

# KORELACJE MIĘDZY ZAWARTOŚCIĄ OŁOWIU, KADMU I NIKLU Z WARTOŚCIAMI pH W WODACH I OSADZIE DENNYM RZEKI LUBRZANKI

Elżbieta Bezak-Mazur, Anna Rabajczyk

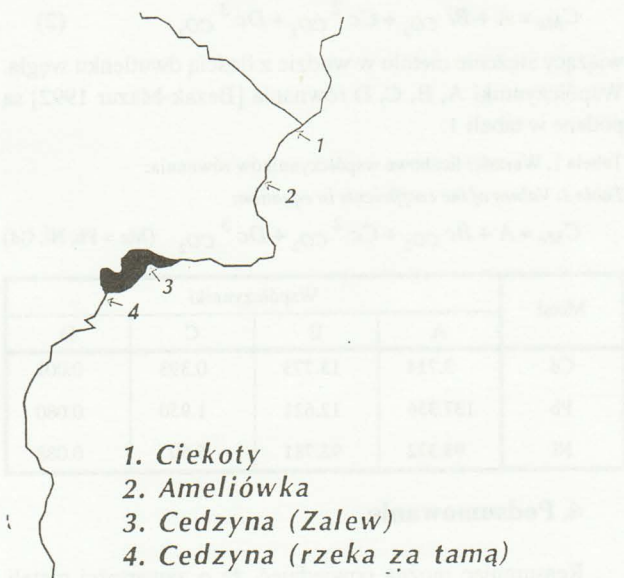
Bezak-Mazur E., Rabajczyk A., 1994: *Korelacje między zawartością ołowiu, kadmu i niklu z wartościami pH w wodach i osadzie dennym rzeki Lubrzanki. (Correlation between the concentration of Pb, Cd and Ni and the pH values in water and in sediment of the Lubrzanka river)*. Monitoring Środowiska Regionu Świętokrzyskiego, Nr 2, s. 25-27, Kieleckie Towarzystwo Naukowe. Kielce.

**Zarys treści:** Na podstawie dwuletnich badań wód rzeki Lubrzanki stwierdzono zależności od pH stężenia metali takich jak ołów, kadm i nikiel. Po alkalizacji zmniejsza się zawartość jonów metali w wodzie, a wzrasta w osadzie. Stężenie metali powiązано z obecnością wolnego dwutlenku węgla równania typu  $C_{Me} = A + BC_{CO_2} + C_{CCO_2} + DC_{CO_3}$ .

Elżbieta Bezak-Mazur, Anna Rabajczyk, Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, ul. Orkana 42/50, 25-548 Kielce

## 1. Wprowadzenie

W Pracowni Analiz Zanieczyszczeń Środowiska Instytutu Chemii w latach 1991-1992 przeprowadzono systematyczne badania zanieczyszczeń wód rzeki Lubrzanki. Lubrzanka jest niewielką rzeczką, biorącą swój początek w Dolinie Wilkowskiej, przepływającą zalew w Cedzynie i w okolicach Marzysza, po połączeniu z Belnianką, wpływającą do Czarnej Nidy. W rejonie Sukowa-Marzysza planowane są ujęcia wody dla miasta Kielce. Stąd badania dodatkowe, informujące o jakości wód w tym rejonie, są bardzo istotne. W naszych badaniach ograniczyliśmy się do analizowania zanieczyszczeń wód Lubrzanki metalami toksycznymi: ołowiem, kadmem oraz zaliczanym do submikroelementów nikiem. Ponieważ materiały literaturowe [Malm i wsp. 1988, Nicolaidou, Nott 1989] oraz wcześniejsze badania dotyczące Silnicy [Bezak-Mazur 1992] donosiły o wzajemnym powiązaniu stężenia metali w wodzie i pH, podjęliśmy ten temat w odniesieniu do Lubrzanki, poszerzając go o wpływ zawartości dwutlenku węgla.



Rys. 1. Punkty pomiarowe na rzece Lubrzance.  
Fig. 1. Points taking the samples on Lubrzanka river.

