

## Związek akumulacji metali ciężkich w osadach facji powodziowej z morfologią doliny Wisły na odcinku od Annapola do Gołębia

Ewa Falkowska\*

**Relationship between the heavy metal accumulation in flood deposits and the morphology of the Vistula River Valley between Annapol and Gołęb.** Prz. Geol., 53: 681–686.



*Summary.* A distinct zonality as shown in the occurrence of trace elements accumulated in the flood facies of the Vistula River between Annapol and Gołęb. Their amount may be linked with the character and dynamics of river flow in its particular stretches because the nature of the fluvial processes influences on the lithological composition of deposits. Thus the content of these elements in the deposits is related to the geomorphologic conditions of the valley evolution, such as the occurrence of gorge zones and zones with free channel development. The highest concentrations have been noted in flood deposits occurring as intercalations within the channel facies and deposited in the widest parts of the river valley. The lowest concentrations of the trace elements have been observed in the gorge zones of the valley. These are places where the flow is most dynamic, enabling only the formation of low and medium cohesive silty flood deposits with low contents of organic matter, iron oxides and calcium carbonate.

**Key words:** Vistula River, heavy metals, flood deposits

\*Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; ewa.falkowska@uw.edu.pl

W obrębie współczesnych osadów Wisły są kumulowane związki chemiczne pochodzenia antropogenicznego. Ich ilość jest zależna, między innymi, od charakteru i dynamiki przepływu rzeki w poszczególnych odcinkach doliny. Rodzaj procesów fluwialnych warunkuje litologiczne cechy osadów, a szczególnie utworów facji powodziowej — mad. W trakcie badań prowadzonych na odcinku Wisły od Annapola do Gołębia (dolny odcinek środkowej Wisły, ryc. 1), stwierdzono prawidłowość w rozkładzie Zn, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn i Co. Ich zawartość w osadzie jest zależna od geomorfologicznych uwarunkowań rozwoju doliny, takich jak występowanie stref przełomowych oraz stref swobodnego rozwinięcia koryta. Wpływ procesów korytowych oraz morfologii samego koryta na akumulacje metali ciężkich w osadach dennych był opisywany w pracach Macklina i Klimka, (1992), Evansa i Daviesa (1994) oraz Ciszewskiego (1998). Wardas i inni (1996) zwracali uwagę na występowanie podwyższonej zawartości tych pierwiastków w osadach występujących w rejonie zakoli koryta Wisły poniżej Krakowa.

Znaczącymi wskaźnikami zanieczyszczeń antropogenicznych w dolinie Wisły są Zn, Cd, Pb, Ni, Cu oraz Cr. Uznawane powszechnie za szkodliwe dla zdrowia człowieka, metale te, w tym szczególnie Zn i Cd, mogą być wynoszone na duże odległości (Helios-Rybińska, 1986). W znaczących ilościach są dostarczane one do rzeki i jej dopływów wraz z wodami kopalnianymi, pochodzącymi z obszaru Śląska (Helios-Rybińska & Wardas, 1989; Wardas i in., 1996, Gueguen & Dominik, 2003).

W ramach przeprowadzonych badań została oznaczona w osadach powodziowych doliny Wisły na odcinku od Annapola do Gołębia zawartość Zn, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn i Co. Najwyższe stężenia tych metali stwierdzono w madach, stanowiących wkładki w piaskach z ziarnami żwiru facji korytovej, deponowanych w strefach rozszerzenia doliny. Najniższymi ich zawartościami charakteryzowały się mady pylasto-piaszczyste rzeki roztokowej, osadzone



Ryc. 1. Szkic lokalizacyjny  
Fig. 1. Location of the study area

w rejonach bezpośrednio sąsiadujących ze strefami przełomowymi, gdzie w podłożu aluwiiów były stwierdzone kulminacje ich podłoża (Falkowski, 1990). Oznaczone stężenia były zdecydowanie niższe niż ilości charakterystyczne dla osadów dennych i powodziowych, odkładających się powyżej analizowanego odcinka doliny, na odcinku Górnej Wisły w okolicach Krakowa

Tab. 1. Charakterystyka litologiczna mad doliny Wisły na odcinku od Annapola do Gołębia  
Table 1. Lithological characteristic of alluvial clays of Vistula River valley between Annapol and Gołęb

