

RAPORT NR 2007/AP

**ZASTOSOWANIE METODY PIXE DO BADAŃ PROCESÓW
AKUMULACJI I PRZEMIAN ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH
W OSADACH ZBIORNIKA DOBCZYCKIEGO**

W.M. Kwiatek, B. Kubica, E.M. Dutkiewicz, M. Bartyzel, J. Gołaś¹, R. Hajduk,
T. Pieprzyca, W. Reczyński¹, C. Samecki, M. Stobiński, Z. Szklarz, J. Wiltowska-Zuber

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk

Kraków, 2007

Streszczenie

Badania fizykochemiczne mechanizmów akumulacji i procesów przemian toksycznych składników nieorganicznych, organicznych oraz radionuklidów w osadach Dobczyckiego Zbiornika wody pitnej dla miasta Krakowa pozwalają na znaczne poszerzenie możliwości oceny jakości wody w Zbiorniku, ustalenie przyczyn ewentualnych zagrożeń dla środowiska i opracowanie prognoz długoterminowych dotyczących stanu Zbiornika jako ekosystemu.

W tym celu zastosowano metodę protonowej fluorescencji rentgenowskiej – PIXE (Proton Incuded X-ray Emission) pozwalającą na wielopierwiastkową analizę składu. Materiałem badawczym były próbki osadów dennych pobranych z basenu myślenickiego, dobczyckiego i okolic zapory. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono występowanie tendencji wzrostu stężenia Al, K, V, Ti, Mn, Fe, Co, Cu i Zn natomiast dla Cl, Ca, Cr, Se i Pb. Występowanie tendencji spadku stężenia wraz z pierwotnym nurtem rzeki Raby. Istotne zmiany stężeń zaobserwowano również dla osadów położonych w poprzek nurtu.

Abstract

Artificial Dobczyce Lake is a major source of drink water for the town of Krakow. Physicochemical investigations of accumulation and transformation processes concerning organic and inorganic toxic compounds as well as those containing radioactive nuclides found in Dobczyce Lake deposits provide additional important means of assessing drink water quality, indicate possible environmental hazards and facilitate predictions regarding the ecosystem of the Lake.

Proton Induced X-ray Emission (PIXE), as one of such multielemental analytical methods, was used in this paper. Samples of bottom deposits were taken from three regions of the Dobczyce Lake: Myślenice Basin, Dobczyce Basin and from the area of dam. We observed that the concentration of Al, K, V, Ti, Mn, Fe, Co, Cu and Zn incased downstream the primeval Raba River. The opposite was found for Cl, Ca, Cr, Se, and Pb. Concentration of elements also proved to change across the River stream to a significant degree.

Wstęp

Osady naturalne są miejscem akumulacji różnych pierwiastków, w tym także potencjalnie toksycznych dla środowiska naturalnego oraz zwierząt i ludzi metali ciężkich w ilościach nawet o kilka rzędów wielkości wyższych niż w fazie wodnej [1]. W pewnych jednak warunkach mogą także stanowić źródło tych składników, wtórnie zanieczyszczając środowisko wodne. Może to mieć miejsce w przypadku zdarzeń o charakterze katastrofalnym (np. powodzie) lub podczas drastycznych zmian hydrogeologicznych (punktowe czy występujące na większym obszarze zmiany warunków fizyko-chemicznych).

Naturalne geo-chemiczne, biologiczne, fizyczne i chemiczne procesy (adsorpcja i desorpcja, wytrącanie i rozpuszczanie, wymiana jonowa, aktywność biologiczna itd.) powodują, że skład i specjacja metali obecnych w osadzie ulega ciągłym zmianom. Wpływa to nie tylko na ich stężenie ale także toksyczność (dotyczy to np. arsenu, rtęci czy chromu) [2,3,4]. Mało poznana jest kinetyka tych procesów i ich mechanizmy w warunkach naturalnych. Osady denne zawierają w swoim składzie substancje mineralne (dominują minerały kwarcu, niewielkie ilości miki, pojedynczo skalenie (feldspars) oraz minerały ilaste (clay minerals - smectite, vermiculite, illite rzadziej kaolinite) wykazujące charakter zeolityczny. Węglan wapnia występuje w bardzo niewielkich ilościach. Obserwowane są również związki organiczne charakteryzujące się silnymi właściwościami sorpcyjnymi. Związki te spełniają one w ekosystemach wodnych ważną rolę w procesach samooczyszczania wód. Dzięki właściwościom sorpcyjnym stężenia szkodliwych substancji w wodach są tak niskie [5-9].

Wśród składników materii formującej warstwy osadów dennych znajdują się organizmy martwe (fitoplanktonu, glonów, okrzemków) oraz produkty przemiany materii. Na drodze biochemicznej są także wytwarzane związki mineralne np. węglan wapnia, węglan żelaza, wodorotlenki żelaza, fosforany (np. wiwianit). Główne źródła zagrożenia jakości wody w Zbiorniku to:

- nieoczyszczone ścieki sanitarne,
- zanieczyszczenia powierzchniowe związane z uprawami rolniczymi,
- zanieczyszczenia z gospodarstw wiejskich,
- erozja gleby będąca rezultatem wycinki lasów,
- wycieki z miejskich wysypisk śmieci,
- spływy powierzchniowe z terenów mieszkalnych i dróg (droga Kraków- Zakopane),
- wycieki występujące podczas transportu i magazynowania środków chemicznych.

