

Wykorzystanie metali ciężkich w określaniu wieku osadów

The use of heavy metals in estimation of the age of deposits

Dariusz Ciszewski

Instytut Ochrony Przyrody, Polska Akademia Nauk, 31-120 Kraków, Al. Mickiewicza 3, 31-120 Kraków

Zarys treści: Od początku lat 80. XX w. zróżnicowanie koncentracji metali ciężkich zaczęto wykorzystywać do oceny wieku głównie osadów fluwialnych. Charakterystyczne piki, spadki lub wzrosty tych koncentracji na wykresach porównuje się z archiwalnymi danymi o charakterystycznych zmianach produkcji lub emisji metali na obszarze zlewni. Metoda daje najdokładniejsze wyniki przy istnieniu 1-2 dużych źródeł ścieków na obszarze zlewni i wyraźnych zmianach wielkości ich zrzutów. Zazwyczaj wykonuje się kilka profili w osadach pozakorytowych, analizując zawartość metali we frakcji drobnoziarnistej. Ograniczenia w jej stosowaniu wynikają z dokładności istniejących zapisów historii gospodarczej zlewni oraz postdepozycyjnej migracji metali istotnej szczególnie w poziomach położonych poniżej zwierciadła wody.

Słowa kluczowe: osady rzeczne, procesy fluwialne, metale ciężkie, wiek osadów

Abstrakt: The changes in heavy metal concentrations are used for estimation of the age of fluvial sediments since the recent decades of 20th century. Characteristic peaks, sudden drops or increases of metal concentrations in vertical profiles of overbank sediments are usually compared with archival data of metal production or emission in the drainage basin. Method gives the best results with 1-2 large pollution sources in a drainage basin with marked changes in quality and quantity of discharged effluents. Usually several or more profiles are performed and metal content is analyzed in fine sediment fraction. The method is usually limited by accuracy and availability of archival data from industrial history of a drainage basin and by postdepositional mobilization of heavy metals which could be significant below average groundwater level.

Key words: river sediments, fluvial processes, heavy metals, age of sediments

Badania metali ciężkich w osadach, zostały zapoczątkowane w latach 30. XX wieku, dla poszukiwań naturalnego wzbogacenia tych osadów związkami metali, występującego zazwyczaj w sąsiedztwie wychodni złóż mineralnych. Postęp i rozszerzenie badań geochemicznych o osady jeziorne i rzeczne były uwarunkowane rozwojem techniki analitycznej, a także stwierdzeniem w latach 60. licznych przypadków zatrucia metalami będących pośrednim skutkiem zrzutów zanieczyszczeń do wód. Od lat 70. badania metali w osadach skupiły się wokół analizy zmian antro-

genicznego zanieczyszczenia różnych środowisk sedymentacyjnych. Celem tego rodzaju badań było poznanie stopnia zanieczyszczenia wybranych obszarów w okresie, dla którego nie prowadzono monitoringu środowiska, a także ocena skuteczności podejmowanych działań mających na celu ograniczenie ilości związków metali emitowanych do środowiska.

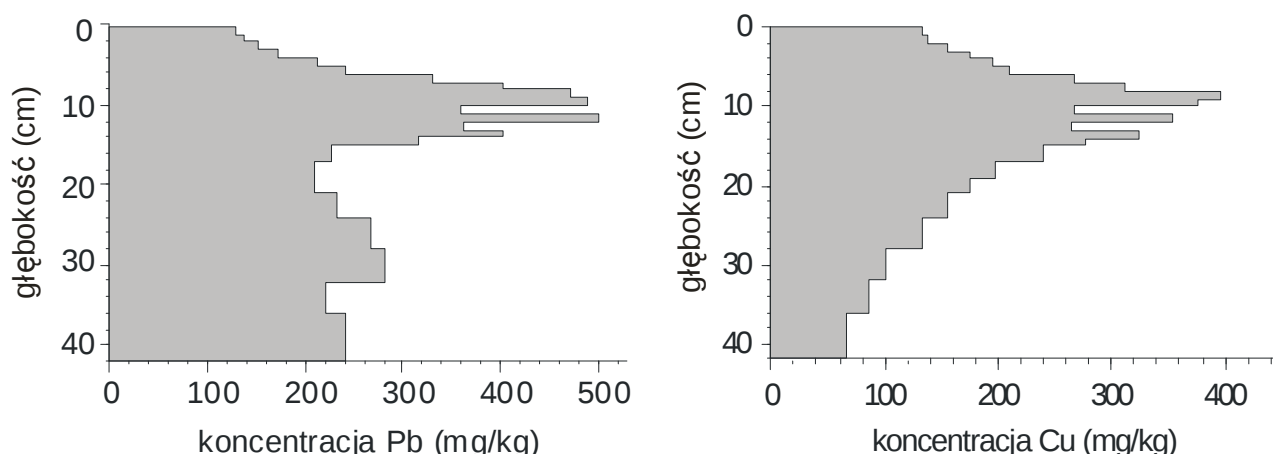
W następstwie tych badań podjęto również próby wykorzystania metali w badaniach sedymentologicznych (Macklin, 1985). Jakkolwiek, osady morskie i jeziorne przeważnie nie były datowane

