

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Badanie akumulacji metali w wodzie i osadach dennych Płuczki „Józef”

Research of metals' accumulation in water and bottom sediments of lead and zinc ore washer "Józef"

Sabina Bienias, Monika Ciurej, Dominika Róžańska, Monika Trepka

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: Celem niniejszej pracy było zbadanie stężeń metali w wodzie i osadach dennych pochodzących z Płuczki „Józef” zlokalizowanej w okolicach Olkusza. Próbkę wodną przesączono, natomiast próbki pochodzące z gleby poddano ekstrakcji. W tak przygotowanych roztworach przeprowadzono badanie stężenia ołowiu, cynku, srebra i żelaza. Pomiar stężenia ołowiu wykonano z wykorzystaniem różnicowej woltamperometrii stripingowej w układzie z wiszącą elektrodą rtęciową jako elektrodą pracującą. Do oznaczenia stężenia cynku, srebra i żelaza użyto metody Atomowej Spektrometrii Absorpcyjnej (ASA). Największe zawartości ołowiu (3229.60 ± 104.00 mg/kg), cynku (3780.40 ± 14.52 mg/kg) i żelaza (1373.20 ± 14.12 mg/kg) wykryto w warstwie osadu dennego poniżej warstwy przypowierzchniowej, natomiast największą zawartość srebra (7.48 ± 3.08 mg/kg) stwierdzono w przypowierzchniowej warstwie osadu. Uzyskane wyniki porównano z obowiązującymi normami.

ABSTRACT: The aim of this work was to determine the chosen metals concentrations in water and bottom sediments from ore washer "Józef" located near Olkusz. The water samples were filtered, while the soil samples were extracted. The concentrations of lead, zinc, silver and iron were tested in the solutions accordingly. Measurements of lead concentration were carried out using differential voltammetry in the system with the CGMDE electrode as a working electrode. Atomic Absorption Spectrometry (AAS) was used to determine the concentration of zinc, silver and iron. The highest concentrations of lead (3229.60 ± 104.00 mg/kg), zinc (3780.40 ± 14.52 mg/kg) and iron (1373.20 ± 14.12 mg/kg) were found in the bottom sediment layer below the surface layer, while the highest silver concentration (7.48 ± 3.08 mg/kg) was found in the surface layer of sediment. The obtained results were compared with the applicable standards.

Słowa kluczowe: różnicowa woltamperometria stripingowa, atomowa spektrometria absorpcyjna, metale, ołów, cynk, srebro, żelazo

1. Wstęp

Rejony miejscowości Olkusz i Bolesław to obszar występowania rud cynku, ołowiu, srebra i żelaza. Obszar ten ma powierzchnię około 200 km². Na terenie olkusko-bolesławskim wyróżnia się trzy okresy wydobywania:

- okres sztolniowy (XVI-XVII w.), gdzie dominowały kopalnie szybowe i sztolniowe, a wydobywano tam srebro i ołów;
- okres kopalni galmanu (XIX-XX w.). Powstały wtedy kopalnie takie jak „Bolesław”, „Jerzy”, „Józef” i „Ulisses”, gdzie wydobywano cynk i ołów;
- współczesne kopalnie rud siarczkowych, to kopalnie „Bolesław”, „Olkusz” i „Pomorzany”, powstałe po 1953 roku. Wydobywano tam cynk i ołów [1].

W rejonach Olkusza znajdowała się również kopalnia rudy żelaza „Jaroszowice”, która działała od lat 80. XIX wieku do 1941 roku [2].

Pozostałością po okresie kopalni galmanu jest Płuczka „Józef”, która powstała w 1896 r., a zakończyła swoją działalność 1931 r. Miała ona za zadanie wzbogacić metodami płukania utlenione rudy cynku i ołowiu wydobyte z kopalni „Józef”. Pod koniec jej działalności prowadzono również

flotacyjną przeróbkę rud siarczkowych [3]. W 1955 roku na terenach Płuczki „Józef” przeprowadzono badania geologiczno-poszukiwawcze w konsekwencji czego określono ilość odpadów na 177000 ton jako rudę utlenioną, zawierającą około 7.82% cynku i 1.45% ołowiu. Pod koniec lat 50-tych rozpoczęto eksploatację odpadów, które w ilości około 7000 ton rocznie były wykorzystywane jako domieszka do wsadu w procesie ogniowej przeróbki rud tlenkowych w hucie w Bukownie. Eksploatację tę prowadzono do lat 70-tych XX wieku [4].

W niedalekiej odległości od Płuczki „Józef” znajduje się także czynna Kopalnia Pomorzany. Kopalnia ta rozpoczęła swoją działalność w 1974 roku. Wydobywane są tam głównie rudy cynku i ołowiu. Złoże tych pierwiastków o powierzchni 7.9 km² jest umiejscowione w rowie tektonicznym na głębokości 80-140 metrów pod powierzchnią. Kopalnia prowadzi także eksploatację węgla brunatnego występującego w postaci żelinitu, jednak węgiel ten nie ma znaczenia gospodarczego. Ogólnie do 2015 roku wydobyto 71.8 mln ton rudy, co przekłada się na 3.021 mln ton cynku i 0.869 mln ton ołowiu [5].