Dlatego też, w celu oceny stanu wody w Zbiorniku oraz wpływu zanieczyszczenia środowiska podjęto wysiłek opracowania projektu badawczego, którego głównymi celami są:

- Badanie mechanizmów akumulacji toksycznych składników w osadach dennych Zbiornika, zależności właściwości sorpcyjnych od czynników fizycznych i chemicznych – wykorzystując badania laboratoryjne osadów rzeczywistych oraz w układach modelowych (osady syntetyczne), zastosowanie metod analizy specjacyjnej, metod fizyki jądrowej i promieniowania synchrotronowego,
- Badanie desorpcji związków chemicznych z osadów (metodami jak wyżej) przy uwzględnieniu sezonowych zmian składu wód zlewni oraz warunków glebowych podłoża i okolic Zbiornika,
- Opracowanie metodologii wykorzystania technik teledetekcji w monitoringu środowiskowym zbiornika wodnego,
- Określenie poziomu stężeń oraz mechanizmów sorpcji i desorpcji pierwiastków radioaktywnych w osadach dennych Zbiornika,
- Identyfikacja, oznaczenie poziomu stężeń oraz mechanizmów sorpcji i desorpcji związków powierzchniowo aktywnych (surfaktantów) w osadach dennych, materii zawieszanej i w wodzie Zbiornika.

Osiągnięcie powyższych celów jest możliwe dzięki zastosowaniu do badań różnorodnych technik analitycznych wzajemnie się uzupełniających. Do takich technik zaliczyć można tradycyjnie stosowaną w analizach składu wielopierwiastkowego metodę PIXE (Proton Induced X-ray Emission) od wielu lat rozwijaną w IFJ PAN. Dzięki zastosowaniu tej metody możliwa była ocena składu pierwiastkowego wybranych metali zakumulowanych w osadach dennych zbiornika.

Metoda badawcza – PIXE (Proton Induced X-ray Emission)

Metoda PIXE polega na pomiarze energii i natężenia charakterystycznego promieniowania X atomów pierwiastków wzbudzanych cząstkami naładowanymi (głównie protonami). Wykorzystując tę metodę można analizować skład pierwiastkowy próbek w stanie stałym i ciekłym a preparatyka tarcz pomiarowych nie wymaga wstępnej obróbki chemicznej.

Jest ona jedną z niewielu metod analiz spektralnych pozwalającą na wykonanie wielopierwiastkowej analizy w krótkim czasie i z niskim progiem wykrywalności dla całego

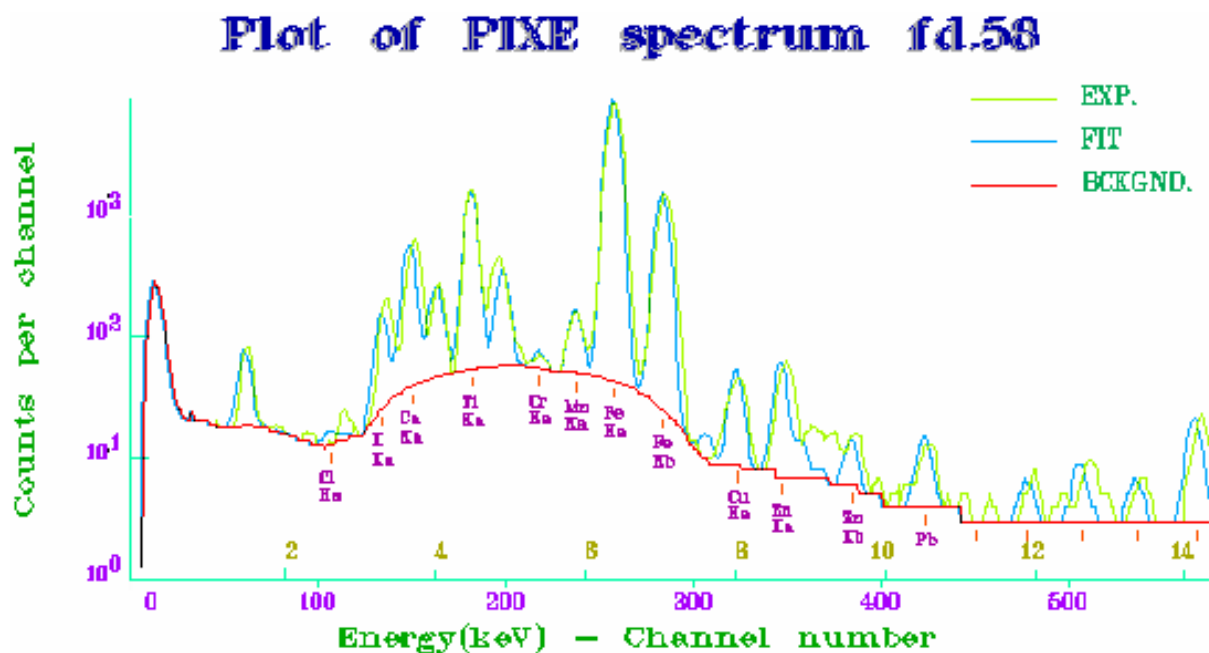
prawie spektrum oznaczonych pierwiastków. Metoda ta ma też wiele innych zalet szeroko dyskutowanych w literaturze naukowej. Do jej głównych zalet należy:

- niedestrukcyjna analiza,
- znikomo mała ilość materiału badawczego potrzebnego do wykonania analiz, oraz
- krótki czas pomiaru.