## 2. Część doświadczalna

Analizowano, w odstępach comiesięcznych, wody Lubrzanki w czterech punktach pomiarowych zaznaczonych na mapce (rys. 1). Oznaczenia wykonywano zgodnie z Polskimi Normami, a w szczególności:

Kadm – PN-81/C-04570/01

Ołów – PN-81/C-04570/01

Nikiel – PN-81/C-04570/04

pH – PN-74/C-04540/01

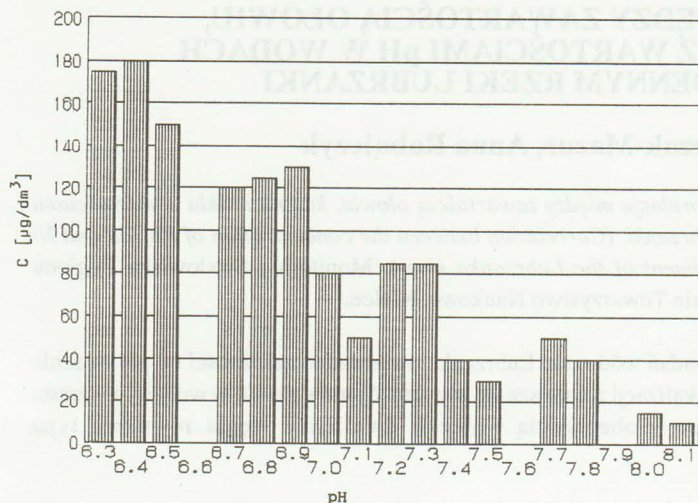
wolny dwutlenek węgla – PN-74/C-04540/01

Analizy metali w próbkach osadu metodą AAS prowadzono po uprzedniej mineralizacji osadu, polegającej na stopieniu próbki z pastylkami wodorotlenku sodowego i rozpuszczeniu otrzymanego stopu w kwasie siarkowym [Pinta 1977].

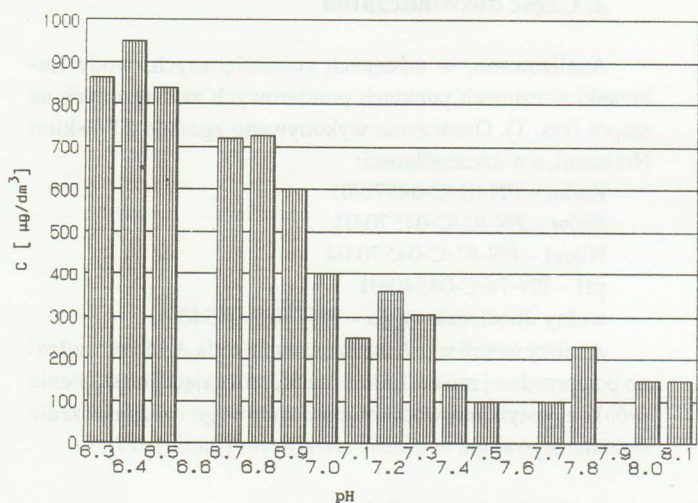
## 3. Dyskusja wyników

Dwuletnie analizy wód Lubrzanki pozwalają na stwierdzenie wyraźnej zależności między zawartością analizowanych w wodzie metali a jej pH. Na rys. 2-4 wyraźnie widać zmniejszenie stężenia jonów metali w wodzie w miarę przechodzenia w obszar alkalicznych wartości pH. Jak wynika z prac Mantei i wsp. [1989] i autorki [1992], zmniejszenie się wartości jonów metali w wodzie nie świadczy o obniżeniu stopnia zanieczyszczenia wody, a tylko o zmianie warunków adsorpcji jonów metali w osadzie dennym. Zmiany pH są skorelowane ze zmianami adsorpcji metali. Osad dennym po przekroczeniu pH=7,7, wyraźnie zatrzymuje ołów (rys. 6), a po uzyskaniu wartości pH=7,2 wzrasta silnie adsorpcja kadmu (rys. 5). Przy podobnym pH (pH=7,1) obserwuje się wzrost stężenia niklu w osadzie (rys. 7). Zatrzymywanie jonów metali w osadzie nie jest procesem nieodwracalnym. Metale te, zwłaszcza bardzo ruchliwy jon kadmu [Christensen 1989], readsorbują ponownie do wody lub wraz z nią dostają się do organizmów roślinnych. Zdaniem Alegrii i wsp. [1991], readsorbowany z gleby i osadów rzecznych kadm i nikiel są głównym źródłem skażeń roślinnymi tymi metalami.