Na obszarze byłych kopalni olkusko-bolesławskich rozciągają się obecnie m.in. obszary leśne Nadleśnictwa Olkusz. Żyją tam różnego rodzaju zwierzęta leśne, które żywią się roślinnością oraz piją wodę na terenach byłych kopalni. O ile cynk ma bardzo dobry wpływ na organizmy ssaków (m.in. odpowiada za prawidłowy rozwój płodu), o tyle ołów jest pierwiastkiem, który negatywnie wpływa na układ sercowo-naczyniowy, wątrobę, nerki czy układ rozrodczy bądź nerwowy. Srebro natomiast w niewielkich dawkach może pozytywnie działać na organizm zwierzęcy, zwalczając zakażenia lub grzybice, jednak w większych dawkach może szkodliwie działać na rozrodczość ssaków lub może być genotoksyczne. Jeśli chodzi o żelazo, jest ono pierwiastkiem bardzo pożądanym, gdyż pomaga w zwalczaniu niedokrwistości u ssaków [6-12]. Ze stawu będącego pozostałością po Płuczce „Józef” korzysta także Stowarzyszenie Wędkarskie „Pomorzany”. Spożywanie ryb złowionych w tymże stawie może również mieć negatywny wpływ na zdrowie człowieka [13,14].

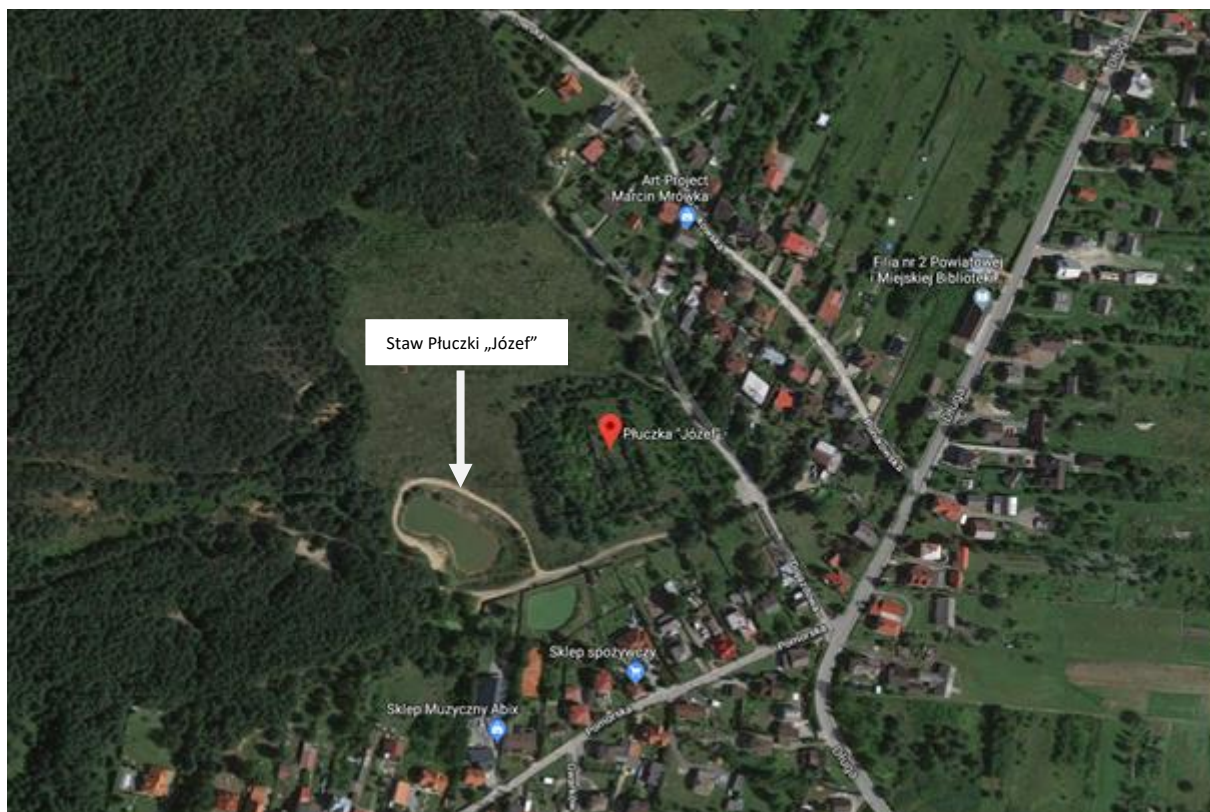
Artykuł ten ma na celu przedstawienie zawartości ołowiu, cynku, srebra i żelaza w wodzie i osadzie dennym pobranym z Płuczki „Józef”. Oznaczenia te wykonano metodą woltamperometrii stripingowej oraz metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

W badaniach zastosowano impulsową różnicową woltamperometrię stripingową. Charakteryzuje się wśród pozostałych technik woltamperometrycznym największą czułością, którą zawdzięcza realizacji pomiaru w dwóch etapach. Na początku pomiaru analit jest gromadzony na powierzchni elektrody. Po zateżeniu oznaczanego składnika dochodzi do stripingu - na skutek zmiany potencjału elektrody ulega on reakcji elektrodowej. Uzyskane tą metodą proporcjonalne do stężenia depolaryzatora piki są znacznie większe w porównaniu do sygnałów otrzymanych innymi technikami. Zastosowanie woltamperometrii stripingowej pozwala na obniżenie granicy oznaczalności do 10⁻⁹ M dla powszechnie występujących w środowisku metali [15].

Atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA) jest kolejną techniką analityczną wykorzystaną do ilościowego oznaczania zawartości poszczególnych pierwiastków chemicznych w próbkach. Zasada pomiaru oparta jest na absorpcji promieniowania o zadanej długości fali przez wolne atomy pierwiastka [16]. Poprzez dobór odpowiednich parametrów w metodzie ASA możliwe jest określenie z odpowiednią precyzją oraz dokładnością zawartości określonych pierwiastków chemicznych w próbkach stałych, ciekłych i gazowych [17].

2. Pobranie próbek

Próbki pobrano ze stawu Płuczki „Józef” znajdującej się na obszarze Nadleśnictwa Olkusz. Współrzędne miejsca poboru to: 50°17'31"N i 19°32'21"E (Oddział 210c, Leśnictwo Pomorzany). Na poniższym zdjęciu (**Rysunek 1**) można zaobserwować to miejsce na mapie regionu.



Rysunek 1. Lokalizacja miejsca poboru próbek (czerwony znacznik).

Łącznie pobrano 5 próbek. Trzy z nich to wody z różnych obszarów płuczki, natomiast pozostałe dwie to osady dennie z różnych głębokości. Próbki umieszczono w sterylnych pojemnikach polipropylenowych. W **Tabeli 1** zamieszczono opisy każdej z próbek. Na **Rysunku 2 i 3** przedstawiono dokładnie miejsca pobrania próbek.



Rysunek 2. Miejsce pobierania próbek- Płuczka „Józef”.



Rysunek 3. Miejsce pobrania osadów dennych- Płuczka „Józef”.

Tabela 1. Opisy pobranych próbek.

Lp.	Symbol próbki	Postać próbki	Miejsce pobrania	Osoba pobierająca	Data i godzina pobrania
1	A	woda	woda powierzchniowa Płuczki Józef	mgr inż. Radosław Porada	15.10.2019 11:48
2	B	woda	woda tuż nad dnem Płuczki Józef	mgr inż. Radosław Porada	15.10.2019 11:51
3	C	osad denny	osad denny Płuczki Józef – warstwa przypowierzchniowa	inż. Monika Trepa	15.10.2019 11:55
4	D	osad denny	osad denny Płuczki Józef – warstwa poniżej warstwy przypowierzchniowej	inż. Monika Trepa	15.10.2019 11:57
5	E	woda	woda podsiąkająca przy pobieraniu osadu	inż. Monika Ciurej	15.10.2019 11:59

3. Przygotowanie próbek do pomiarów

3.1. Próbki wodne

Próbki wodne zakwaszono 2 kroplami stężonego kwasu azotowego, a następnie przesączono przy użyciu sączków firmy Munktell o średnicy 110 mm i gramaturze 84 g/m². Przesącz umieszczono w

50 mL kolbach miarowych. Na **Rysunku 4** pokazano zdjęcie przedstawiające przygotowanie do filtracji.



Rysunek 4. Przygotowanie do filtracji.

3.2. *Próbki osadu dennego*

Próbki osadu dennego umieszczono w suszarce SML 32/250 na dwie doby, aż do odparowania wody. Temperatura utrzymywana w suszarce w tym czasie to 50°C. W dalszej kolejności próbki ucierano w moździerzu agatowym, równocześnie pozbywając się kamieni (**Rysunek 5**).



Rysunek 5. Ucieranie próbek osadu dennego.

Ostatnim etapem przygotowania próbek osadu dennego była dwuetapowa ekstrakcja. Wykorzystano w niej aparaturę oraz odczynniki wymienione poniżej.

3.3. Aparatura

- waga analityczna o dokładności 0.01 g firmy Radwag;
- wytrząsarka Laboratory Shaker type 358S firmy Elpan;
- Wirówka MPW-6 firmy Mechanika Precyzyjna Warszawa o mocy 500W i zakresie prędkości 0 - 5000 obr/min.

3.4. Odczynniki

- 0.11 M kwas octowy;
- 0.5 M chlorowodorek hydroksyminy;
- woda redestylowana.

Na początku odważono 1 g próbki C do kolby stożkowej. Dodano 40 mL 0.11 M kwasu octowego i wytrząsano przez 10 minut. Następnie zawiesinę przeniesiono do naczyń wirówkowych i wirowano przez 5 minut z prędkością 2500 obr/min. W dalszej kolejności zebrano nadsącz (ekstrakt A, gdzie wymywają się pierwiastki związane adsorpcyjnie i z węglanami) do polipropylenowego pojemnika. Do pozostałej próbki dodano 20 mL wody redestylowanej i umieszczono w kolbce stożkowej. Zawartość kolbki wytrząsano przez 2 minuty, a następnie wirowano przez 5 minut. Po usunięciu wody z próbki dodano 40 mL 0.5 M chlorowodoru hydroksyminy i wytrząsano przez 10 minut. Po tym etapie próbkę wirowano przez 5 minut. W dalszej kolejności ponownie zebrano nadsącz (ekstrakt B, gdzie wymywają się pierwiastki związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu) i umieszczono go w polipropylenowym pojemniku. W ten sam sposób postąpiono z próbką D oraz przygotowano ślepą próbę. Na **Rysunku 6** można obserwować proces odważania jednej z próbek.