Ponadto, możliwość zogniskowania wiązki do średnicy rozmiarów rzędu mikrometrów pozwala na wykonanie analizy dwuwymiarowego rozkładu stężeń pierwiastków śladowych występujących w próbce.

Metoda PIXE stosowana jest w IFJ PAN od ponad dwudziestu pięciu lat. Obecnie wykorzystuje się wiązkę protonów przyspieszanych w akceleratorze liniowym typu Van de Graaff'a do energii 2,4 MeV. Po przejściu przez układ magnesów odchylających, wiązka trafia poprzez układ szczelin do komory pomiarowej w której zamontowany jest detektor pierścieniowy rejestrujący cząstki rozproszone wstecznie na folii aluminiowej oddzielającej jonowód od komory pomiarowej. Pomiar widma cząstek rozproszonych wstecz pozwala na dokonanie normalizacji widm pomiarowych. W komorze zainstalowany jest 17-sto pozycyjny układ utrzymujący tarcze pomiarowe. [10].

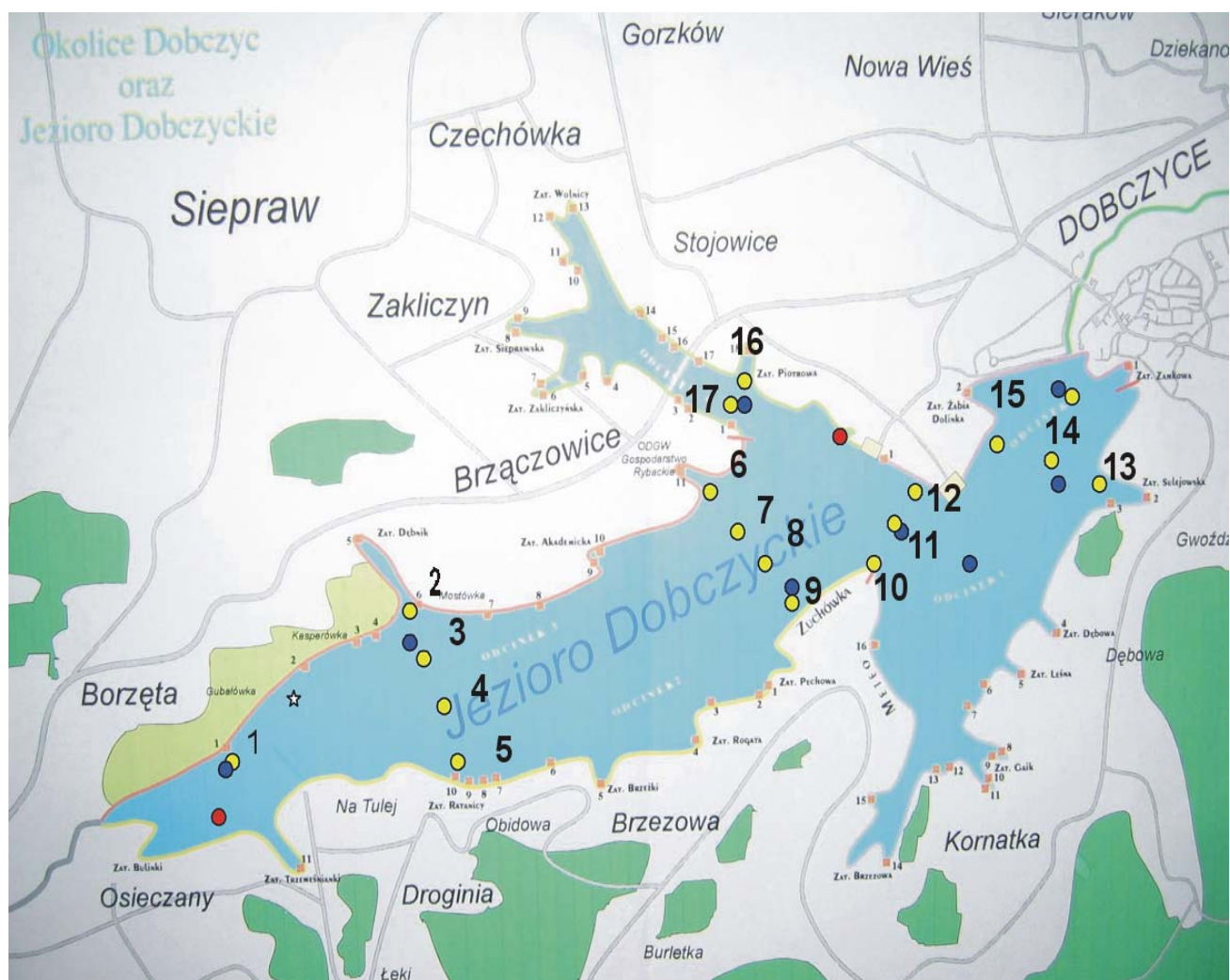
Widma charakterystycznego promieniowania X rejestrowane są za pomocą detektora krzemowego dryfowanego litem - Si(Li) o zdolności rozdzielczej 180 eV dla promieniowania X o energii 5,9 keV. Średni czas akwizycji danych dla pojedynczego widma wynosił 900 s. Widma zbierane są przez system Spectrum Master 919 i analizowane komercyjnie dostępnym programem GUPIX. Przykładowe widmo badanego osadu dennego przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Przykładowe widmo PIXE badanych osadów dennych.