za pomocą metali ciężkich, to ich wiek był określany przy wykorzystaniu izotopów ^{210}Pb i ^{137}Cs i na tej podstawie określano zmiany zanieczyszczenia metalami tych osadów w okresie ostatnich kilkudziesięciu lat. Natomiast, metale ciężkie zaczęto wykorzystywać do określania wieku osadów fluwialnych porównując różnice ich koncentracji z archiwalnymi danymi o produkcji lub emisji metali oraz archiwalnymi mapami lub artefaktami.

Datowanie osadów przy pomocy metali ciężkich polega na przypisaniu poziomu, w którym następuje wzrost, spadek lub widoczny jest na wykresie pik koncentracji jednego lub kilku pierwiastków, do określonej daty ewentualnie okresu (Hudson-Edwards i in., 1998). Takie datowanie można określić jako bezwzględne. Im wyraźniejsze na wykresie są zmiany koncentracji metali wraz z głębokością tym dokładniejsze może być określenie wieku danego poziomu poprzez korelację obserwowanych zmian z wydarzeniami z historii gospodarczej na obszarze zlewni. Zawartości najlepiej jest mierzyć w silnie sorbującej metale drobnopięknej frakcji osadów, która jest łatwo transportowana na duże odległości nawet podczas przeciętnych stanów wody. Najlepsze wyniki można osiągnąć, jeżeli w zlewni istniało przynajmniej jedno duże źródło zanieczyszczenia o udokumentowanej historii działalności, a maksymalne koncentracje metali w akumulowanych osadach przekraczają, co najmniej o rząd wielkości wartości tła geochemicznego (Ciszewski, 2001). Najlepiej jest wykorzystywać pierwiastki trudniej mobilne jak

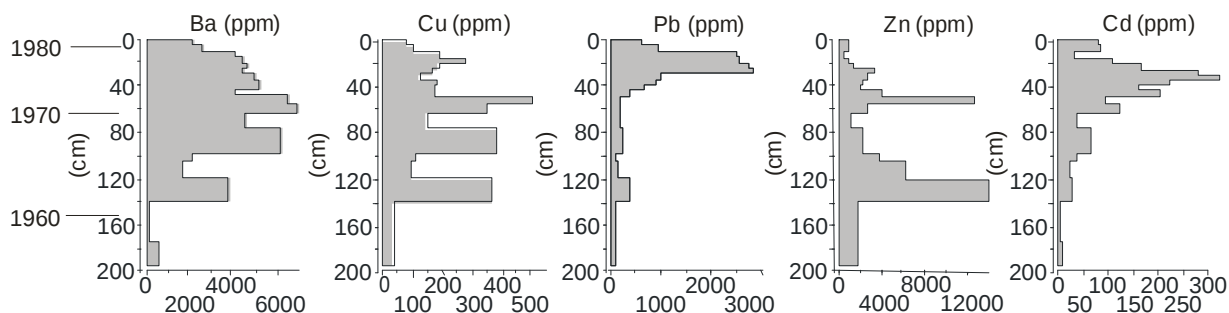
Pb lub Ba, jakkolwiek bardziej mobilne pierwiastki jak Zn, jeśli występują w wysokich koncentracjach, również mogą dostarczać ważnych informacji (Knox, 1987). Przykładem wykorzystania metali do takich datowań są zmiany koncentracji Cu i Pb w osadach pozakorytowych Odry w Słubicach (ryc. 1). Pierwiastki te pochodzą z dużego źródła zanieczyszczeń jakim było wydobywanie rud miedzi w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym (LGOM). Efekty eksploatacji i przeróbki rud miedzi w postaci wzrostu zanieczyszczenia po 1968 roku nałożyły się na wzrost zanieczyszczenia rzeki postępujący od początku XX wieku. Zanieczyszczenia z terenu LGOM jednak dominowały w kulminacji, która miała miejsce około 1980 roku. Źródło to można zidentyfikować zarówno dzięki jego dużym rozmiarom jak i równoczesnym zmianom koncentracji tych dwóch metali (Ciszewski, 2006).