Tabela 2 przedstawia oznaczenia odpowiednich ekstraktów, którymi posługiwano się w dalszej części pracy.



Rysunek 6. Odważanie próbki C.

Tabela 2. Oznaczenia ekstraktów.

Symbol próbki	Pochodzenie próbki
C I	Ekstrakt A z próbki C
C II	Ekstrakt B z próbki C
D I	Ekstrakt A z próbki D
D II	Ekstrakt B z próbki D
S I	Ekstrakt A z ślepej próby
S II	Ekstrakt B z ślepej próby

4. Analiza ilościowa Pb metodą woltamperometryczną

4.1. Sprzęt i aparatura

Podczas wykonywania pomiarów woltamperometrycznych korzystano z niżej wymienionej aparatury.

Elementy układu pomiarowego:

- statyw elektrodowy typu M164 firmy mtm-anko, Kraków, Polska;
- analizator elektrochemiczny typu M161E firmy mtm-anko, Kraków, Polska;
- szklane naczynko woltamperometryczne z pokrywą teflonową;
- mieszadło magnetyczne;
- przewody doprowadzające gaz obojętny.

Układ trójelektrodowy:

- elektroda pracująca: CGMDE (mikroelektroda rtęciowa o kontrolowanym wzroście kropli);
- elektroda odniesienia: chlorosrebrowa z podwójnym płaszczem elektrolitycznym Ag | AgCl | 3M KCl | 3M KNO₃;
- elektroda pomocnicza: platynowy drut.

Dodatkowo podczas analizy użyte zostały:

- pipety automatyczne;
- waga analityczna model WLC 0.6.X2 firmy Radwag o dokładności 0.001 g;
- szpatułka.

4.2. Odczynniki

W trakcie analizy skorzystano z następujących odczynników:

- woda bidestylowana;
- argon 99.999%;
- 2M roztwór KNO₃ (roztwór uzyskany poprzez rozpuszczenie 20.222g azotanu potasu firmy POCH, o klasie czystości cz.d.a., w wodzie bidestylowanej w kolbie 100 mL);
- roztwór wzorcowy Pb o stężeniu 1000 mg/L, Merck;
- wzorce robocze Pb o stężeniach: 100, 10, 1 mg/L (pozyskane z odpowiedniego rozcieńczenia podstawowego roztworu wzorcowego 1000 mg/L) .

4.3. Parametry oznaczenia

Oznaczanie stężenia ołowiu w próbkach przeprowadzono za pomocą techniki impulsowej woltamperometrii różnicowej z podwójnym próbkowaniem. Woltamogramy zarejestrowano przy zastosowaniu następujących parametrów: potencjał początkowy $E_p = -800$ mV, potencjał końcowy $E_k = -200$ mV, potencjał schodka $E_s = 2$ mV, amplituda impulsu $dE = 40$ mV, czas wyczekiwania $t_w = 10$ ms, czas próbkowania $t_p = 10$ ms. W przypadku próbki A zastosowano inny przedział potencjałów: $E_p = -700$ mV oraz $E_k = -100$ mV.

Poddane analizie próbki zatężano stosując konkretne potencjały zatężania E_{zat} w przedziałach czasowych t . Dane parametry dla każdej próbki, zostały przedstawione w **Tabeli 3**.

Tabela 3. Potencjały zatężania oraz czasy zatężania dla próbek poddanych analizie.

L.p.	Próbka	Potencjał zatężania E_{zat} [mV]	Czas zatężania t [s]
1	A	-700	30
2	B	-800	30
3	CI	-800	1
4	CII	-800	1
5	DI	-800	1
6	DII	-800	1
7	E	-800	30
8	SI	-800	10
9	SII	-800	5

4.4. Przebieg oznaczenia

W naczyniu woltamperometrycznym umieszczono za pomocą pipety automatycznej odpowiednią ilość 2M roztworu KNO_3 oraz wody bidestylowanej w celu otrzymania elektrolitu podstawowego o stężeniu 0.05 M. Następnie naczynie umieszczono na statywie elektrodowym (**Rysunek 7**) i za pomocą przewodów doprowadzających argon odtleniano roztwór przez 3 minuty. Zarejestrowano woltamogramy dla tła, po czym dodano odpowiednią objętość próbki. Próbki A, B, E, SI, SII rozcieńczono 5-krotnie, próbkę CII 10-krotnie, próbki CI, DI oraz DII 500-krotnie. Jako metodę kalibracyjną zastosowano dodatek wzorca. Pomiedzy zmianą badanej próbki układ przepłukano trzykrotnie wodą bidestylowaną.