Material badawczy

Material badawczy stanowiły próbki osadów pobranych z dna Zbiornika wzdłuż nurtu rzeki Raby w basenie myślenickim i dobczyckim oraz prostopadle do osi Zbiornika w czterech przekrojach, w poprzek nurtu rzeki Raby. Dodatkowo dwie próbki pobrano z dna basenu zakliczyńskiego. Próbkę pobierano czerpakiem Ekmana łącznie w 17 miejscach z wierzchniej warstwy osadów dennych na głębokości 10 cm - 15 cm pod powierzchnią osadów. Położenie każdego punktu pomiarowego było dokładnie określone poprzez system nawigacji satelitarnej GPS. Używano do tego celu odbiornika marki Garmin GPSMAP 76CSx. Rys. 2 przedstawia miejsca poboru materiału badawczego. Doboru punktów poboru próbek dokonano zgodnie z kryteriami hydrologicznymi.



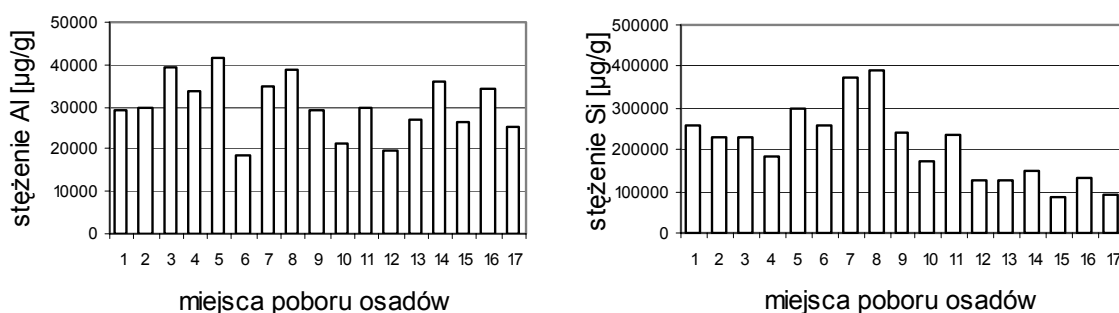
Rys. 2. Mapa przedstawiająca miejsca poboru osadów.

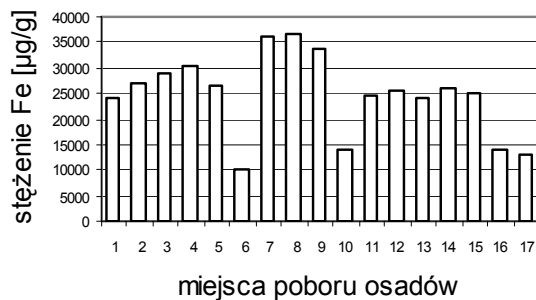
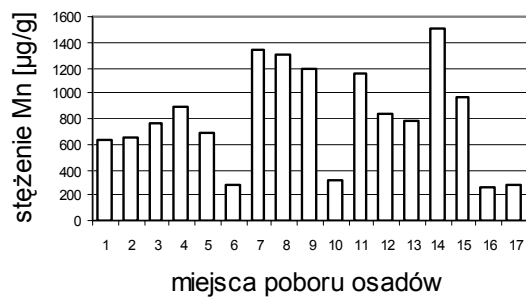
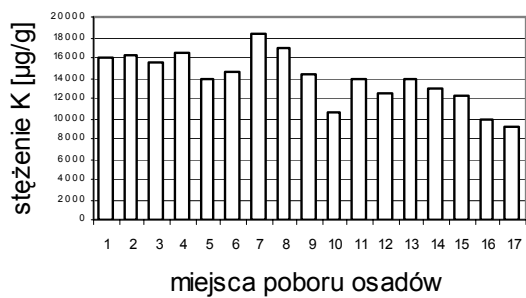
Preparatyka tarcz pomiarowych

Próbki osadów bezpośrednio po pobraniu zostały przeniesione do pojemników polietylenowych, a następnie zostały poddane procedurze suszenia. Początkowo, suszenie odbywało się na wolnym powietrzu przez okres 36 godzin, po czym próbki poddano kolejnemu etapowi suszenia, tym razem w suszarce w temperaturze 105 st. C przez okres 12 godzin. Następnie materiał był rozdrabniany i przesiewany przez sita o wielkości 2 mm x 2 mm w celu usunięcia materii organicznej. Po wysuszeniu materiał uległ zmieleniu w kulkowym młynku agatowym w celu ujednorodnienia próbki. Ze względów technologicznych do pomiarów pobierano z próbki wyjściowej materiał o granulacji poniżej 0,8 mm. Z tak przygotowanej próbki odmierzano naważki 150 mg i formowano tarcze pomiarowe w pastylkarce pod ciśnieniem 15 MPa. Tarcze pomiarowe o średnicy 10 mm i grubości 1 mm nanoszono na aluminiowe ramki pomiarowe i mocowano na folii typu Scotch, które umieszczano w komorze pomiarowej i naświetlano wiązką protonów.