Grupa osadów Group of deposits	Nr profilu Number of profile	Głęb. Depth [m]	Zawartość frakcji ilowej Content of clay fraction	Nazwa osadu wg PN-86/B-02480 Deposits (terms after Head, 1992)	Straty prażenia I <sub>2a</sub> Ignition loss [%]	Zawartość CaCO <sub>3</sub> Content of CaCO <sub>3</sub> [%]	pH	Zawartość Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Content of Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]
A1	2	0,00–0,40	29	głina pylasta, zwięzła silty clay with sand	7,79	2,46	7,01	4,73
	3	0,05–0,70	31	ił pylasty silty clay	8,90	6,02	7,51	4,51
	14	0,20–0,45	23	głina pylasta, zwięzła silty clay with sand	5,71	6,64	7,66	3,52
	15	1,15–1,35	35	ił pylasty silty clay	7,10	4,77	7,58	4,34
A2	7	0,30–0,60	13	głina clayey and sandy silt	4,74	5,56	7,57	3,14
	8	1,00–1,40	22	głina pylasta, zwięzła silty clay with sand	4,36	2,25	7,68	3,66
	11	0,00–0,80	18	głina clayey and sandy silt	4,40	1,83	8,00	3,41
B1	1	0,00–0,60	18	głina pylasta clayey silt	4,27	4,73	7,68	3,72
	6	0,65–0,85	9	pył piaszczysty sandy silt	3,04	2,41	7,94	2,06
	12	0,00–0,60	9	pył piaszczysty sandy silt	3,29	1,93	7,99	2,17
	13	0,00–0,50	13	głina clayey and sandy silt	3,08	1,71	7,97	2,15
B2	4	0,00–0,50	7	piasek gliniasty slightly clayey sand	1,52	0,65	7,93	1,28
	5	0,00–1,60	17	głina clayey and sandy silt	2,74	0,09	7,81	2,44
	9	0,00–1,00	12	głina clayey and sandy silt	2,00	0,58	7,73	2,45
	10	0,40–0,70	13	głina clayey and sandy silt	1,94	0,09	7,36	2,52

(Helios-Rybicka, 1989; Gueguen & Dominik, 2003), a więc bliżej stref alimentacji.

### Metodyka badań

Badania prowadzono na odcinku doliny Wisły od Annopola do Gołębia (ryc. 1). Opisano 57 profili litologicznych odsłaniających się w zerwach brzegowych, z których pobrano 50 próbek do badań laboratoryjnych.

W celu określenia charakterystyki litologicznej badanych osadów wykonano analizę granulometryczną oraz określono zawartość substancji organicznej metodą strat prażenia, zawartość  $\text{CaCO}_3$  metodą Scheiblera oraz pH metodą potencjometryczną (tab. 1).

Do szczegółowej analizy składu chemicznego wytypowano 15 próbek reprezentatywnych dla tarasu współczesnego. Próbkę były pobierane z odpowiadających sobie, analogicznych aluwialnych struktur sedimentacyjnych. Próbkę zostały rozdrobnione w młynach kulowych i wysuszone w temperaturze  $105^\circ\text{C}$ . Naważki tych próbek, o masach około 250 mg, poddano mineralizacji w czterech cyklach.

I cykl zawierał działanie 6 ml wody królewskiej uzyskanej ze zmieszania stężonych kwasów azotowego i solnego o czystości *suprapure*, w proporcji  $\text{HNO}_3 : \text{HCl}$ , jak 3 : 1 oraz 2 ml wody utlenionej cz.d.a. Ponieważ wymienione odczynniki reagowały bardzo gwałtownie ze składnikami próbek, ich rozkład prowadzono najpierw w układzie otwartym, a następnie w zamkniętym układzie mikrofalowym (mineralizator Mars-5 produkcji firmy CEM Corporation).

II cykl obejmował częściowe odparowanie otrzymanego roztworu w układzie otwartym.

Cykl III to oddziaływanie 4 ml kwasu fluorowodorowego o czystości *suprapure* w zamkniętym układzie mikrofalowym.

W cyklu IV po dodaniu 3 ml kwasu siarkowego o czystości *suprapure* i ok. 10 ml wody redestylowanej odparowywano HF do zaniku białych dymów w układzie otwartym. W efekcie z każdej próbki uzyskano po 50 ml roztworu.

W otrzymanych roztworach zbadano zawartości 25 pierwiastków głównych i śladowych (Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Si, Sn, Pb, P, As, S), metodą spektralnej analizy emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES), na spektrometrze Philips PV 8050. W roztworach tych oznaczono także zawartości Na i K metodą emisyjną, na spektrometrze absorpcji atomowej typ AAS-30, produkcji firmy Carl Zeiss Jena.