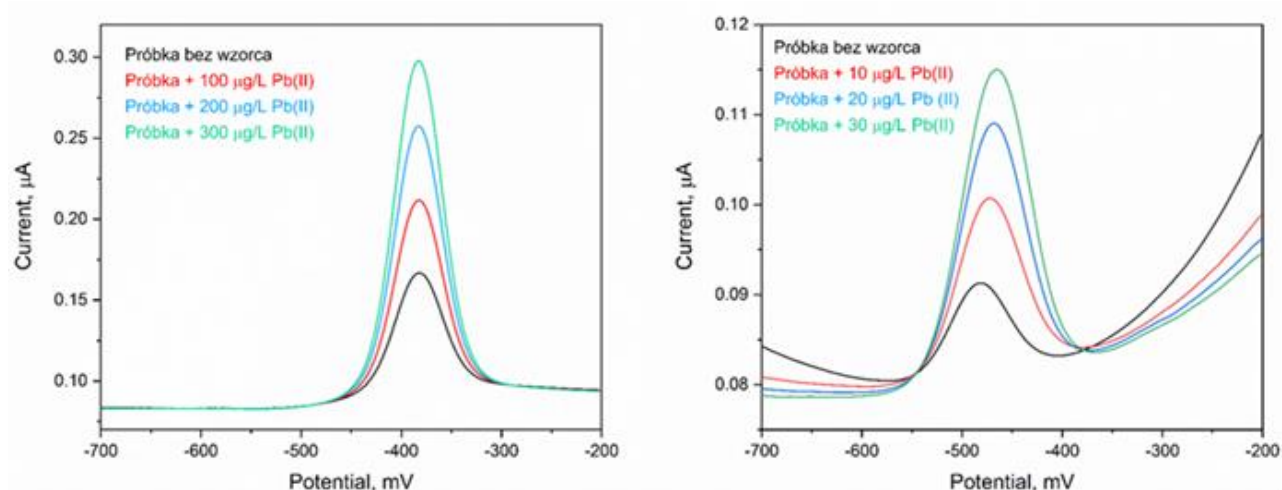
Każdy pomiar został powtórzony trzy razy.



Rysunek 7. Aparatura pomiarowa do woltamperometrii.

4.5. Wyniki pomiarów

Podczas analizy otrzymano woltamogramy dla każdej z próbek. Krzywe otrzymane podczas pomiarów uśredniono, wygładzono oraz odjęto tło używając programu EAQt. Na **Rysunku 8** przedstawiono przykładowe woltamogramy dla próbek pobranych z gleby oraz próbek wodnych. Następnie za pomocą programu EAQt wyznaczono krzywe kalibracyjne dla każdej próbki. Otrzymane krzywe przedstawiały zależność rejestrowanych prądów związanych z zachodzącą reakcją elektrodową od stężenia analitu w naczyniu.



Rysunek 8. Woltamogramy dla próbek: ekstrahowanych z gleby DI (lewa) oraz wodnych E (prawa).

Dokonano odpowiednich przekształceń matematycznych w celu uzyskania stężenia rzeczywistego analitu w próbkach:

- W próbkach wodnych (A,B,E) oraz ślepych próbach ekstrakcji sekwencyjnej (SI, SII) stężenie analitu oraz błąd pomiaru otrzymany z krzywej kalibracji pomnożono o krotność rozcieńczenia ołowiu w naczynku woltamperometrycznym.
- Stężenia analitu w próbkach ekstrahowanych z gleby (CI-DII) obliczono na podstawie wzoru:

$$C_{XY} = \frac{(R \cdot C_{XYprog} - R \cdot C_{SYprog}) \cdot V_{ekstrakt}}{1000 \cdot m_{gleby}} \quad (1)$$

gdzie:

C_{XY} - rzeczywiste stężenie ołowiu w próbce gleby [mg/kg];

R - rozcieńczenie próbki [-];

C_{XYprog} - stężenie ołowiu w naczynku woltamperometrycznym dla próbek [$\mu\text{g/L}$];

C_{SYprog} - stężenie ołowiu w naczynku woltamperometrycznym dla ślepej próby [$\mu\text{g/L}$];

$V_{ekstrakt}$ - objętość użytego ekstraktu (0.04 L);

m_{gleby} - masa gleby odważonej do analizy (0.001 kg).

Stężenia otrzymane w naczyniu oraz w analizowanych próbkach zostały ujęte zbiorczo w **Tabeli 4** oraz **Tabeli 5**.

Tabela 4. Wyniki pomiarów ołowiu w próbkach ciekłych.

Próbka	Stężenie analitu w naczyniu woltamperometrycznym [$\mu\text{g/L}$]	Stężenie analitu w próbce [$\mu\text{g/L}$]
A	5.09 ± 0.28	25.45 ± 1.40
B	20.75 ± 0.36	103.75 ± 1.80
E	16.20 ± 1.50	81.00 ± 7.50
SI	92.00 ± 1.50	460.00 ± 7.50
SII	169.10 ± 7.60	845.50 ± 38.00

Tabela 5. Wyniki pomiarów ołowiu w próbkach ekstrahowanych z gleby.

Próbka	Stężenie analitu w naczyniu woltamperometrycznym [$\mu\text{g/L}$]	Stężenie analitu w próbce [mg/kg]
CI	12.42 ± 0.15	230.00 ± 3.01
CII	1305.00 ± 119.00	488.18 ± 47.62
DI	162.40 ± 5.20	3229.60 ± 104.00
DII	113.00 ± 10.00	2226.18 ± 200.01

5. Analiza ilościowa Zn, Ag, Fe metodą ASA

5.1. Metodyka badań

Pomiary próbek na zawartość Zn, Ag i Fe wykonano na spektrofotometrze absorpcji atomowej firmy Perkin Elmer, model 3110 (produkcji USA). Badania prowadzono techniką płomieniową (FAAS).

Parametry spektralne, przy których oznaczanie były poszczególne pierwiastki przedstawiono w **Tabeli 6**.

Tabela 6. Parametry pracy spektrometru, przy których oznaczano Zn, Fe, Ag metodą ASA.