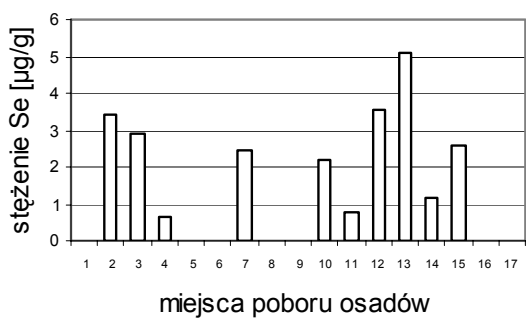
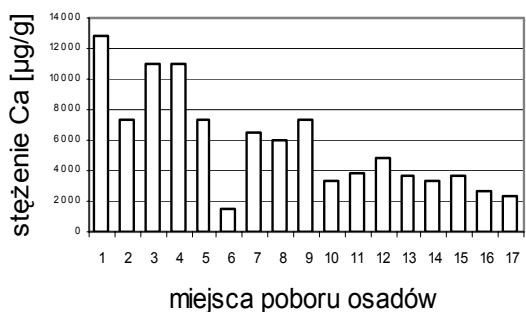
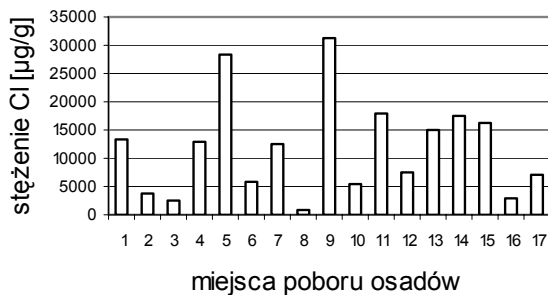
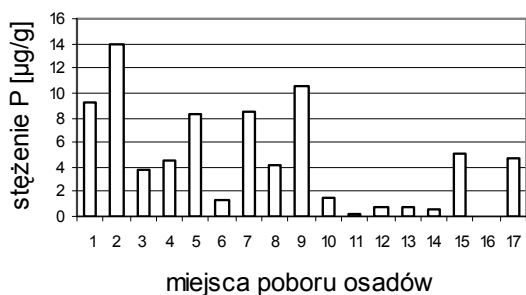
Wyniki

Analiza składu pierwiastkowego wykonana była w dla wszystkich tarcz pomiarowych w jednakowych warunkach eksperymentalnych z czasem akwizycji 15 min. przy zastosowaniu techniki standardu zewnętrznego, którym był materiał referencyjny IAEA – Lake Sediment. Widma normalizowane były do liczby wstecznie rozproszonych protonów. Na podstawie otrzymanych widm oznaczono stężenia następujących pierwiastków: Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Pb, i Se. Na rys. 3 – 5 przedstawione są stężenia oznaczanych pierwiastków w poszczególnych punktach pomiarowych zaznaczonych na mapie na rys. 2.

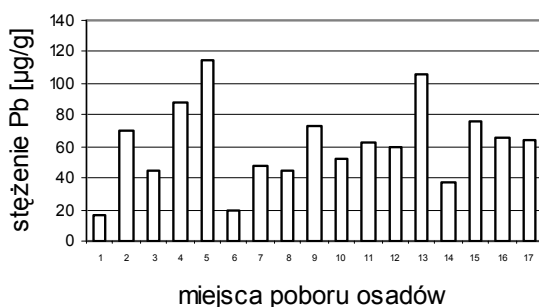
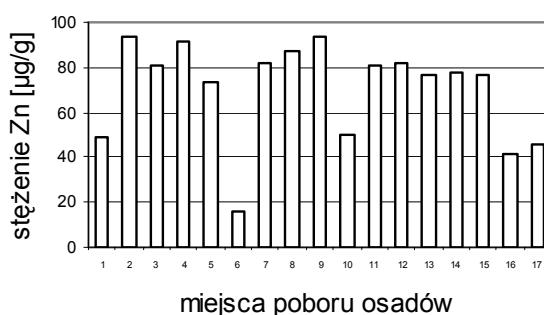
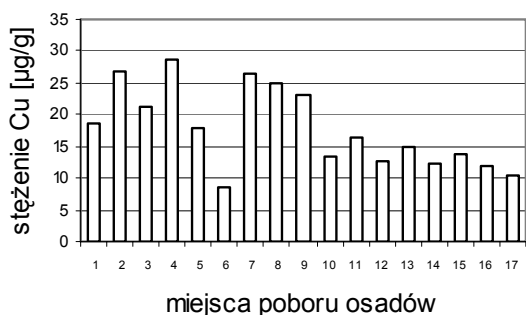
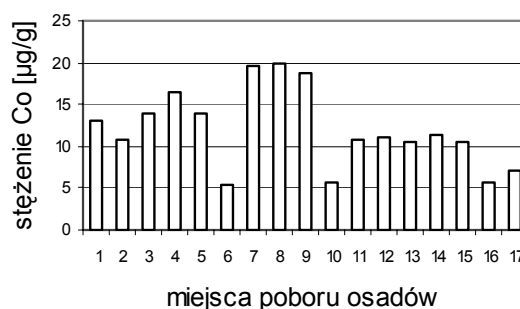
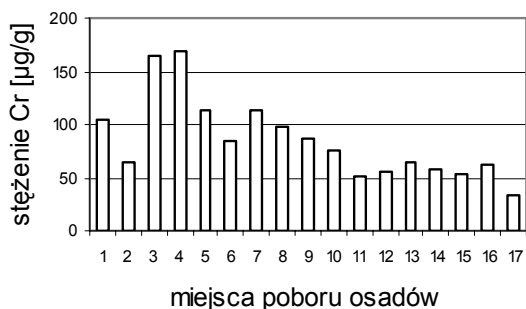
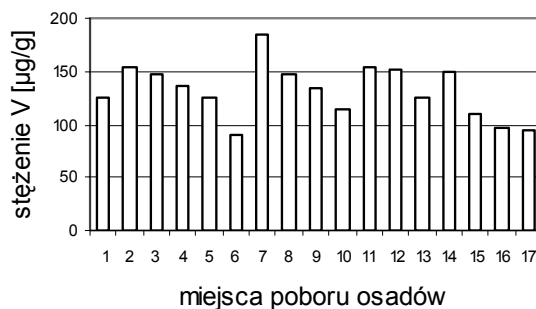
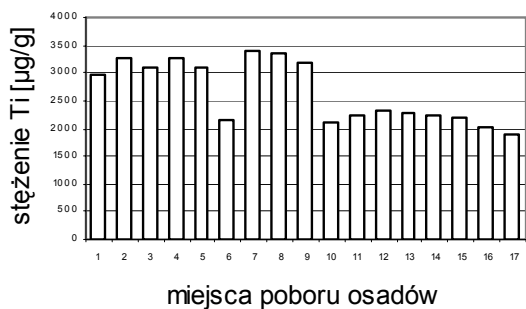




Rys. 3. Stężenia Al, Si, K, Mn, oraz Fe – pierwiastków mogących być związanymi głównie eksperymentalnych mineralogiczną budową osadów: glinokrzemiany.



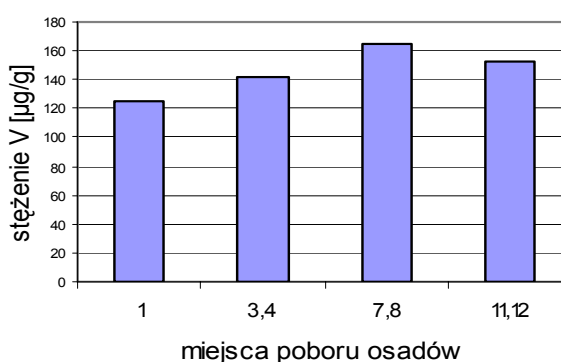
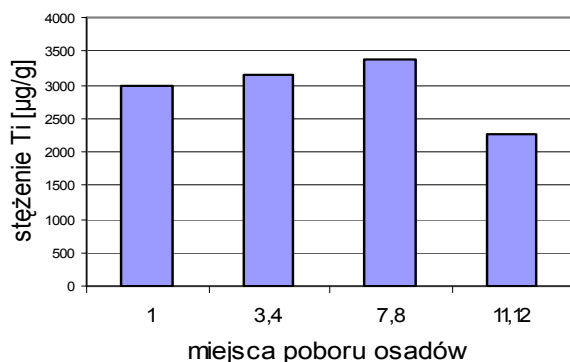
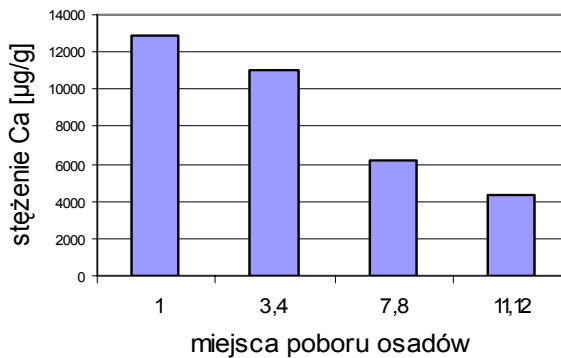
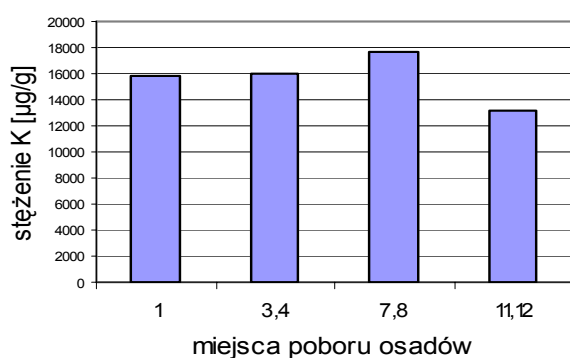
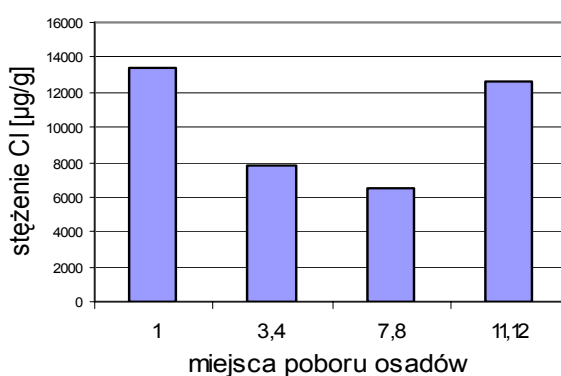
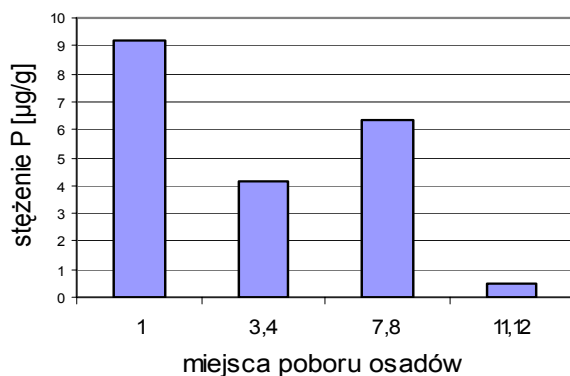
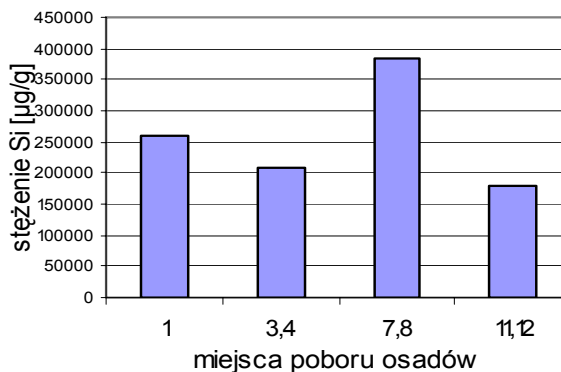
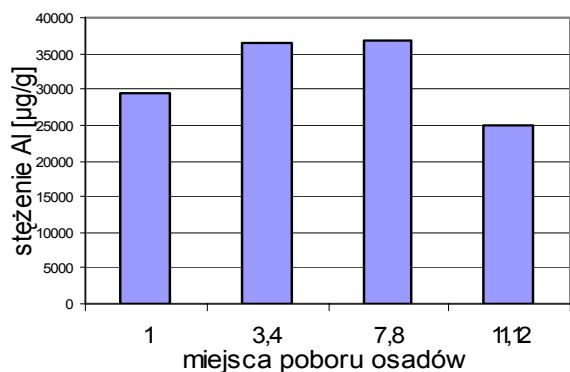
Rys. 4. Stężenia P, Cl, Ca, Se – pierwiastków mogących pochodzić ze składników nawozów sztucznych.