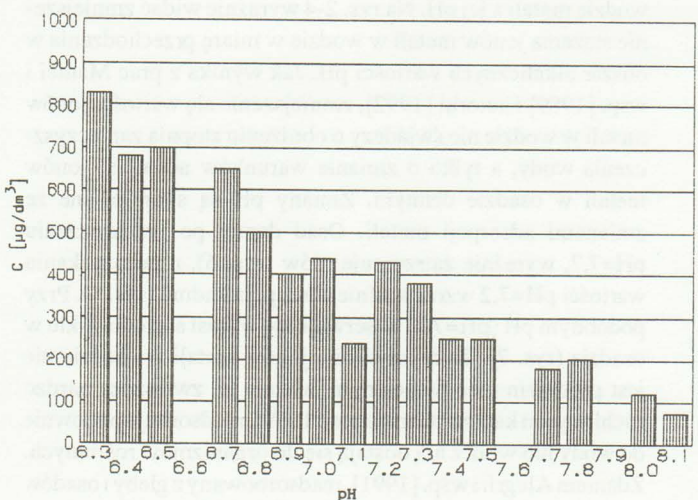
Nie bez znaczenia na zawartość metali w wodzie pozostaje równowaga węglany-wodorowęglany. Przyjmuje się [Dojlido



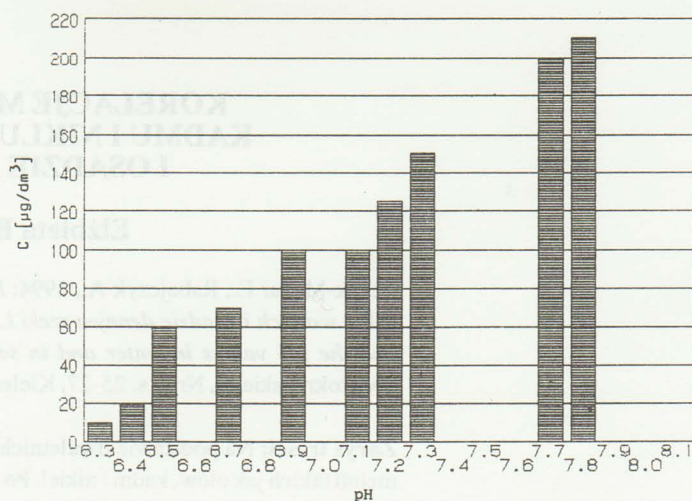
Rys. 2. Stężenie Cd w wodzie w funkcji pH.  
Fig. 2. Dependence between pH and the concentration of Cd in water.



Rys. 3. Stężenie Pb w wodzie w funkcji pH.  
Fig. 3. Dependence between pH and the concentration of Pb in water.

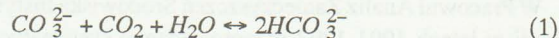


Rys. 4. Stężenie Ni w wodzie w funkcji pH.  
Fig. 4. Dependence between pH and the concentration of Ni in water.



Rys. 5. Stężenie Cd w osadzie w funkcji pH.  
Fig. 5. Dependence between pH and the concentration of Cd in sediment.