W niektórych miejscach historia produkcji mogła powodować emisję różnych związków z kilku źródeł zanieczyszczeń. Przykładem są osady rzeki Małej Panwi zanieczyszczonej przez Zakłady Chemiczne w Tarnowskich Górach, a także hutę cynku w Miasteczku Śląskim (ryc. 2). Zmienność koncentracji różnych pierwiastków związana z wielokrotnymi zmianami profilu produkcji w tych zakładach, a także zmianami ilości zrzucanych ścieków do Małej Panwi umożliwiła stosunkowo dokładne ustalenie historii depozycji osadów w zakolu rzeki (Ciszewski, Malik 2004).



Ryc. 1. Zmiany koncentracji Pb i Cu w osadach pozakorytowych Odry w Słubicach

Fig. 1. Changes of Pb and Cu concentrations in overbank sediments of the Odra River in Słubice



Ryc. 2. Wiek osadów Małej Panwi wyznaczony w oparciu o koncentracje metali ciężkich

Fig. 2. The age of overbank deposits of the Mała Panew River determined by means of heavy metals

W większości tego rodzaju datowań wykonuje się kilka-, kilkanaście profili w różnej odległości od brzegu rzeki uwzględniając migrację koryta i szerokość równiny zalewowej. Umożliwia to z jednej strony eliminację przypadkowych błędów, a z drugiej strony pozwala lepiej ocenić wielkość i zmienność depozycji osadów. Przykładem takich badań osadów równiny zalewowej jest dolina Blue River (Wisconsin). W badaniach tych wykorzystano położenie pików koncentracji Zn o wartości około 800-1000 mg/kg dla oceny zmian tempa akumulacji osadów w ciągu ostatnich niemal 200 lat. Zmiany koncentracji Zn od wartości tła geochemicznego rzędu kilkudziesięciu mg/kg w niezanieczyszczonych osadach XIX-wiecznych do powyżej 400 mg/kg w osadach akumulowanych w okresie wydobywania rud Zn-Pb w początkach XX wieku i ponowny ich spadek po zaprzestaniu produkcji w 1920 roku ujawnił drastyczne, nawet 10-krotne różnice tempa ich akumulacji (Lecce, Pavlovsky, 2001).

W licznych badaniach koncentracje wybranych metali ciężkich pozwoliły na określenie wieku jednego poziomu dzięki odróżnieniu osadów okresu industrialnego od osadów akumulowanych przed rozpoczęciem gospodarczej działalności człowieka (Miller i in., 1996). O dokładności takiego rozróżnienia stanowi miąższość przejściowej warstwy, która może być skutkiem opóźnienia transferu zanieczyszczeń wynikającego z wielkości zlewni długości okresu wzrostu zanieczyszczenia jak i tempa depozycji osadów. Mimo, że większe zanieczyszczenie pozwala na bardziej dokładne określenie wieku osadów to jednak nawet już 2-krotny wzrost zawartości metali w stosunku do wartości lokalnego tła geochemicznego może być podstawą do rozróżnienia takich osadów. W sytuacjach, kiedy datowane są osady miąższości przekraczającej 1-2 metry, akumulowane w okresie kilkuset lat lub dłuższym, pierwiastki z powodzeniem mogą służyć odróżnieniu powierzchniowej warstwy osadów współczesnych (Klimek, 2002).

Metale ciężkie mogą także służyć określeniu

zróźnicowania depozycji osadów w przekroju poprzecznym przez równinę zalewową, starorzecze, misę jeziorną, zbiornik zaporowy itp. na podstawie względnych różnic głębokości położenia charakterystycznego poziomu zmian zawartości pierwiastków. Może to być wzrost koncentracji związany z rozwojem przemysłu i emisją zanieczyszczeń pochodzących z wielu niemożliwych do zidentyfikowania źródeł lub też z pojedynczego źródła o nieustalonej historii działalności. W takich lokalizacjach niemożliwe jest określenie tempa depozycji a jedynie różnic w jej natężeniu (Ciszewski, 2006).

Generalnie, metale mogą być wykorzystywane do datowania osadów samodzielnie, jeżeli występują w wysokich koncentracjach, a w niższych koncentracjach, gdy datowanie poparte jest innymi datami np. ^{137}Cs , artefaktami, dendrochronologią lub też przy określaniu wieku sekwencji osadów dużej miąższości, gdy wystarczająca jest mniejsza dokładność. Wykorzystanie metali ograniczone jest również ich postdepozycyjną migracją. O ile uważa się powszechnie, że metale ciężkie migrują wolno pod wpływem wód opadowych i w okresie 100-150 lat ich koncentracje nie zmieniają się istotnie wraz z głębokością w profilach glebowych, o tyle częste wahania zwierciadła wody mogą takie zmiany powodować, szczególnie w dolnej części profili z odsłoneń brzegowych (Taylor, 1996, Ciszewski i in., 2008). Takie postdepozycyjne zmiany można zazwyczaj wykryć analizując 2 lub więcej profili położonych w różnej odległości od koryta rzeki.

Wydaje się, że metale ciężkie mogą w dużo większym stopniu niż do tej pory być wykorzystywane jako jeden ze sposobów określania wieku osadów współczesnych w obszarach zanieczyszczonych. Mała ilość datowań przy pomocy metali wynika głównie z małego zainteresowania geomorfologów młodymi osadami, ograniczonym dostępem do sprzętu umożliwiającego analizy a także kosztami analiz. Jednak małe zróźnicowanie genetyczne osadów w skali Polski oraz rozpowszechnione zanieczyszczenie środowiska stwa-

rzają potencjalnie sprzyjające warunki dla włączenia metali ciężkich w badania takich osadów.

Literatura

- Ciszewski D., 2001. Możliwości i problemy zastosowań metali ciężkich w datowaniu osadów aluwialnych na przykładzie środkowej Odry. *Czasop. Geogr.* 72: 53-69.
- Ciszewski D., 2006. Wpływ regulacji koryta Odry na akumulację osadów zanieczyszczonych metalami ciężkimi: zróżnicowanie, zmiany w czasie, zagrożenie środowiskowe. *Stud. Naturae* 52, IOP PAN, Kraków.
- Ciszewski D., Malik I., 2004. The use of heavy metal concentrations and dendrochronology in the reconstruction of sediment accumulation, Mała Panew River Valley, south Poland. *Geomorphology*, 58: 161-174.
- Ciszewski D., Czajka A., Błazej S., 2008. Rapid migration of heavy metals and ^{137}Cs in alluvial sediments, Upper Odra River Valley, Poland. *Env. Geol.*, 55: 1577-1586.
- Hudson-Edwards K.A., Macklin M.G., Curtis Ch.D., Vaughan D.J., 1998. Chemical remobilization of contaminant metals within floodplain sediments in an incising river system: implications for dating and chemostratigraphy. *Earth Surf. Proc. Landf.*, 23: 671-684.
- Klimek K., 2002. Human-induced overbank sedimentation in the foreland of the eastern Sudety Mountains. *Earth Surf. Proc. Landf.*, 27: 391-402.
- Knox J.C., 1987. Historical valley floor sedimentation in the Upper Mississippi Valley. *Ann. Assoc. Am. Geogr.*, 77: 224-244.
- Lecce S.A., Pavlovsky R.T., 2001. Use of mining-contaminated sediment tracers to investigate the timing and rates of historical flood plain sedimentation. *Geomorphology*, 38: 85-108.
- Macklin M.G., 1985. Floodplain sedimentation in the upper Axe valley, Mendip, England. *Trans. Inst. Brit. Geogr.*, 10: 235-244.
- Miller J., Rowland J., Lechler P.J., Desilets M., Hsu L.C., 1996. Dispersal of mercury-contaminated sediments by geomorphic processes, Sixmile Canyon, Nevada, USA: implications to site characterization and remediation of fluvial environments. *Water, Air and Soil Pollut.*, 86: 373-388.
- Taylor M.P., 1996. The variability of heavy metals in floodplain sediments: a case study from mid Wales. *Catena*, 28: 71-87.