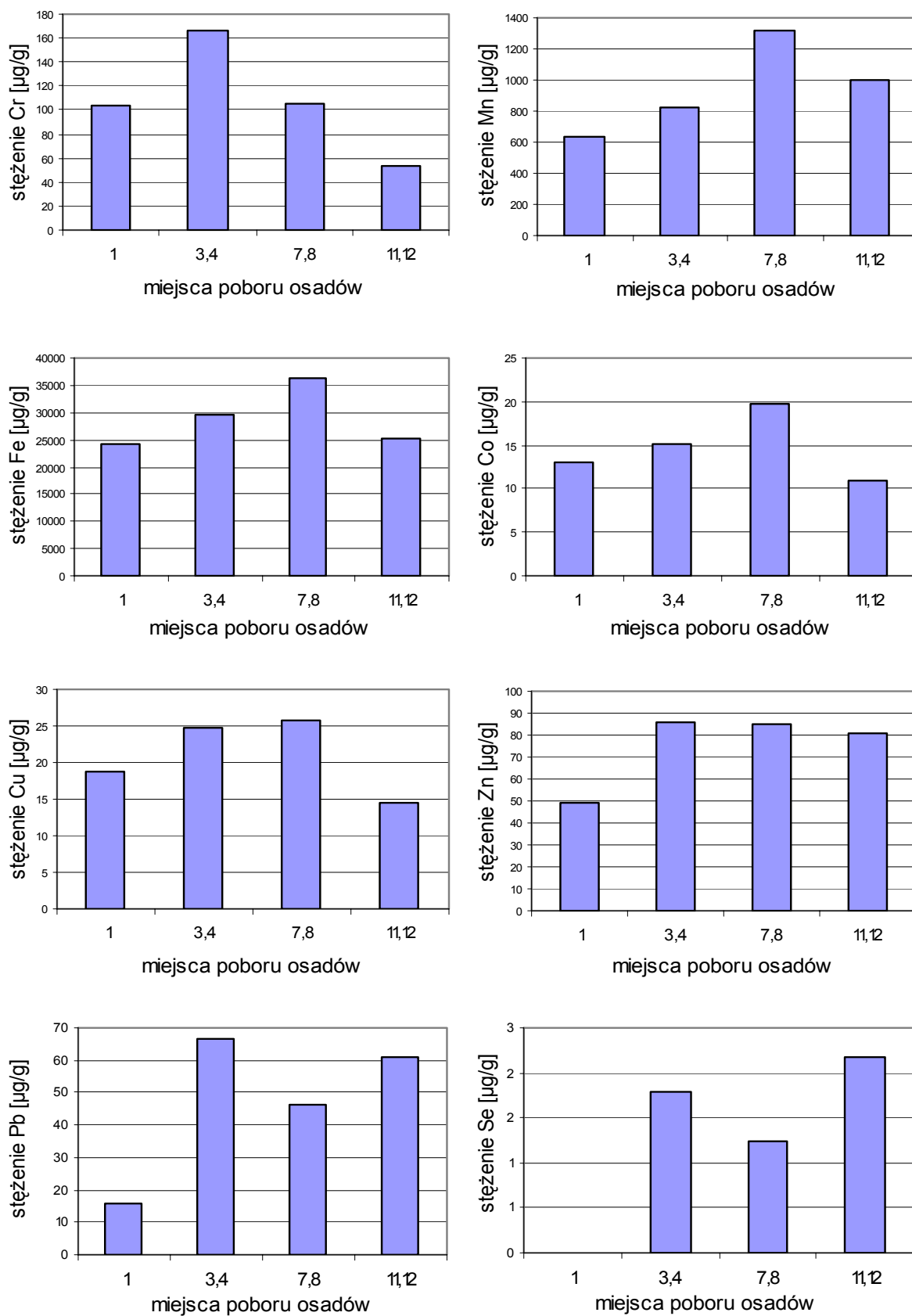


Rys. 5. Stężenia Ti, V, Cr, Co, Cu, Zn oraz Pb – pierwiastków pochodzących z antropresji.