### Charakterystyka geomorfologiczna odcinka Wisły od Annopola do Gołębia

Dolina Wisły, na analizowanym odcinku, została wyżłobiona wśród wychodni utworów kredy, które tworzą 4 strefy przełomowe, zbudowane z opok, wapieni i margli (Pożaryski, 1948; Żarski, 1996). Występują one:

- 1) poniżej Annopola, w rejonie Jakubowic i Kopca,
- 2) w rejonie Basoni, Józefowa,
- 3) w rejonie Solca nad Wisłą,
- 4) w rejonie Janowca i Kazimierza.

Na analizowanym odcinku doliny Wisły występują również wychodnie lessów. Znajdują się one w strefach: od Solca do Chotczy oraz od Kazimierza do Włostowic, gdzie

budują wysokie zbocza doliny, a także w rejonie Annopola, w Dębnie.

Poza strefami przełomowymi, na pozostałych odcinkach rzeka ma cechy rzeki dojrzałej swobodnej (Falkowski, 1971, 1990), charakteryzującej się rozległymi i wyraźnie wykształconymi tarasami. Dolina osiąga największe szerokości w rejonie Gołębia, Chotczy, Pawłowic oraz Święciechowa Dużego.

Taras najwyższy to piaszczysty poziom plejstoceński, utworzony w warunkach peryglacjalnych przez rzekę roztokową (dziką). W warunkach znacznych wahań przepływów Wisła osadzała na powierzchniach tarasowych mady pylasto-piaszczyste (Falkowski, 1971, 1990). Ocieplenie klimatu i wkroczenie roślinności na obszar dorzecza spowodował wyrównanie przepływów oraz ograniczenie dostawy rumowiska do koryta, dzięki czemu rzeka zmieniła charakter na meandrujący (Falkowski, 1971). Mady, powstające w takich warunkach były osadami charakteryzującymi się bardzo wysoką zawartością frakcji ilowej, oraz substancji organicznej (Myślińska, 1982, 1984). Mimo intensywnej trzebieży lasów, dzięki starannej gospodarce wodnej prowadzonej w dorzeczu, meandrowanie rzeki utrzymało się do XVIII w. (Falkowski, 1971). Zniszczenie urządzeń hydrotechnicznych oraz wprowadzenie upraw roślin okopowych doprowadziło do ponownego zdziczenia Wisły i wykształcenia pokryw madowych piaszczysto-pylastych, które pokrywają obecnie większą część doliny Wisły. Współcześnie powstające struktury zarówno korytowe, jak i powodziowe to typowe formy rzeki roztokowej, o korycie „przeciążonym” materiałem (Falkowski, 1990).

### Charakterystyka osadów

Ze względu na skład chemiczny oraz litologiczny wydzielono z badanych próbek 2 grupy o charakterystycznych cechach (tab. 1, 2):

**Grupa A:** są to osady o najwyższej zawartości metali ciężkich. Charakteryzują się one najwyższą zawartością frakcji ilowej, mieszcząca się w granicach od 13 do 35%. Na podstawie składu granulometrycznego, zgodnie z PN-86/B-02480, zaliczyć je można do glin, glin pylastych zwięzłych oraz ilów pylastych. Zawartość substancji organicznej wynosi w nich od 4,40 do 7,79%, a  $\text{CaCO}_3$  od 1,83 do 6,64%. Cechują się one także najwyższą zawartością  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wahająca się w granicach od 3,14 do 4,73% (tab. 1) Próbkę te pochodzą z odcinków doliny Wisły, charakteryzujących się największą szerokością.

W ich obrębie wydzielono 2 podgrupy:

**A1** — osady o najwyższej zawartości pierwiastków śladowych. Reprezentują je mady (próbki 2, 3, 14, 15), stanowiące przewarstwienia (średnio 30–40 cm miąższości) w osadach korytowych rzeki współczesnej, a także wkładki w odsypach korytowych (ryc. 2). Zawierają one od 23 do 35% frakcji ilowej oraz charakteryzują się wyraźnie podwyższoną zawartością substancji organicznej (od 7,10 do 8,90%) oraz  $\text{CaCO}_3$  (maks. do 6,64%) w stosunku do pozostałych próbek. Próbkę te są słabo zasadowe.

Cechy te powodują w dużym stopniu, że są one wzbogacone w stosunku do pozostałych próbek w wiele pierwiastków śladowych. Stężenie Zn waha się w nich w granicach od 354 do 661 ppm, Cr od 79 do 127 ppm (tab. 2). Badania wykazały także wyraźnie podwyższoną, w stosunku do pozostałych próbek, zawartość Cu, wynoszącą 26–62 ppm oraz Ni mieszczącą się w zakresie od 21 do 40 ppm.