Pierwiastek	Typ płomienia	Szerokość szczeliny [nm]	Długość fali [nm]
Zn	acetylen-powietrze	0.7	213.9
Ag	acetylen-powietrze	0.7	328.1
Fe	acetylen-powietrze	0.2	248.3

5.2. Granice oznaczalności Zn, Ag i Fe

Wyznaczono granice oznaczalności dla poszczególnych pierwiastków. Dla cynku granica ta wynosi 0.01 mg/L, dla srebra 0.08 mg/L, dla żelaza 0.20 mg/L.

5.3. Materiał analityczny

Przed przystąpieniem do badań dobrano odpowiednie rozcieńczenie próbek.

5.3.1. Oznaczanie Zn w próbkach

Cynk oznaczono w próbce A, B, E, CI, CII, DI, DII, SI, SII. Próbkę E rozcieńczono 2-krotnie, próbkę CI 10-krotnie, próbki CII i DI 50-krotnie, zaś próbkę DII rozcieńczono 200-krotnie. Próbki po rozcieńczeniu dokładnie wymieszano.

5.3.2. Oznaczanie Ag w próbkach

Srebro oznaczono w próbce CII, DII i SII. W próbce A, B, CI, DI, E i SI stężenie srebra było poniżej granicy oznaczalności.

5.3.3. Oznaczanie Fe w próbkach

Żelazo oznaczono w próbce C I, CII, DI, DII. Próbki CII i DII rozcieńczono 50-krotnie i dokładnie wymieszano. W próbce A, B, E, S I i SII stężenie żelaza było poniżej granicy oznaczalności.

5.4. Wyniki pomiarów

5.4.1. Wyniki pomiaru stężenia cynku dla poszczególnych próbek

Wyniki pomiarów stężenia cynku przedstawiono w **Tabeli 7** stężenie ślepej próby SI wynosiło 0.048 ± 0.003 mg/L a SII 0.180 ± 0.001 mg/L. Uzyskane wartości przeliczono uwzględniając wartości otrzymane dla ślepych prób, otrzymując stężenie cynku w poszczególnych próbkach.

Tabela 7. Zestawienie pomiarów oznaczania cynku w poszczególnych próbkach.

Próbka	Stężenie analitu [mg/L]
A	0.056 ± 0.001
B	0.334 ± 0.004
CI	7.432 ± 0.013
CII	31.210 ± 0.037
DI	30.672 ± 0.349
DII	94.510 ± 0.363
E	0.983 ± 0.006

Wyniki stężeń cynku w próbkach są dosyć zróżnicowane. Największe stężenie cynku występuje w próbce CII, DI oraz DII czyli w warstwie gleby powierzchniowej oraz w drugiej warstwie gleby.

5.4.2. Wyniki pomiaru stężenia srebra dla poszczególnych próbek

Wyniki pomiarów stężenia srebra przedstawiono w **Tabeli 8**.

Tabela 8. Zestawienie pomiarów oznaczania srebra w poszczególnych próbkach.

Próbka	Stężenie analitu [mg/L]
CII	0.2113 ± 0.077
DII	0.0892 ± 0.012

Srebro zostało wykryte jedynie w próbkach CII i DII, czyli ekstraktach B z sekwencyjnej ekstrakcji próbek pochodzących z gleby.

5.4.3. Wyniki pomiaru stężenia żelaza dla poszczególnych próbek

Wyniki pomiarów stężenia żelaza przedstawiono w **Tabeli 9**.

Tabela 9. Zestawienie pomiarów oznaczania żelaza w poszczególnych próbkach.

Próbka	Stężenie analitu [mg/L]
CI	2.165 ± 0.026
CII	25.150 ± 0.042
DI	2.250 ± 0.011
DII	34.330 ± 0.353

Wyniki stężeń żelaza w próbce CI i DI są do siebie zbliżone. Są to próbki ekstraktów A z sekwencyjnej ekstrakcji pochodzące z gleby powierzchniowej oraz z drugiej warstwy gleby. Zauważalnie większe stężenie żelaza jest w próbce CII i DII czyli w ekstraktach B z sekwencyjnej ekstrakcji próbek gleby.

6. Dyskusja wyników

Pobrane próbki osadu dennego Płuczki „Józef” można zakwalifikować do grupy gruntów III według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi [18] jako przykład gruntów z terenów lasów oraz terenów zadrzewionych i zakrzewionych. Porównanie otrzymanych wyników z wartościami dopuszczalnymi znajduje się w **Tabeli 10**.

Tabela 10. Zestawienie otrzymanych wyników z wartościami dopuszczalnymi według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi [18].

Oznaczany pierwiastek	Próbka	Wynik oznaczenia [mg/kg]	Wartość dopuszczalna [mg/kg]
Pb	CI	230.00 ± 3.01	500
	CII	488.18 ± 47.62	
	DI	3229.60 ± 104.00	
	DII	2226.18 ± 200.01	
Zn	CI	297.28 ± 0.52	1000
	CII	1248.40 ± 1.48	
	DI	1226.88 ± 13.96	
	DII	3780.40 ± 14.52	

W przypadku zarówno ołowiu i cynku dla ekstraktów CI, DI i DII przekroczone zostały dopuszczalne zawartości tych metali w glebie.

Oceny uzyskanych wyników można także dokonać na podstawie kryteriów geochemicznego i ekotoksykologicznego oceny jakości osadów dennych [19].