Z uwagi na zaobserwowane podobieństwa charakteru otrzymanych wyników dla próbek pobranych w punktach 6 i 10 (w każdym z przedstawionych rozkładów stężenia pierwiastków

w tych próbkach są niższe niż w pozostałych) podjęto próbę korelacji otrzymanych wyników z hydrologią zbiornika i porównano uśrednione stężenia oznaczanych pierwiastków w próbkach leżących w przekrojach poprzecznych w nurcie. Rys. 6 przedstawia uśrednione wartości stężeń pierwiastków w zależności od miejsca poboru wzdłuż głównej osi Zbiornika.





Rys. 6. Uśrednione stężenia oznaczanych pierwiastków wzdłuż głównej osi Zbiornika.

Podsumowanie

Jak przedstawiono na rys. 3 miejsca nr 6 i 10 leżą w bliskości pasa brzegowego Zbiornika. Przepływ mas wody jest tam o wiele mniejszy niż w nurcie, co może skutkować mniejszym nanoszeniem osadów, jak też z uwagi na płytkość wody, zaś zmienne warunki temperaturowe ułatwiają procesy sorpcji i desorpcji. Takie warunki mogą powodować zmniejszenie stężeń pierwiastków w osadach w stosunku do próbek pochodzących z pozostałych miejsc poboru.

Przedstawione wyniki pomiarów wskazują na tendencje wzrostu stężenia Al, K, V, Ti, Mn, Fe, Co, Cu i Zn wraz z pierwotnym nurtem rzeki Raby. Należy zauważyć, iż wzdłuż nurtu wzrasta głębokość Zbiornika oraz maleje temperatura wody. Podobnie prędkość przepływu mas wody przy dnie maleje co związane jest ze wzrostem głębokości. W takich warunkach, zwłaszcza obniżenia i stabilizowania temperatur, warunki kumulacji związków zawierających oznaczane pierwiastki wydają się być bardziej sprzyjające. W większości przypadków stężenia pierwiastków u ujścia rzeki Raby do Zbiornika w zatoce myślenickiej, są znacznie niższe niż w zatoce dobczyckiej, tuż przed podwodną górą, która niewątpliwie ma istotny wpływ na transport mas wody jak też sedymentacje osadów. Stężenia pierwiastków znajdują się na znacznie mniejszych poziomach w ostatnim przekroju poprzecznym, który znajduje się za górą podwodną.

Inną charakterystykę stężeń można zauważyć dla Cl, Ca, Cr, Se i Pb. W tym przypadku stężenia wykazują tendencje malejące wraz z nurtem rzeki natomiast dla ostatniego przekroju stężenia gwałtownie wzrastają dla Cl nieznacznie dla Pb i Se. Wyjaśnienie przyczyny tak odrębnego zachowania stężeń wymaga uzupełnienia badań o własności sorpcyjne i desorpcyjne wybranych pierwiastków w zależności od temperatury, ciśnienia czy stężenia pH.

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach prowadzonego projektu badawczego, finansowanego przez MNiSzW Grant Nr **3 T09D 094 29**, pt: „Badania procesów akumulacji i przemian związków chemicznych w osadach Dobczyckiego Zbiornika wody pitnej dla miasta Krakowa w celu oceny jego stanu jako ekosystemu”, oraz dzięki funduszom pozyskanym z Fundacji Kościuszkowskiej (The Kościuszko Foundation Inc., An American Center for Polish Culture) przez Fundację im. Alfreda Jurzykowskiego.

Literatura

1. Bojakowska I., 1995, Influence of sewage disposal on heavy metal accumulation in chosen Polish rivers sediments. Instructions and methods of geological surveys. National Geological Institute, No 55
2. Sahuquillo, Rigol A., Rauert G., 2003, Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments, Trends in Analytical Chemistry, vol. 22, No. 3
3. Smedley P.L., Kinniburgh D.G., 2002, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, Applied Geochemistry, vol. 17
4. Xu H., Allard B., Grimvall A., 1991, Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment, Water, Air and Soil Pollution, vol 57-58
5. Kabata-Pendias A., Pendias H., 1993, Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa
6. Helios-Rybicka E., Kyzioł J., 1991, Zeszyty naukowe AGH, Sozologia i Sozotechnika z. 31
7. Lin J-G., Chen S-Y., 1998, The relationship between adsorption of heavy metals and organic matter in river sediments, Environment International, vol. 24, No 3
8. Polyak K., Hlavay J., 1999, Environmental mobility of trace metals in sediments collected in the Lake Balaton, Fresenius J. Anal. Chem., vol 363
9. Matschullat J., Wyrobek M., 1993, Controlled experimental acidification of lake sediments and resulting trace metal behaviour, Water, Air and Soil Pollution, vol 69
10. Rokita E., Wróbel A., Kwiatek W.M., Dutkiewicz E., - "The new PIXE setup at the Institute of Nuclear Physics in Cracow", *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 109/110 (1996) 109-112