W trakcie badań, w analizowanych próbkach, nie stwierdzono wysokich stężeń ołowiu. Były one mniejsze od 25 ppm. Jedynie próbka 5 charakteryzowała się wyraźnie podwyższoną w stosunku do pozostałych osadów zawartością tego pierwiastka, wynoszącą 71 ppm. Próbka ta, pochodząca z okolic Słupi Nadbrzeżnej, wykazywała najwyższe (graniczne) stężenia także Cr (127 ppm), Zn (661 ppm), Ni (40 ppm), Co (14 ppm), Cu (62 ppm) Cd (11 ppm).

**A2** — Do grupy tej zaliczono gliny i gliny pylaste zwięzłe (próbki 7, 8, 11) o zawartości frakcji iłowej od 13 do 22%. Reprezentują one mady pylasto-piaszczyste facji powodziowej współczesnej rzeki dzikiej (Falkowski i in., 1981). Tworzą one ciągłe, o dużej miąższości (śr. 160 cm) warstwy, miejscami przeławiczone piaskami drobnymi i średnimi (ryc. 2).

Zawartość substancji organicznej w tych próbkach mieści się w zakresie od 4,36 do 4,74% (tab. 1). Są one w mniejszym stopniu wzbogacone w węglan wapnia (1,83–5,56%) i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,14–3,66%) niż próbki zaliczone do podgrupy A1. Podobnie, zawartość pierwiastków śladowych jest w nich mniejsza. Stężenie Zn waha się w granicach od 268 do 302 ppm, a Cu od 25 do 36 ppm (tab. 2). Zawartości Ni, Cr i V są również niższe niż w grupie A1, gdyż osiągają wartości odpowiednio Ni — 25–31 ppm, Cr — 82–97 ppm, V — 66–79.

**Grupa B** — Osady o niskiej zawartości pierwiastków śladowych.

Zaliczone do tej grupy osady to gliny, gliny pylaste, piaski gliniaste i pyły o zawartości frakcji iłowej od 7 do 18%. Charakteryzują się one wyraźnie mniejszą w stosunku do grupy A zawartością substancji organicznej, wynoszącą 1,52–4,27% oraz węglanu wapnia (0,09–4,73%) i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,28–3,72%). Osady te wykazują pH w zakresie od 7,36 do 7,99. Pochodzą one ze stref przelomowych doliny Wisły.

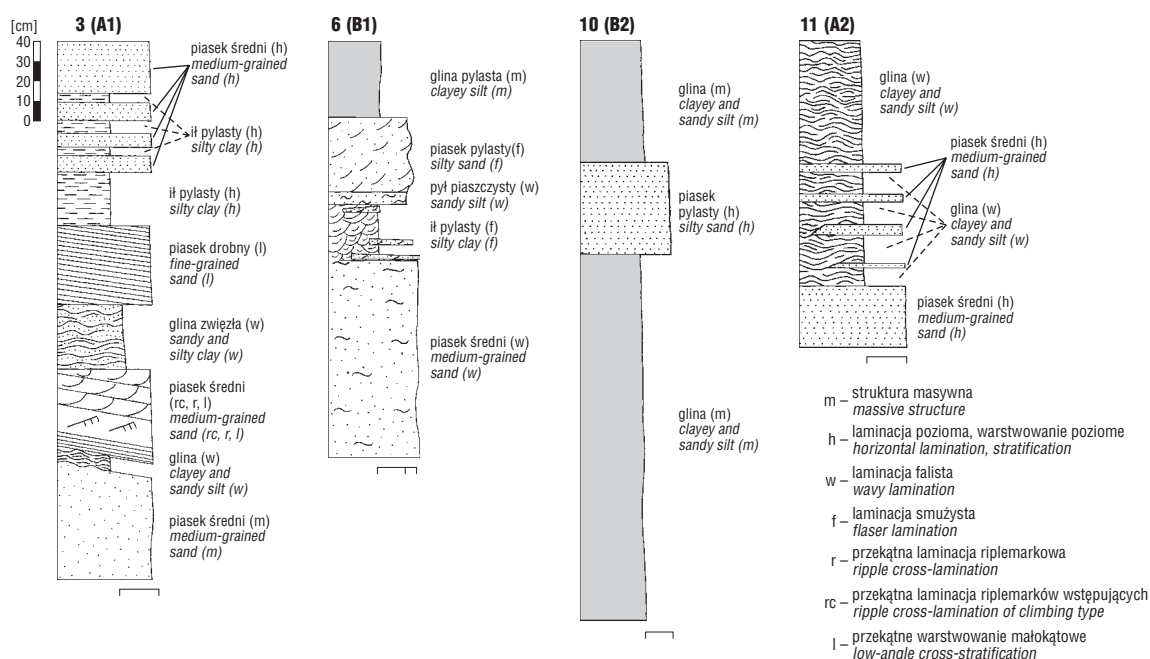
Osady te ze względu na zawartość pierwiastków śladowych oraz cechy litologiczne są również dwudzielne.