1987], że przy wartościach pH niższych niż 4,5 dominuje w wodzie wolny dwutlenek węgla, w przedziale pH=4,5-8,4 przeważa jon  $\text{HCO}_3^-$ , a powyżej pH=8,4 główną formą występowania dwutlenku węgla jest jon  $\text{CO}_3^{2-}$ . W przedziale pH zaobserwowanym dla wód Lubrzanki (pH=6,5-8,5) w wodzie obecne są węglany i wodorowęglany, między którymi ustala się relacja:



Położenie równowagi powyższej reakcji zależy od pH: jego podwyższenie (alkalizacja środowiska) przesuwa równowagę w kierunku węglanów, zaś obniżenie (zakwaszenie środowiska) zwiększa ilość wodorowęglanów. Oba rodzaje anionów tworzą z badanymi metalami sole o zróżnicowanej rozpuszczalności. Węglany metali ciężkich są trudno rozpuszczalne ( $pL_{\text{CdCO}_3} = 13,6$ ;  $pL_{\text{PbCO}_3} = 13,1$ ;  $pL_{\text{NiCO}_3} = 6,9$ ), zaś wodorowęglany są dobrze rozpuszczalne. Tak więc alkalizacja środowiska sprzyja wytrącaniu do osadu węglanów, a zakwaszenie – występowaniu metali w formie wodorowęglanów i wzrostowi ich stężenia w wodzie. Oba te procesy są zależne od ilości dwutlenku węgla w reakcji [Alegria i wsp. 1991], a to zależy od pH (rys. 8).

Matematycznym wyrazem omawianych zależności jest wielomian:

$$C_{\text{Me}} = A + Bc_{\text{CO}_2} + Cc_{\text{CO}_2}^2 + Dc_{\text{CO}_2}^3 \quad (2)$$

wiążący stężenie metalu w wodzie z ilością dwutlenku węgla. Współczynniki A, B, C, D równania [Bezák-Mazur 1992] są podane w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości liczbowe współczynników równania:

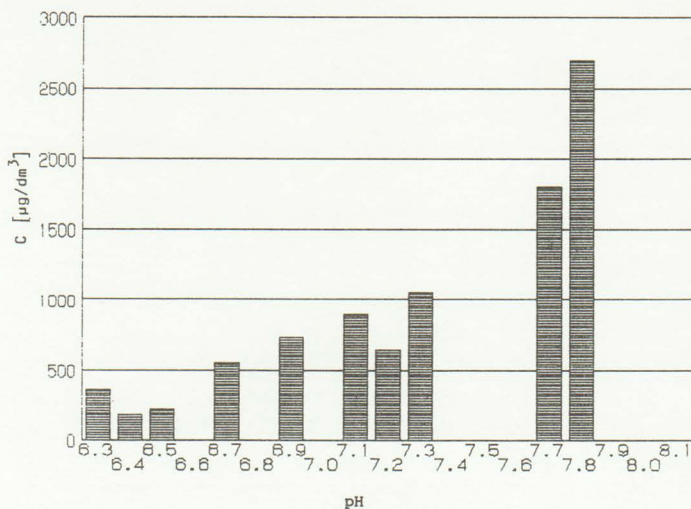
Table 1. Values of the coefficients in equation:

$$C_{\text{Me}} = A + Bc_{\text{CO}_2} + Cc_{\text{CO}_2}^2 + Dc_{\text{CO}_2}^3 \quad (\text{Me} = \text{Pb, Ni, Cd})$$

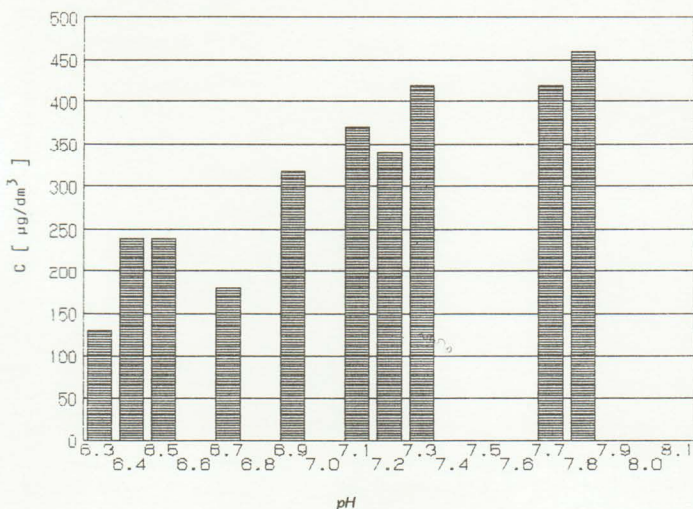
Metal	Współczynniki			
	A	B	C	D
Cd	3.714	13.773	0.393	0.001
Pb	137.356	12.621	1.950	0.080
Ni	93.372	92.781	5.50	0.088

#### 4. Podsumowanie

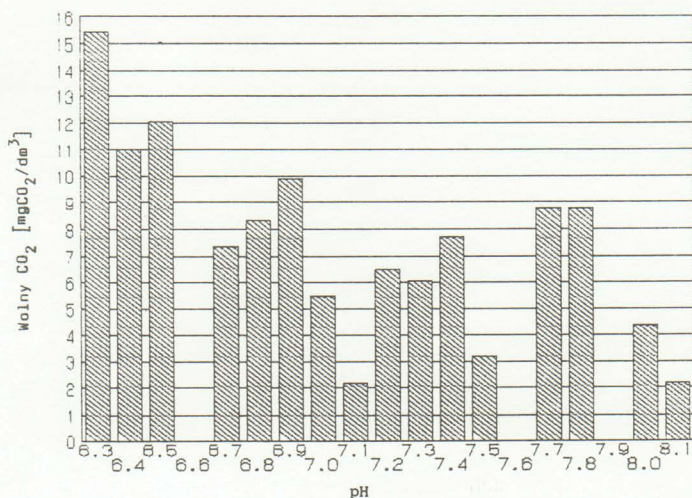
Reasumując można powiedzieć, że o zawartości metali ciężkich w wodach Lubrzanki decydują nie tylko ilości wprowadzone ale także wartości pH i stężenie dwutlenku węgla.



Rys. 6. Stężenie Pb w osadzie w funkcji pH.  
Fig. 6. Dependence between pH and the concentration of Pb in sediment.



Rys. 7. Stężenie Ni w osadzie w funkcji pH.  
Fig. 7. Dependence between pH and the concentration of Ni in sediment.



Rys. 8. Zależność stężenia wolnego CO<sub>2</sub> od pH wody.  
Fig. 8. Dependence between free CO<sub>2</sub> concentration and pH in water.

Jednocześnie wydaje się, że dalszym krokiem badań powinno być wyznaczenie specjacji metali, co pozwoli przewidywać ich toksyczność, bioakumulację i migrację

## 5. Literatura

- Alegria A., Barbera R., Boluda R., Errecalde F., Farne R., Lagarda M.J., 1991: *Environmental cadmium, lead and nickel contamination: possible relationship between soil and vegetable content*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry. 339: 654-657.
- Bezak-Mazur E., 1992: *Problemy zanieczyszczenia i ochrony wód powierzchniowych – dziś i jutro*. Materiały Konferencyjne, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Poznań, 9-13.
- Christensen T.H., 1989: *Cadmium soil sorption at low concentrations*. Water, Air and Soil Pollution 44: 71-82.
- Dojlido J., 1987: *Chemia Wody*, Arkady, Warszawa: 63.
- Malm O., Pfeifer W.C., Fiszman M., Azcue I.M., 1988: *Transport and Availability of heavy metals in the Paraiba do Sul-Guandu river system*. The Science of the Total Environment. 75: 201-209.
- Mantei E.J., Coonrod D.D., 1989: *Heavy metal content in the stream sediments adjacent to a sanitary landfill*. Environmental Geology Water Science 13/1: 51-58.
- Nicolaidou A., Nott J.A., 1989: *Heavy metal pollution induced by a ferro-nickel smelting plant in Greece*. The Science of the Total Environment. 84: 113-117.
- Pinta M., 1977: *Absorpcyjna spektrometria atomowa, zastosowania w analizie chemicznej*. PWN, Warszawa, 395.

## CORRELATION BETWEEN THE CONCENTRATION OF PB, CD AND NI AND THE PH VALUES IN WATER AND IN SEDIMENT OF THE LUBRZANKA RIVER

### Summary

Two years study showed that the concentration of metals in Lubrzanka river is function of pH. Increase of alcalization causes the concentration of these metals decreases but their concentration in sediment increases. The concentration of metals in water is also function of free carbon dioxide.