/rok (Stan czystości..., 2003). Emisja cynku do powietrza, której głównym źródłem jest spalanie paliw kopalnych, jest szacowana na 1600 t/rok (Inwentaryzacja emisji..., 2006).

W Polsce przeciętna zawartość Zn w osadach rzecznych utrzymuje się na poziomie 100 mg/kg. Największe kumulacje cynku (do 10 000 mg/kg) występują w osadach rzecznych na obszarze Górnego i Dolnego Śląska i są wynikiem działalności górniczej i przemysłowej. Transport rumowiska w korytach rzek powoduje, że wpływ górnictwa cynkowo-olowiowego na poziom zanieczyszczenia cynkiem aluwiów w Wiśle i Odrze sięga daleko poza Górnośląski Okręg Przemysłowy. Na pozostałym obszarze kraju zawartość cynku w osadach rzecznych jest wyraźnie mniejsza, wyjątkiem są rejony aglomeracji miejskich (Lis

& Pasieczna, 1995). Według danych z monitoringu geochemicznego średnia (geometryczna) zawartość cynku w osadach rzecznych na obszarze Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej (RZGW) w Krakowie wynosiła 94 mg/kg, natomiast na obszarze RZGW w Warszawie 55 mg/kg (Bojakowska i in., 2000). W latach 1991–1992 w najbardziej zanieczyszczonych osadach Radomki odnotowano 874 mg/kg Zn (średnio 114 mg/kg), a w osadach Nidy — 92 mg/kg Zn (średnio 63 mg/kg) (Lis & Pasieczna, 1995).

Zawartość cynku w osadzie dennym jest nie tylko trwałym wskaźnikiem obciążenia określonego zbiornika wodnego tym metalem, ale jest również parametrem wykorzystywanym do oceny zagrożenia biocenozy, zwłaszcza w strefie dennej. Poprawność takiego podejścia jest obecnie kwestionowana, albowiem o zachowaniu pierwiastka w środowisku naturalnym w największym stopniu decyduje jego specjacja, a przede wszystkim zawartość form mobilnych i biodostępnych. Niestety, analiza specjacyjna metali w stałych próbkach środowiskowych, z uwagi na wielość faz wiążących metale, ich amorficzną postać oraz niskie stężenia związanych z nimi metali, nadal jest problemem analitycznym wymagającym rozwiązania. Z tego też względu do prognozowania zachowania metali obecnych w osadach dennych powszechnie wykorzystuje się frakcjonowanie chemiczne, polegające na kolejnych ekstrakcjach próbek tych osadów roztworami o wzrastającej sile ługowania, które symulują warunki środowiskowe — tak naturalne, jak i zmienione antropogeniczne (Rauret, 1998). W literaturze opisano wiele metod ekstrakcji sekwencyjnych przeznaczonych do frakcjonowania metali w różnych próbkach środowiskowych (Filgueiras i in., 2002; Das i in., 1995). Metody te są dostosowane do składu biogeochemicznego badanego materiału, a poszczególne etapy dotyczą roztwarzania faz mineralnych lub też organicznych, które pełnią

<sup>1</sup>Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, Politechnika Radomska im. Kazimierza Pułaskiego, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom

<sup>2</sup>Samodzielny Zakład Ochrony i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego, ul. Świętokrzyska 15G, 25-406 Kielce

istotną rolę zarówno w procesie wiązania, jak i późniejsze uruchamiania metali ciężkich. Podstawową metodą ekstrakcji sekwencyjnych, do której odwołuje się większość autorów zajmujących się frakcjonowaniem metali w próbkach osadów dennych, jest pięcioetapowa metoda opracowana przez Tessiera, Campbella i Birona (1979) oraz trójstopniowa metoda European Community Bureau of Reference (BCR, obecnie Standard Measurement and Testing Program), opracowana przez Ure i in. (1993).

W celu porównania form występowania cynku w osadach rzek płynących przez tereny o odmiennym podłożu geochemicznym oraz charakteryzujących się różnym pochodzeniem i zawartością antropogenicznego cynku podjęto badania form występowania cynku w osadach dennych dorzecza Nidy i dorzecza Radomki. Chemiczne frakcjonowanie cynku przeprowadzono według trójstopniowej procedury ekstrakcji sekwencyjnej BCR w wersji klasycznej i ze wspomaganiami mikrofalowym.