**B1** — Są to osady (próbki 1, 6, 12, 13) o podwyższonej (w stosunku do B2) zawartości węglanu wapnia i substancji organicznej, mieszczących się w granicach odpowiednio 1,71–4,73% (CaCO<sub>3</sub>) oraz 3,04–4,27% (I<sub>2</sub>). Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stanowi w analizowanych próbkach od 2,06 do 3,72%. Mają one ponadto charakter lekko zasadowy (pH = 7,68–7,99). Oznaczone w nich zawartości Zn wahały się w granicach od 87 do 119 ppm, Cu — od 11 do 18, a Cr 55 do 79 ppm. Podobnie niskie stężenia uzyskano dla Ni (<10–29 ppm) oraz Cd (<2–4 ppm). Próbki te reprezentują profile, podobnie jak grupa A2, mad pylasto-piaszczystych facji powodziowej rzeki współczesnej dzikiej (Falkowski i in., 1981). Osady te występują w obrębie profili charakteryzujących się występowaniem naprzemianległych miąższych warstw piaszczystych (piasków drobnych pylastych i średnich) oraz gliniastych (ryc. 2). Sedymentację kończą tu warstwy mad gliniastych o strukturze najczęściej masywnej (Falkowski i in., 2004). Wyjątkiem jest próbka

**Tab. 2. Zawartość wybranych pierwiastków w badanych próbkach mad z doliny Wisły**

Table 2. Content of chosen elements in analyzed samples of alluvial clay of Vistula River Valley

Grupa osadu Group of deposits	A1				A2			B1				B2				
	Nr	2	3	14	15	7	8	11	1	6	12	13	4	5	9	10
<b>Tlenki pierwiastków głównych, % wag.</b> <i>oxides of main elements, mass fraction [%]</i>																
SiO <sub>2</sub>	54,64	56,42	53,50	48,89	56,22	26,68	62,22	69,71	55,00	71,35	62,72	63,49	61,45	68,27	69,21	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,38	7,36	5,15	6,39	5,95	7,89	7,05	7,71	4,34	5,90	6,09	3,66	7,48	7,32	7,23	
TiO <sub>2</sub>	0,70	0,67	0,52	0,62	0,52	0,68	0,57	0,70	0,45	0,46	0,46	0,31	0,57	0,58	0,64	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,73	4,51	3,52	4,34	3,14	3,66	3,41	3,72	2,06	2,17	2,15	1,28	2,44	2,45	2,52	
MnO	0,14	0,19	0,15	0,14	0,12	0,12	0,11	0,12	0,07	0,08	0,07	0,04	0,07	0,07	0,06	
MgO	0,09	0,16	0,18	0,15	0,27	0,11	0,11	0,26	0,08	0,16	0,20	0,08	0,19	0,20	0,13	
CaO	0,48	0,78	1,06	0,85	0,90	0,29	0,58	1,23	0,56	0,58	0,65	0,37	0,29	0,37	0,32	
BaO	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	
K <sub>2</sub> O	3,29	2,74	1,81	2,30	2,95	4,51	1,73	4,03	2,05	2,65	1,64	1,61	3,58	3,80	2,45	
Na <sub>2</sub> O	6,26	4,46	3,65	3,12	4,45	7,33	3,26	6,59	5,45	5,89	4,91	32,11	5,03	6,90	5,55	
<b>Pierwiastki śladowe, ppm</b> <i>trace elements ppm</i>																
Sr	47	72	70	57	83	41	49	75	51	64	58	47	53	55	57	
Sc	5	4	4	4	5	6	5	6	3	4	5	2	7	6	6	
Y	5	3	<1	3	3	1	5	7	3	6	8	2	10	9	10	
V	103	103	70	99	66	79	73	84	42	46	44	24	53	52	53	
Cr	127	97	79	109	97	82	84	79	55	52	55	46	62	63	78	
Co	14	14	9	14	9	13	12	12	7	9	8	<3	9	10	12	
Ni	40	33	21	39	31	25	25	29	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
Cu	62	39	26	36	36	27	25	18	11	16	12	7	11	12	10	
Zn	661	363	380	354	302	268	302	100	87	130	119	82	76	72	52	
Cd	11	7	5	4	6	6	6	<2	<2	4	<2	<2	<2	<2	<2	
B	81	82	<25	<25	<25	55	<25	83	<25	48	<25	<25	<25	48	<25	
Pb	71	<25					<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	



**Ryc. 2.** Reprezentatywne profile litologiczne mad doliny Wisły na odcinku od Annapola do Gołębia (Falkowski i in., 2004 z uzupełnieniami). Symbole litofacji według Zielińskiego (1998)

**Fig. 2.** Representative lithological section of alluvial clays of Vistula River valley between Annapol and Gołąb (Falkowski et al., 2004 appended). Symbols of lithofacies by Zieliński (1998)

1, która pobrana została z wkładek madowych w osadach facji korytowej. Jej cechy wskazują, że ma ona charakter przejściowy między A2 i B1.

**B2** — Grupę tę stanowią osady o najniższym ładunku pierwiastków śladowych, o najniższej zawartości substancji organicznej (1,52–2,74%) i niewielkim udziale węglanu wapnia (0,09–0,65%) w ich składzie (próbki: 4, 5, 9, 10). Mają one, podobnie jak pozostałe próbki, lekko zasadowy odczyn. Zawierają od 72 do 82 ppm Zn, 7–12 ppm Cu oraz 46–78 ppm Cr (tab. 2). W próbkach tych oznaczono także najniższe w stosunku do pozostałych osadów zawartości Ni (<10 ppm).

Analizowane utwory stanowiły fragmenty tarasów zbudowanych z mad pylasto-piaszczystych rzeki współczesnej dzikiej oraz mad pylasto-piaszczystych na madach gliniastych facji powodziowej wg Falkowskiego i innych (1981). Próbki te reprezentują monotonne profile, w których występują mięzsze, mało zróżnicowane litologicznie mady gliniaste, z pojedynczymi, drobnymi przewarstwieniami piaszczystymi.

Na uwagę zasługuje również zjawisko zmniejszającej się zawartości Mn od próbek zakwalifikowanych do podgrupy A1 do próbek z podgrupy B2 (tab. 2).

Badania nie wykazały strefowego zróżnicowania stężenia Sr, Sc, Co i Cd.

W trakcie badań stwierdzono w pojedynczych próbkach podwyższone zawartości boru, co może wskazywać na wpływ czynnika antropogenicznego, związanego jednak z dopływem zanieczyszczeń komunalnych. Bor można za bardzo czytelny wskaźnik takich skażeń, gdyż jest jednym ze składników środków piorących (Macioszyk & Dobrzyński, 2002). Profile, z których pobrano próbki, zlokalizowane były poniżej większych miejscowości, stanowiących ognisko zanieczyszczeń tym pierwiastkiem. Pobrane one zostały z następujących miejsc: próbka 1 — poniżej Annapola, próbki 5 i 6 — poniżej Sulejowa, jednocześnie na wysokości Nowego i Słupi Nadbrzeżnej, próbka 9 poniżej Solca nad Wisłą na wysokości Kępy

Gosteckiej, próbka 12 — poniżej Chotczy, na wysokości Zastowa. Należy zaznaczyć, że wzrost zawartości boru nie jest zbieżny ze wzrostem stężenia metali ciężkich, co sugeruje, że nie pochodzą one z tego samego źródła.

## Wnioski

W trakcie badań stwierdzono wyraźną strefowość w występowaniu pierwiastków śladowych, którą wiązać można ze zróżnicowaniem przepływu rzeki. Największe koncentracje występują w obrębie mad, stanowiących przewarstwienia osadów facji korytowej (podgrupa A1), odkładanych w najszybszych strefach doliny. Również wysokie, chociaż nieco niższe w stosunku do A1, stężenia wykazały próbki pobrane z profili, zlokalizowanych także w miejscach, gdzie dolina ma największe rozmiary, jednakże w obrębie osadów powodziowych rzeki dzikiej, tworzących mięzsze warstwy z niewielkimi wkładkami piasków (Falkowski i in., 2004) — podgrupa A2 (ryc. 2).