Kryterium geochemiczne umożliwia ocenę stopnia zanieczyszczenia osadów dennych w odniesieniu do tła geochemicznego, czyli zawartości pierwiastków występujących w naturalnych lub nieznacznie zanieczyszczonych osadach. W klasyfikacji tej wyróżnia się trzy klasy osadów. Wartości graniczne każdej z nich są odpowiednią wielokrotnością tła geochemicznego i są wyznaczone w oparciu o mobilność danego pierwiastka w środowisku oraz jego toksyczność dla biosfery. I klasa czystości przyjmuje zawartości graniczne stężenia od dwóch do pięciu razy wyższe od tła, klasa II wartości 10-20 razy wyższe, natomiast klasa III 20-100 wyższe. W **Tabeli 11** zestawiono otrzymane wyniki oznaczeń metali z dopuszczalnymi zawartościami wg kryteriów geochemicznych.

W przypadku ołowiu próbkę osadu CI można zaliczyć do trzeciej klasy osadów dennych. Pozostałe próbki mają zbyt duże stężenie tego metalu, dlatego określamy je jako pozaklasowe. Dla cynku próbka CI jest osadem klasy II, CII i DI klasy III, natomiast próbka DII jest osadem pozaklasowym. Rozpatrując zawartość w osadzie dennym srebra można stwierdzić, że próbkę DII można zakwalifikować do klasy II osadów, natomiast próbkę CII do klasy III.

Kryterium ekotoksykologiczne umożliwia ocenę stopnia wpływu zanieczyszczonych osadów na organizmy wodne za pomocą wskaźników numerycznych jakości osadów TEC, PEC i MEC.

Tabela 11. Zestawienie otrzymanych wyników z wartościami dopuszczalnymi według kryteriów geochemicznych [19].

Oznaczany pierwiastek	Próbka	Wynik oznaczenia [mg/kg]	Wartość dopuszczalna [mg/kg]			
			Tłó	Klasa I	Klasa II	Klasa III
Pb	CI	23.00 ± 3.01	10	50	200	500
	CII	488.18 ± 47.62				
	DI	3229.60 ± 104.00				
	DII	2226.18 ± 200.01				
Zn	CI	297.28 ± 0.52	48	200	100	200
	CII	1248.40 ± 1.48				
	DI	1226.88 ± 13.96				
	DII	3780.40 ± 14.52				
Ag	CII	8.45 ± 3.08	0.50	2	5	10
	DII	3.57 ± 0.48				

TEC (Treshold Effect Concentration) to wartość progowa, poniżej której nie przewiduje się szkodliwego oddziaływania na organizmy bentosowe. PEC (Probable Effect Concentration) jest wartością prawdopodobną, mówiącą o stężeniu, przy przekroczeniu którego spodziewane są negatywne oddziaływania na organizmy bentosowe. MEC (Midpoint Effects Concentrations) to średnia wartość pomiędzy stężeniami określonymi wartościami TEC i PEC. W **Tabeli 12** porównano otrzymane wyniki oznaczeń z wartościami dopuszczalnymi przez kryterium ekotoksykologiczne.

Tabela 12. Zestawienie otrzymanych wyników z wartościami dopuszczalnymi według kryteriów ekotoksykologicznych [19].

Oznaczany pierwiastek	Próbka	Wynik oznaczenia [mg/kg]	Wartość dopuszczalna [mg/kg]			
			Poziom I I ≤ TEC	Poziom II TEC < II ≤ MEC	Poziom III MEC < III ≤ PEC	Poziom IV IV > PEC
Pb	CI	230.00 ± 3.01	≤ 36	36-83	83-130	> 130
	CII	488.18 ± 47.62				
	DI	3229.60 ± 104.00				
	DII	2226.18 ± 200.01				
Zn	CI	297.28 ± 0.52	≤ 120	120-290	290-460	> 460
	CII	1248.40 ± 1.48				
	DI	1226.88 ± 13.96				
	DII	3780.40 ± 14.52				
Ag	CII	8.45 ± 3.08	≤ 1.60	1.60 – 1.90	1.90 – 2.20	> 2.20
	DII	3.57 ± 0.48				
Fe	CI	86.60 ± 1.04	≤ 20 000	20 000	30 000	> 40 000
	CII	1006.00 ± 1.68				
	DI	90.00 ± 1.44				
	DII	1373.20 ± 14.12				

Dla ołowiu wszystkie próbki należą do poziomu IV. W przypadku cynku jedynie próbka CI zalicza się do poziomu III, natomiast pozostałe do poziomu IV. Do ostatniej grupy osadów należą też próbki CII i DII biorąc pod uwagę stężenie w nich srebra. Badania pod kątem zawartości żelaza wskazały natomiast, że wszystkie próbki należą do klasy I.

Oznaczone zawartości ołowiu w próbkach wodnych zestawiono z maksymalnym dopuszczalnym stężeniem tego związku w wodach powierzchniowych śródlądowych zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych [20] (Tabela 13).

Tabela 13. Zestawienie otrzymanych wyników z wartościami dopuszczalnymi według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych [20].