### Charakterystyka obszaru badań

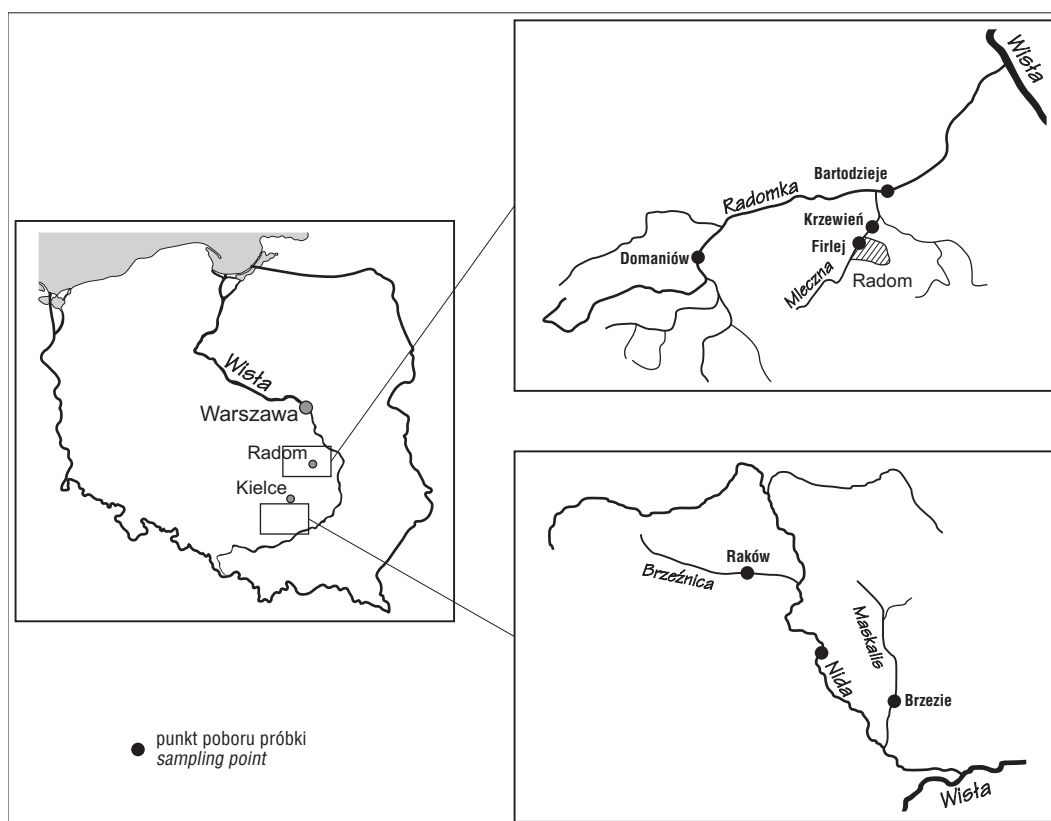
**Zlewnia Radomki.** Radomka jest lewobrzeżnym dopływem Wisły, o długości 106 km. Powierzchnia jej dorzecza zajmuje 2110 km<sup>2</sup> (ryc. 1). W podłożu obszaru źródłowego Radomki występują złoża surowców ilastych i piaskowców. Na wysokości Przysuchy i Przytyka Radomka przecina złoża rud żelaza (syderyty wieku jurajskiego), a w okolicy Przytyka również pas fosforytów. W przeważającej części doliny Radomki występują płytkie pokłady torfu, sporadycznie również węgla brunatnego. W środkowym biegu, poniżej ujścia Szabasówki, Radomka płynie płytką bagienną doliną, gdzie spiętrzone wody tworzą zalew Domaniów. Na Równinie Kozienickiej Radomka przepływa przez kompleks lasów Puszczy Kozienickiej.

Uchodzi do Wisły na jej 432 km, w okolicy miejscowości Kłoda. Głównymi dopływami Radomki są: Wiązownica, Szabasówka z Jabłonną, Dobrzyca, Tymianka, Mleczna, Leniwa i Sękorka. Zlewnia Radomki jest obszarem typowo rolniczym — ponad 50% zajmują grunty orne, 22% lasy, 11% łąki i 6% sady. W glebach przeważają piaski luźne i słabogliniaste (43% powierzchni użytków rolnych). Gleby bielcowe stanowią 38,5%, piaskowe — 30,5%, gleby organogeniczne — 11,2%, natomiast gleby brunatne, czarnoziemy i zdegradowane mady zajmują po około 6%.

Wody dorzecza Radomki są zanieczyszczone przede wszystkim ściekami komunalnymi — udział ścieków przemysłowych nie przekracza 10–20%. W okresie pobierania próbek, wody w górnym biegu Radomki były zaliczane do klasy II, w środkowym do III klasy, a w dolnym, poniżej dopływu rzeki Mlecznej, do wód pozaklasowych. Wody rzeki Mlecznej należą do najbardziej zanieczyszczonych w całym dorzeczu Radomki. Przez wiele lat charakteryzowały się całkowitym brakiem tlenu rozpuszczonego (Jakość i zagrożenia..., 2002).

**Zlewnia Nidy.** Nida wchodzi w skład lewostronnego dorzecza górnej Wisły (ryc. 1). Jest małą rzeką niziną o długości 151 km, średnim spadku 0,65%, z licznymi meandrami i o niewielkim stopniu uregulowania. Całkowita powierzchnia zlewni wynosi 3865 km<sup>2</sup>. Nida odwadnia południową część Gór Świętokrzyskich i środkowo-południową część Niecki Nidziańskiej, płynie w kierunku południowo-wschodnim i uchodzi do Wisły na 175 km jej biegu.

Jednymi z głównych dopływów Nidy są rzeki Maskalis (lewobrzeżna) oraz Brzeźnica (prawobrzeżna). Brzeźnica ma długość 16,8 km, zbiera wody z obszaru 98,0 km<sup>2</sup> i uchodzi do Nidy w połowie 80 km jej biegu. W ścianach



Ryc. 1. Lokalizacja miejsc pobierania próbek w dorzeczu Nidy i Radomki

Fig. 1. Sampling points in the Nida River and the Radomka River systems

koryt tych rzek występują margle, wapienie i utwory gipso-we, piaski polodowcowe, gliny zwałowe o różnym stopniu spiaszczenia oraz utwory lessowe o różnej miąższości.

Położenie dorzecza Nidy w obrębie Gór Świętokrzyskich i Niecki Nidziańskiej wpływa na jego zróżnicowane zagospodarowanie przestrzenne. Użytki rolne zajmują 69,3% powierzchni zlewni, z czego grunty orne stanowią 55,6%, sady — 1,3%, a łąki i pastwiska — 12,4%. Grunty orne występują głównie w obrębie Niecki Nidziańskiej, gdzie żyzne gleby wykształciły się na skałach węglanowych. Około 50% gruntów rolnych można zaliczyć do I–IV klasy bonitacyjnej. Grunty niższych klas i nieużytki występują głównie w północno-zachodniej części zlewni. Lasy, przeważnie borowe i mieszane, pokrywają około 21,8% powierzchni dorzecza. W południowej części zlewni są usytuowane mniejsze ośrodki przemysłowe (Jędrzejów, Pińczów i Sędziszów) oraz uzdrowiskowe (Busko-Zdrój). W rejonie Pińczowa i Gacek są wydobywane gipsy i wapienie (Stan środowiska..., 2000).

Nida i jej dopływy są odbiornikami ścieków komunalnych z Jędrzejowa, Buska-Zdroju i Pińczowa oraz ścieków przemysłowych z zakładów przemysłu wydobywczego kopalni, przemysłu cementowo-wapienniczego, wyrobów gipsowych, materiałów budowlanych, metalurgicznego i rolno-spożywczego, co w dużym stopniu kształtuje jakość ich wód. Rolniczo-przemysłowe zagospodarowanie zlewni sprawia, że nie bez znaczenia dla stanu czystości wód powierzchniowych są spływy powierzchniowe z terenów uprawnych. Warunki sprzyjające wymywaniu substancji nawozowych występują przede wszystkim w środkowej i południowej części zlewni, gdzie jest prowadzona intensywna gospodarka rolna, występuje nieprzepuszczalne podłoże, gęsta sieć rzeczna i pagórkowate ukształtowanie terenu.

W okresie pobierania próbek, wody Nidy i Brzeźnicy były zaliczane do klasy IV, czyli o niezadowalającej jakości. Natomiast wody rzeki Maskalis zaliczono do klasy V. Spośród analizowanych rzek zlewni Nidy były one najbardziej zanieczyszczone. Wśród wskaźników decydujących o klasie jakości wód dominowały wskaźniki bakteriologiczne, tlenowe, biogenne i zasolenie (Wyniki pomiarów..., 2008).

### Metodyka badań

Próbki osadów pobierano na linii nurtu rzeki, próbnikiem o średnicy wewnętrznej 5 cm, umożliwiającym penetrację podłoża na głębokość 5 cm. Osady wysuszone w temperaturze pokojowej do stałej masy przesiewano przez sito nylonowe o średnicy oczek 1 mm. Probki przechowywano w zamkniętych naczyniach bez dostępu światła.

Punkty pobierania próbek wyznaczono na obszarze dorzecza Radomki i Nidy w miejscach o zróżnicowanej antropopresji. Z koryta Radomki próbki osadów pobierano przy wypływie ze zbiornika Domaniów [R-D], gdzie spodziewano się naturalnej zawartości cynku, oraz na wysokości miejscowości Bartodzieje [R-B], poniżej dopływu rzeki Mlecznej, będącej odbiornikiem oczyszczonych ścieków z Radomia. Probki osadów z koryta rzeki Mlecznej (potencjalnie najbardziej zanieczyszczone) zostały pobrane w jej środkowym biegu, w miejscowości Firlej [M-F], bezpośrednio za Radomiem, i miejscowości Krzewień [M-K] — patrz ryc. 1.

Próbki osadów z koryta Nidy pobrano w pobliżu zakładu przemysłowego *Nida Gips* oraz drogi o zwiększonym ruchu kołowym [N-N], pomiędzy dopływami Maskalis i

Brzeźnica. Probki osadów z koryta rzeki Maskalis zostały pobrane w miejscowości Brzezcie [M-B], natomiast z rzeki Brzeźnica na wysokości miejscowości Raków [B-R] — patrz ryc. 1.

Oznaczenie całkowitego stężenia cynku w badanych osadach wykonano po rozłożeniu próbek osadu w mieszaninie 65% HNO<sub>3</sub>/30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Proces prowadzono w piecu mikrofalowym MLS 1200 MEGA. Stężenie cynku w mineralizatach oznaczano techniką F-AAS za pomocą spektrometru AAS 3100 *Perkin Elmer*.

Fracjonowanie chemiczne cynku w próbkach osadów dennych przeprowadzono metodą trzystopniowej ekstrakcji sekwencyjnej, zalecaną przez BCR (Ure i in., 1993). Procedura umożliwiła podział całkowitej zawartości cynku na cztery frakcje:

- Frakcja F(1)-Zn — cynk związany z węglanami; ekstrakcja 0,11 mol/L CH<sub>3</sub>COOH;
- Frakcja F(2)-Zn — cynk związany z tlenkami żelaza i manganu (frakcja redukowalna); ekstrakcja 0,1 mol/L NH<sub>2</sub>OH·HCl pH 2;
- Frakcja F(3)-Zn — cynk związany z materią organiczną i siarczkami (frakcja utleniająca); ekstrakcja 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pH 2;
- Frakcja F(4)-Zn — cynk pozostały.

Fracjonowanie cynku w próbkach osadów dennych pobranych z rzek zlewni Radomki przeprowadzono metodą konwencjonalną, natomiast do frakcjonowania cynku w próbkach osadów z rzek zlewni Nidy zastosowano wspomaganie mikrofalowe, wykorzystując do tego celu wysokociśnieniowy mineralizator *UniClever*. Warunki prowadzenia ekstrakcji ze wspomaganie mikrofalowym prowadziły do wyników frakcjonowania cynku porównywalnych z wynikami frakcjonowania metodą konwencjonalną (Rabajczyk, 2006).

Stężenie cynku w ekstraktach z etapów 1–3 po uprzednim przesączeniu próbki przez filtr membranowy 0,45 μm oznaczano techniką F-AAS. Zawartość frakcji F(4)-Zn wyznaczano z różnicy pomiędzy całkowitym stężeniem cynku a sumą frakcji F(1), F(2) i F(3). Badania każdej próbki osadu przeprowadzono trzykrotnie.

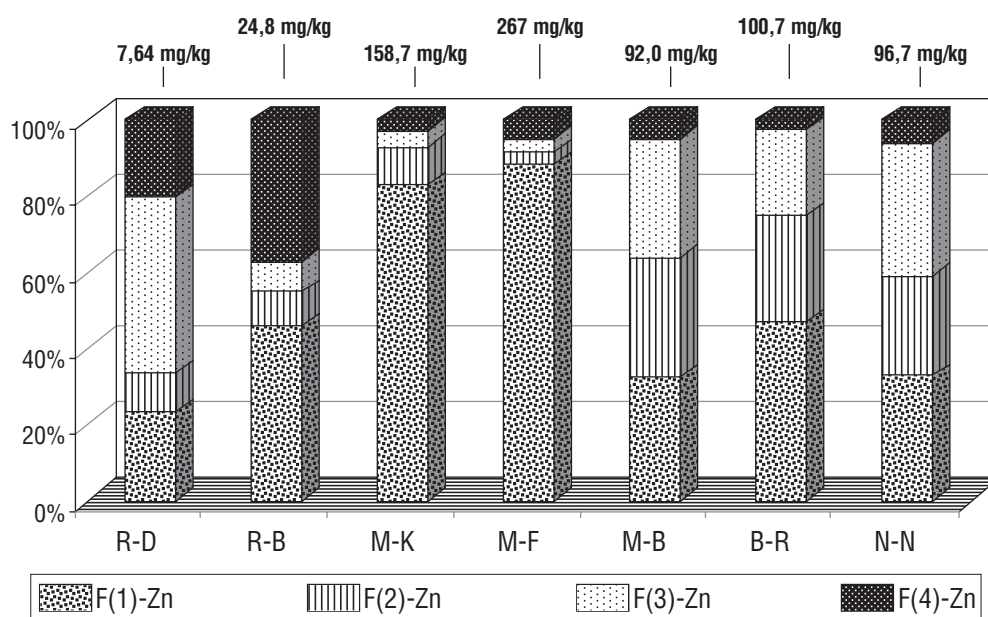
### Omówienie i dyskusja wyników

W badanych próbkach osadów dennych z dorzecza Radomki stężenie cynku zmieniało się od 7,64 mg/kg w osadzie Radomki k. Domaniowa [R-D] do 267 mg/kg w osadzie rzeki Mlecznej [M-F], a w dorzeczu Nidy od 92,0 mg/kg w osadzie rzeki Maskalis k. Brzezcie [M-B] do 100,7 mg/kg w osadzie Brzeźnicy [B-R] (tab. 1). W odniesieniu do poziomu charakterystycznego dla wczesnych lat 90. XX w. (Lis & Pasieczna, 1995) uzyskane wartości stężeń cynku wskazują na wyraźny spadek zanieczyszczenia cynkiem osadów Radomki i utrzymywanie się w okresie ostatnich kilkunastu lat na podobnym poziomie zawartości cynku w osadach Nidy.

Można przyjąć, że stężenie cynku w osadzie środkowej Radomki (w rejonie zalewu Domaniów) odzwierciedla poziom cynku w osadach niezanieczyszczonych metalami ciężkimi. Natomiast wysokie stężenia cynku w osadach rzeki Mlecznej mogą być wynikiem przyjmowania niekontrolowanych zrzutów ścieków bytowych, przemysłowych oraz ścieków opadowych. Podwyższona zawartość cynku w osadach Radomki k. miejscowości Bartodzieje jest wynikiem zanieczyszczeń wnoszonych wodami rzeki Mlecznej. Zatem należy przyjąć, że cynk w próbkach M-F i M-K ma

**Tab. 1. Wyniki chemicznego frakcjonowania cynku w próbkach osadów dennych rzek dorzecza Radomki i Nidy (wartość średnia  $\pm$  odchylenie standardowe)**Table 1. Results of chemical fractionation of zinc in samples of bottom sediments from the rivers in the Radomka and the Nida drainage basins (mean  $\pm$  standard deviation)

Próbka Sample	Stężenie, Concentration [mg/kg]				
	Zn-cal.	F(1)-Zn	F(2)-Zn	F(3)-Zn	F(4)-Zn
R-D	7,64 $\pm$ 0,56	1,77 $\pm$ 0,24	0,813 $\pm$ 0,042	3,53 $\pm$ 0,40	1,53 $\pm$ 0,08
R-B	24,8 $\pm$ 2,4	11,4 $\pm$ 0,6	2,58 $\pm$ 0,44	2,06 $\pm$ 0,31	8,83 $\pm$ 0,13
M-K	158,7 $\pm$ 7,6	131,7 $\pm$ 6,3	15,4 $\pm$ 1,5	6,7 $\pm$ 1,8	5,0 $\pm$ 2,6
M-F	267 $\pm$ 26	236 $\pm$ 29	8,01 $\pm$ 0,64	9,2 $\pm$ 1,5	14 $\pm$ 18
N-N	96,7 $\pm$ 7,5	34,4 $\pm$ 4,8	23,8 $\pm$ 3,2	34,2 $\pm$ 4,5	4,35 $\pm$ 0,85
M-B	92,0 $\pm$ 7,4	31,8 $\pm$ 5,0	22,7 $\pm$ 3,3	33,6 $\pm$ 4,3	3,95 $\pm$ 0,80
B-R	100,7 $\pm$ 9,1	44,8 $\pm$ 6,0	28,4 $\pm$ 5,2	25,2 $\pm$ 4,3	2,25 $\pm$ 0,50

**Ryc. 2.** Obraz chemicznego frakcjonowania cynku w próbkach osadów dennych Radomki, Mlecznej, Nidy, Brzeźnicy i Maskalis**Fig. 2.** Chemical fractionation pattern of zinc in samples of bottom sediments of the Radomka, Mleczna, Nida, Brzeźnica and Maskalis rivers

pochodzenie antropogeniczne, w próbce R-B obecność cynku jest wynikiem procesów naturalnych i w znacznym stopniu antropogenicznych, natomiast cynk w osadzie próbki R-D ma naturę głównie litogeniczną.

Próbki osadów z dorzecza Nidy charakteryzują się zbliżoną zawartością cynku: M-B — 92,0 mg/kg, N-N — 96,7 mg/kg i B-R — 100,7 mg/kg, podwyższoną w stosunku do zawartości w osadach Radomki. Podwyższenie to jest przede wszystkim wynikiem stosunkowo wysokiej naturalnej zawartości cynku w osadach rzecznych tego regionu — 73 mg/kg (Stan środowiska..., 2002). Udział cynku o pochodzeniu antropogenicznym (ścieki komunalne oraz ścieki przemysłowe z zakładów wydobywczych i produkujących materiały budowlane, spływ powierzchniowy z terenów rolniczych) jest raczej niewielki.

Różnice w zawartości i pochodzeniu cynku w próbkach osadów z dorzecza Radomki i Nidy znalazły odbicie w odmiennej dystrybucji cynku pomiędzy oznaczane frakcje chemiczne (ryc. 2). Podstawową cechą cynku występującego w próbkach osadów z dorzecza Radomki jest wyraźna zależ-

ność pomiędzy zawartością cynku antropogenicznego a udziałem frakcji węglanowej. W próbce R-D, o naturalnej zawartości cynku, frakcja węglanowa wiąże 23,2% cynku, podczas gdy w próbce osadu M-F, silnie zanieczyszczonej cynkiem (267 mg/kg), udział tej frakcji sięga 88,4%. W próbkach R-B i M-K, o pośredniej zawartości cynku (24,8 mg/kg i 158,7 mg/kg), z frakcją węglanową jest związane 45,8% i 83,0% cynku. Udział mniej mobilnej frakcji tlenkowej cynku utrzymuje się na stałym poziomie we wszystkich badanych próbkach: R-D — 10,6%, R-B — 8,9%, M-K — 9,7% i M-F — 3,0%. Wyniki oznaczania frakcji utleniającej wskazują na odmienne warunki tworzenia tej frakcji w korycie Radomki i rzeki Mlecznej. W próbkach R-D i R-B stężenia tej formy cynku są zbliżone: 3,53 mg/kg oraz 2,06 mg/kg. Można przypuszczać, że frakcji tej odpowiada cynk związany z substancją organiczną. Większa zawartość frakcji utleniającej: 6,7 mg/kg [M-K] i 9,2 mg/kg [M-F], oznaczona w osadach silnie zanieczyszczonych wód rzeki Mlecznej, jest raczej sumą formy organicznej i siarczkowej. Tworzeniu formy siarczkowej sprzyja deficyt tlenowy występujący w

wodach rzeki Mlecznej. Inertna w środowisku frakcja pozostała wiąże 20,0–35,6% cynku w osadach Radomki i jedynie 3–5% w osadach rzeki Mlecznej. Należy jednak podkreślić, że poza próbką o największym stężeniu cynku [M-F] we wszystkich pozostałych próbkach z obu badanych zlewni, niezależnie od całkowitej zawartości cynku, jego stężenie we frakcji pozostałej utrzymuje się na poziomie kilku mg/kg.

W osadach dennych rzek zlewni Nidy podstawową frakcją cynku okazała się również frakcja węglanowa. Największa ilość cynku w tej formie występuje w osadach Brzeźnicy, w których frakcja węglanowa wiąże 44,5% cynku, podczas gdy w osadach rzek Nida i Maskalis frakcja ta wiąże ok. 35% jego całkowitej zawartości. Udział mniej mobilnej frakcji tlenkowej cynku utrzymuje się na stałym poziomie we wszystkich badanych próbkach: N-N — 24,6%, M-B — 24,7% i B-R 28,2%. Wyniki oznaczania frakcji utleniającej wskazują na odmienne warunki tworzenia tej frakcji w korytach rzek Nida i Maskalis oraz Brzeźnica. W próbkach N-N i M-B stężenia tej formy cynku są zbliżone i wynoszą odpowiednio 34,2 mg/kg i 33,6 mg/kg. Można przypuszczać, że frakcji tej odpowiada cynk związany z substancją organiczną oraz z siarczkami, na co wskazuje m.in. zagospodarowanie terenu oraz bliskość ośrodków przemysłowych. Mniejszą zawartość frakcji utleniającej, 25,2 mg/kg [B-R], oznaczono w osadach rzeki Brzeźnica. Inertna w środowisku frakcja pozostała wiąże 2,2–4,5% cynku w osadach rzek zlewni Nidy.

Nasze wyniki chemicznego frakcjonowania cynku w osadach rzecznych nie odbiegają od ostatnio opublikowanych rezultatów badań osadów innych rzek europejskich. Na przykład Mossop i Davidson (2003) podali, że osady rzeczne White Cart River (Wielka Brytania) zawierają 81 mg/kg Zn, w tym: F(1)-Zn 42%, F(2)-Zn 13%, F(3)-Zn 19% a we frakcji pozostałej 26%. W osadach rzeki Ceruj (Rumunia), zawierających od 120 mg/kg do 650 mg/kg cynku, frakcja węglanowa wiąże od 30% do 70% cynku. W osadach o największej zawartości cynku dominuje frakcja F(1) (Vasile i in., 2008). Zbliżone wyniki uzyskała Helios Rybicka i in. (2005) w badaniach silnie zanieczyszczonych osadów Odry. Frakcja jonowymienna i węglanowa we frakcji ziarnowej osadu < 0,63 µm wiązała do 50% cynku. W osadach rzeki Pisuerga (Hiszpania), będącej odbiornikiem ścieków przemysłowych i miejskich, zależnie od miejsca pobrania próbki główną frakcją cynku była frakcja mobilna 34%, frakcja redukowalna 40% lub frakcja utleniająca 53% (Pardo i in., 1990).

### Podsumowanie

Dystrybucja cynku obecnego w osadach dorzecza Nidy charakteryzuje się stosunkowo zrównoważonym udziałem trzech frakcji: węglanowej, tlenkowej oraz organicznej i siarczkowej, z niewielką przewagą frakcji węglanowej. Cechą charakterystyczną dystrybucji cynku w osadach dorzecza Radomki jest natomiast dominacja frakcji węglanowej, tym większa, im większy jest w całkowitej zawartości cynku udział cynku o pochodzeniu antropogenicznym. Zawartość cynku w badanych osadach dorzecza Nidy jedynie nieznacznie przewyższa poziom naturalny, podczas gdy w najbardziej zanieczyszczonych osadach dorzecza Radomki cynk naturalny nie przekracza 3%. Wyniki frakcjonowania cynku w osadach dorzecza Nidy odzwiercied-

lają przede wszystkim formy naturalnego występowania cynku w środowisku o określonym podłożu geochemicznym, natomiast wyniki frakcjonowania cynku w osadach dorzecza Radomki — formy cynku o pochodzeniu antropogenicznym. Zaobserwowane różnice mają istotne znaczenie środowiskowe, albowiem akumulacja cynku o pochodzeniu antropogenicznym we frakcji węglanowej stwarza większe zagrożenie dla środowiska wodnego niż jego obecność we frakcji tlenkowej, organicznej czy pozostałej.

Badania wykonano w ramach pracy własnej Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Kochanowskiego w Kielcach (nr 143/w) i pracy statutowej Politechniki Radomskiej (nr 2175/35/P).

### Literatura

- BOJAKOWSKA I., GLIWICZ T. & SOKOŁOWSKA G. 2000 — Wyniki monitoringu geochemicznego osadów wodnych w Polsce w latach 1998–1999. Biblioteka Monitoringu Środowiska. IOŚ.
- DAS A., CHAKRABORTY R., CERVERA M. & GUARDIA M. 1995 — Metal speciation in solid matrices. *Talanta*, 42: 1007–1030.
- FILGUEIRAS A., LAVILLA I. & BENDICHO C. 2002 — Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.*, 4: 823–857.
- HELIOS RYBICKA E., ADAMIEC E. & ALEKSANDER-KWATER-CZAK U. 2005 — Distribution of trace metals in the Odra River system: Water-suspended matter-sediments. *Limnologia*, 35: 185–198.
- Inwentaryzacja** emisji do powietrza SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, pyłów, metali ciężkich, NMLZO i TZO w Polsce za rok 2004 — Instytut Ochrony Środowiska, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, 2006.
- Jakość** i zagrożenia wód powierzchniowych w województwie mazowieckim — WIOŚ w Warszawie, 2002.
- LIS J. & PASIECZNA A. 1995 — Atlas geochemiczny Polski. Państw. Inst. Geol.
- MOSSOP K.F. & DAVIDSON C.M. 2003 — Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Anal. Chim. Acta*, 478: 111–118.
- PARDO R., BARRADO E., PEREZ L. & VEGA M. 1990 — Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga River. *Wat. Res.*, 24: 373–379.
- RABAJCZYK A. 2006 — Zastosowanie ultradźwięków oraz mikrofal do analizy specyficjnej Cd, Zn i Pb w osadach dennych. *Chem. Inż. Ekol.*, S1, 13: 167–182.
- RAURET G. 1998 — Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46: 449–453.
- Stan** czystości rzek, jezior i Bałtyku, Biblioteka Monitoringu Środowiska — Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, 2003.
- Stan** środowiska w województwie świętokrzyskim w roku 1999 — WIOŚ w Kielcach, 2000.
- Stan** środowiska w województwie świętokrzyskim w roku 2001 — WIOŚ w Kielcach, 2002.
- TESSIER A., CAMPBELL P. & BISSON M. 1979 — Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51: 844–851.
- URE A.M., QUEVAUVILLER P., MUNTAU H. & GRIPINK B. 1993 — Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 135–151.
- VASILE G.D., NICOLAU M. & VLADESCU L. 2008 — Zinc speciation in sediments from a polluted river, as an estimate of its bioaccessibility. *Environ. Monit. Assess.*, published online: [www.springerlink.com/content/h9417811g12/4/33/fulltext.pdf](http://www.springerlink.com/content/h9417811g12/4/33/fulltext.pdf)
- Wyniki** pomiarów jakości wód powierzchniowych w województwie świętokrzyskim w roku 2007 — WIOŚ w Kielcach, 2008.

Praca wpłynęła do redakcji 10.07.2009 r.  
Po recenzji akceptowano do druku 20.10.2009 r.