Rozległość doliny umożliwiała stosunkowo spokojny przepływ w trakcie powodzi i przez to wpływała na możliwość osadzania się mad ilastych, bogatych w substancję organiczną, węglan wapnia. Ze względu na to, że głównym czynnikiem wpływającym na koncentracje metali ciężkich jest zawartość frakcji ilowej (Wardas i in., 1996), osady tych stref stały się kolektorem zanieczyszczeń. Głównym składnikiem frakcji ilowej mad Wisły na analizowanym odcinku jest smektyt i illit (Myślińska, 1984) o stosunkowo wysokich właściwościach sorpcyjnych (Grim, 1968; Kyzioł, 1994; Velde, 1995) oraz kaolinit i sporadycznie chloryt (Myślińska, 1984). Ponadto obecność CaCO<sub>3</sub>, substancji organicznej, oraz związków żelaza powoduje wyraźny wzrost możliwości odkładania się różnych pierwiastków poprzez sorpcję lub wytrącanie się (Helios-Rybicka, 1986), co doprowadza do zwiększenia ładunku zanieczyszczeń w osadach. Według Helios-Rybickiej i Wardas (1989) najdalej wynoszone mogą być cynk, kadm i miedź, gdyż najczęściej koncentrują się one we frakcji ilowej osadów. Jednakże w

analizowanych próbkach w przypadku Zn, Cu, Ni, Cr nie stwierdzono wpływu odległości od źródła alimentacji tych metali na możliwość ich kumulacji. Wydaje się, że czynnikiem istotniejszym w przypadku osadów powodziowych (przy mniejszym ładunku tych pierwiastków) może być charakter przepływu rzeki, jego dynamika, a więc także morfologiczne ukształtowanie doliny. Na podstawie uzyskanych wyników można uznać osady występujące w strefach poszerzenia doliny za kolektory zanieczyszczeń niesionych przez wody rzeki.

Najniższe koncentracje pierwiastków śladowych stwierdzono w strefach przełomowych doliny (grupa B). Są to miejsca, w których przepływ jest najbardziej dynamiczny, umożliwiając utworzenie się jedynie mad pylastych mało i średnio spoistych, o niewielkiej zawartości substancji organicznej, tlenków żelaza oraz węgla wapnia. Ograniczenie ilości składników, które decydują o zjawisku sorpcji lub wytrącaniu się metali ciężkich, zmniejsza możliwości ich wiązania przez osad. Charakterystycznym przykładem jest próbka 51, pobrana z przełomu z okolic Kazimierza nad Wisłą. Mimo występowania w bezpośredniej strefie koryta osadów kredowych — margli i opok oraz lessów, rzeka nie osadziła węglanowych mad. Prawdopodobnie przepływ jest tam zbyt dynamiczny, powodujący wymywanie CaCO<sub>3</sub> i uniemożliwiający kumulację substancji organicznej. Bogatsze w te składniki utwory powstają dopiero poniżej strefy przełomowej — poniżej Bochochnicy.

W osadach tych nie stwierdzono także wzrostu zawartości metali ciężkich wraz z głębokością, co w okolicach Krakowa wykazała Helios-Rybicka (1986). Wielkość koncentracji tych pierwiastków zależna jest na analizowanym odcinku Wisły bardziej od zawartości frakcji ilowej, a tym samym od typu mady, charakteru przepływu i sposobu rozwinięcia koryta.

W analizowanych próbkach nie stwierdzono zróżnicowania w zawartości Sr, Sc, Co i Cd, Pb, co sugeruje, że analizowany odcinek Wisły znajduje się poza możliwą strefą wpływu zanieczyszczeń kopalnianych pochodzących z regionu krakowskiego i śląskiego w zakresie tych pierwiastków. Potwierdza to wyniki Gueguena i Dominika (2003), uznających Pb i Cd za najmniej mobilne metale ciężkie.

Należy zwrócić również uwagę na fakt, że współcześnie, mimo roztokowego rozwinięcia koryta Wisły na analizowanym odcinku od Annapola do Gołębia, w strefach o najszerszej dolinie osadza mady o bardzo wysokiej zawartości frakcji ilowej, charakterystyczne raczej dla rzeki meandrującej (Myślińska i in., 1982).

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają stwierdzić że:

1) Ilość metali ciężkich zakumulowana w osadach powodziowych Wisły na odcinku od Annapola do Gołębia zależna jest od charakteru przepływu, a więc także od geomorfologicznych uwarunkowań ukształtowania doliny.

2) Najwyższa kumulacja metali ciężkich wstępują w strefach najszerszej doliny, w madach stanowiących przewarstwienia piaszczystych utworów facji korytovej.

3) Najniższe koncentracje pierwiastków śladowych występują w osadach złożonych w strefach przełomowych doliny Wisły.

Badania zostały częściowo sfinansowane przez Komitet Badań Naukowych projekt badawczy 8 T07G 020 21 (Falkowski i in., 2004).

## Literatura

- CISZEWSKI D. 1998 — Channel processes as a factor controlling accumulation of heavy metals in river bottom sediments: consequences for pollution monitoring (Upper Silesia, Poland). *Environmental Geol.*, 36: 45–54.
- EVANS D. & DAVIES B.E. 1994 — The influence of channel morphology on the chemical partitioning of Pb and Zn in contaminated river sediments. *Applied Geochemistry*, 9: 45–52.
- FALKOWSKI E. 1971 — History and prognosis for the development of bed configurations of selected sections of Polish Lowland rivers. *Biul. Geol.*, 12: 5–121.
- FALKOWSKI E. 1990 — Morphogenetic classification of river valleys in formerly glaciated areas for the needs of mathematical and physical modeling in hydrotechnical projects. *Geograph. Pol.*, 58: 57–68.
- FALKOWSKI E., FALKOWSKI T. GRANACKI W., KARABON J. & KRAUŻLIS K. 1981 — Określenie modelu budowy geologicznej wybranych rejonów doliny Wisły Środkowej (Zawichost–Karczew); opracowanie wstępnej prognozy hydrogeologicznej i geologiczno-inżynierskiej wpływu piętrzenia wody w Wiśle. *Arch. Zakł. Pr. Geol. Wydz. Geol. UW.*
- FALKOWSKI T., ZŁOTOSZEWSKA-NIEDZIAŁEK H., POPEK Z., WILK E., OSTROWSKI P., FALKOWSKA E., GÓRKA M. & OSTROWSKA A. 2004 — Związek dynamiki wybranych procesów korytowych ze zróżnicowaniem rzeźby i litologii podłoża aluwioń na przykładzie doliny Wisły Środkowej od Annapola do Modlina. Projekt badawczy KBN nr 8 T07G 020 21
- GRIM R.E. 1968 — *Clay Mineralogy*. 2nd ed., McGraw-Hill Company. New York.
- GUEGUEN C. & DOMINIK J. 2003 — Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in polluted river: the Upper Vistula River (Poland). *Applied Geochemistry*, 18: 457–470.
- HELIOS-RYBICKA E. 1986 — Rola minerałów ilastych w wiązaniu metali ciężkich przez osady górnej Wisły. *Zesz. Nauk. AGH*, 32, Kraków.
- KYZIOŁ J. 1994 — Minerale ilaste jako sorbenty metali ciężkich. *Prace i Studia*, 43.
- HELIOS-RYBICKA E. & WARDAS M. 1989 — Metale ciężkie w dolinie Wisły i jej dopływów w rejonie Krakowa. *Prz. Geol.*, 37: 327–329.
- MACIOSZCZYK A. & DOBRZYŃSKI D. 2002 — Hydrogeochemia. Strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. PWN.
- MACKLIN M. & KLIMEK K. 1992 — Dispersal, storage and transformation of metal contaminated alluvium in upper Vistula basin, southwest Poland. *Applied Geography*, 12: 7–30.
- MYŚLIŃSKA E. 1980 — Inżyniersko-geologiczna charakterystyka mad doliny Wisły. *Prz. Geol.*, 28: 348–351.
- MYŚLIŃSKA E. 1984 — Kryteria oceny inżyniersko-geologicznych właściwości mad. *Kwart. Geol.*, 28: 143–162.
- MYŚLIŃSKA E., HOFFMANN E. & KULESZA-WIEWÓRA K. 1982 — Zróżnicowanie litologiczne mad w wybranych odcinkach doliny Wisły. *Prz. Geol.*, 30: 474–479.
- POŻARYSKI W. 1948 — Jura i kreda między Radomiem, Zawichostem i Kraśnikiem. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 46: 141.
- WARDAS M., BUDEK L. & HELIOS-RYBICKA E. 1996 — Variability of heavy metals content in bottom sediments of the Wilga River, a tributary of the Vistula River (Kraków area, Poland). *Applied Geochemistry*, 11: 197–202.
- VELDE B. (ed.) 1995 — *Origin and Mineralogy of Clays (Clays and the Environment)*. Springer; Berlin–Heidelberg.
- ZIELIŃSKI T. 1998 — Litofacjalna identyfikacja osadów rzecznych. [W:] *Struktury sedimentacyjne i postsedimentacyjne w osadach czwartorzędowych i ich wartość interpretacyjna*. Wydz. Geogr. Stud. Regional. UW: 195–260.
- ŻARSKI M. 1996 — Szczegółowa mapa geologiczna Polski w skali 1 : 50 000.