Oznaczany pierwiastek	Próbka	Wynik oznaczenia [µg/L]	Wartość dopuszczalna [µg/L]
Pb	A	25.45 ± 1.40	14
	B	103.75 ± 1.80	
	E	81.00 ± 7.50	
Zn	A	56.00 ± 1.00	1000
	B	334.00 ± 4.00	
	E	983.00 ± 6.00	

W przypadku wszystkich próbek wodnych, niezależnie od głębokości, z której zostały pobrane, została przekroczona dopuszczalna zawartość ołowiu. W próbce B, czyli wodzie pobranej tuż nad dna zbiornika stężenie jest przekroczone nawet około 7-krotnie. Natomiast w przypadku cynku oznaczone zawartości tego metalu są mniejsze od granicznej dopuszczalnej zawartości w wodach powierzchniowych.

7. Podsumowanie

Za pomocą metody woltamperometrycznej oraz atomowej spektroskopii absorpcyjnej przeprowadzono oznaczenie stężenia ołowiu, cynku, żelaza oraz srebra w próbkach środowiskowych w postaci osadów dennych oraz wody pochodzących z Płuczki „Józef” znajdującej się na terenie Nadleśnictwa Olkusz. Historia wydobycia na tych terenach ołowiu i cynku przyczyniła się do wykrycia w próbkach tych metali. W większości próbek została przekroczona graniczna zawartość ołowiu. W przypadku cynku jego zawartości zawierają się w normie dla próbek wodnych, jednak dla próbek gleby jego zawartość została przekroczona kilkukrotnie. Przekroczenie dopuszczalnych stężeń tych metali może mieć negatywny wpływ na środowisko naturalne, na co wskazuje między innymi kryterium ekotoksykologiczne oceny jakości osadów dennych. Z przeprowadzonych badań wynika także, że w osadach dennych badanej płuczki zwiększona jest zawartość srebra w porównaniu z tłem geochemicznym według kryterium geochemicznego, co również może być niebezpieczne dla środowiska. Badania stężenia żelaza nie wykazały przekroczenia dopuszczalnych stężeń tego metalu w osadach dennych.

Literatura

- [1] B. Włodarz, Zabytkowa kopalnia górnictwa kruszcowego w Olkuszu – perspektywy uruchomienia, *Górnictwo i Geoinżynieria*, rok 30, zeszyt 4, 2006
- [2] https://pl.wikipedia.org/wiki/Kopalnia_rudy_żelaza_i_cementownia_„Klucze”, data odwiedzenia 29.10.2019
- [3] <https://opencaching.pl/viewcache.php?cacheid=21931>, „Płuczka Józef”, data odwiedzenia 29.10.2019
- [4] T. Witecki, „Płuczka „Józef” – Ślady górnictwa XIX-XX w. w rejonie Olkusza-Pomorzany”, <https://www.traseo.pl/trasa/pluczka-jozef-slady-gornictwa-xix-xx-w-w-rejonie-olkusza-pomorzany>, data odwiedzenia: 10.12.2019
- [5] „Kopalnia Pomorzany”, https://pl.wikipedia.org/wiki/Kopalnia_Pomorzany, data odwiedzenia: 10.12.2019
- [6] M. Kamyczek, Niezbędne w okresie wzrostu i rozwoju świń, *Farmer* 2014 nr 1, s.111-114
- [7] K. Lutnicki, P. Sobiech, Ł. Kurek, J. Marczuk, Choroby metaboliczne i niedobory mineralne u krów mlecznych, Elamed, Katowice 2017
- [8] Rozprawa doktorska mgr. Macieja Marcina Durkalca pt.: „Zawartość kadmu, ołowiu oraz rtęci w tkankach zwierząt łownych jako wskaźnik zanieczyszczeń środowiskowych i ważny element w strategii bezpieczeństwa żywnościowego”
- [9] A. Ociepa-Kubicka, E. Ociepa, Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2012
- [10] A. M. Świdwińska-Gajewska, S. Czerczak, Nanosrebro – szkodliwe skutki działania biologicznego, *Medycyna Pracy* 70 lat, 2014
- [11] <https://zdrowe4lapy.pl/zdrowie/srebrokoloidalne/>, data odwiedzenia: 31.10.2019
- [12] A. Rekiel, Żelazo – pierwiastek ważny dla prosiąt, www.farmer.pl, 15.02.2014
- [13] Stowarzyszenie Wędkarskie „Pomorzany”, Krajowy Rejestr Sądowy, <https://rejestr.io/krs/534168/stowarzyszenie-wedkarskie-pomorzany>, data odwiedzenia: 10.12.2019
- [14] Strażnicy Czasu, „Olkusz – pozostałości po Płuczce „Józef””, <http://www.straznicyzasu.pl/viewtopic.php?t=1582>, data odwiedzenia: 10.12.2019
- [15] W.W. Kubiak, R. Piech, Wstęp do polarografii i voltamperometrii
- [16] http://www2.chemia.uj.edu.pl/~miskowie/Oznaczenie_metalu_ciezkich_w_glebie_metoda_atomowej_spektrometrii_absorpcyjnej.pdf [dostęp dn.28.10.2019]
- [17] A. Krakowska, W. Reczyński, J. Kudyba, Analiza ilościowa Mg, Zn i Cu metodą ASA w próbkach osocza krwi – optymalizacja parametrów oznaczania, AGH w Krakowie
- [18] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi
- [19] Monitoring osadów dennych rzek i jezior w latach 2016-2017 http://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/pms/monitoring_wod/Raport_z_badan_i_ocena_za_2016.pdf
- [20] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych