Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

JOANNA PODLASIŃSKA

Zróżnicowanie i chemizm osadów małych zbiorników wodnych w krajobrazie młodoglacjalnym

Szczecin 2012

Recenzenci
ANDRZEJ ŁACHACZ
TADEUSZ DURKOWSKI

Opracowanie redakcyjne
ANNA MARIAŃSKA

Projekt okładki
MAREK PODLASIŃSKI

WYDANO ZA ZGODĄ
REKTORA ZACHODNIOPOMORSKIEGO UNIWERSYTETU TECHNOLOGICZNEGO W SZCZECINIE

ISBN 978-83-7663-107-3

Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
70-311 Szczecin, al. Piastów 50, tel. 91 449-47-60, e-mail: wydawnictwo@zut.edu.pl
Druk PPH Zapol, Dmochowski, Sobczyk Sp.j., 71-062 Szczecin, al. Piastów 42, tel. 91 434-10-21
e-mail: zarzad@zapol.com.pl

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń 5

Wstęp i cel pracy 7

1. Powstawanie, funkcje i zagrożenia małych zbiorników wodnych w krajobrazie Pomorza Zachodniego 9

1.1. Definicja i powstawanie małych zbiorników wodnych 9

1.2. Funkcje małych zbiorników wodnych 10

1.3. Wpływ zlewni na zawartość metali ciężkich w osadach dennych 11

2. Metodyka badań 15

2.1. Prace studyjne – wybór powierzchni badawczych 15

2.2. Prace terenowe 16

2.3. Prace laboratoryjne 19

2.4. Metody statystyczne i chemometryczne 20

2.4.1. Indeks geokumulacyjny i tło geologiczne 20

2.5. Kryteria podziału małych zbiorników wodnych 22

2.5.1. Podział zagłębień ze względu na genezę 22

2.5.2. Podział ze względu na wielkość obiektu 22

2.5.3. Podział obiektów ze względu na miąższość osadów pochodzenia wodnego 23

2.5.4. Podział obiektów ze względu na spadki w zlewni 23

2.5.5. Podział obiektów ze względu na sposób użytkowania zlewni 24

2.5.6. Podział obiektów zastosowany do charakterystyki badanych małych zbiorników wodnych 24

3. Charakterystyka obszaru badań 25

4. Wyniki badań 29

4.1. Ogólna charakterystyka badanych obiektów 29

4.2. Charakterystyka obiektów w obrębie wyróżnionych grup 30

4.2.1. Oczka wtórne słabo wykształcone (G1) 30

4.2.2. Oczka wtórne właściwe (G2) 32

4.2.3. Oczka pierwotne mineralno-organiczne (G3) 34

4.2.4. Oczka pierwotne organiczne głęboko zamulone (G4) 36

4.2.5. Oczka pierwotne organiczne płytko zamulone (G5) 38

4.2.6. Oczka pierwotne organiczne bez warstwy namułów (G6) 39

4.3. Modele litologicznej sekwencji osadów w poszczególnych grupach 41

4.4. Charakterystyka geochemiczna badanych osadów dennych 42

4.4.1. Charakterystyka geochemiczna osadów zdeponowanych w oczkach wtórnych słabo wykształconych (G1) 43

4.4.2. Charakterystyka geochemiczna osadów zdeponowanych w oczkach wtórnych właściwych (G2) 52

4.4.3. Charakterystyka geochemiczna osadów zdeponowanych w grupie oczek pierwotnych mineralno-organicznych (G3) 59

4.4.4. Charakterystyka geochemiczna osadów zdeponowanych w grupie oczek pierwotnych organicznych głęboko zamulonych (G4) 63

4.4.5. Charakterystyka geochemiczna osadów zdeponowanych w grupie oczek pierwotnych organicznych płytko zamulonych (G5) 66

4.4.6. Charakterystyka geochemiczna osadów zdeponowanych w grupie oczek pierwotnych organicznych bez warstwy namułów (G6) 70

4.5. Wydzielenie serii warstw do oceny zawartości metali ciężkich i makroskładników 74
4.5.1. Ocena zawartości metali ciężkich w wydzielonych seriach warstw osadów 76
4.5.2. Zawartość makroskładników w wydzielonych seriach warstw osadów 86
4.6. Wpływ zmieniających się warunków sedymentacji materiału w małych zbiornikach wodnych na skład chemiczny osadów 89
5. Podsumowanie 93
5.1. Geneza i klasyfikacja oczek 93
5.2. Małe zbiorniki wodne w krajobrazie młodoglacjalnym 93
5.3. Zależności między warunkami siedliskowymi a zawartością pierwiastków w małych zbiornikach wodnych 94
Wnioski 101
Literatura 103
Summary 109
Zusammenfassung 111

Wykaz ważniejszych oznaczeń

$\bar{x}$ – wartość średnia
Me – mediana
S – odchylenie standardowe
x_{min} – wartość minimalna
x_{max} – wartość maksymalna
Q_1 – dolny kwartyl (25%)
Q_3 – górny kwartyl (75%)
CV – współczynnik zmienności
pH KCl – pH mierzone w 1 M KCl
pH H_2O – pH mierzone w wodzie
GW – gospodarka wielkoobszarowa
RI – rolnictwo indywidualne
SA – sady
O – grunty odłogowane
L – lasy
G1 – oczka wtórne słabo wykształcone
G2 – oczka wtórne właściwe
G3 – oczka pierwotne mineralno-organiczne
G4 – oczka pierwotne organiczne głęboko zamulone
G5 – oczka pierwotne organiczne płytko zamulone
G6 – oczka pierwotne organiczne bez warstwy namułów
W1 – pierwsza warstwa geochemiczna powierzchniowa
W2 – druga seria warstw geochemicznych
W3 – trzecia seria warstw geochemicznych
W4 – czwarta seria warstw geochemicznych
K – warstwa geochemiczna odpowiadająca wartościom tła

Wstęp i cel pracy

Zainteresowanie małymi zbiornikami wodnymi jako użytkami ekologicznymi jest spowodowane ich rolą w geoekosystemie. Pełnią one wiele funkcji, takich jak baza pokarmowa, zapewnienie kryjówek oraz miejsc gniazdowania licznych gatunków zwierząt [Arczyńska-Chudy, 1990; Kucharski i Samosiej, 1990, 1993; Jasnowska i in., 1993; Matusiak, 1996; Kochanowska i in., 1996; Kochanowska i in., 1997; Kochanowska i Raniszewska, 1999; Koc i Szyperek, 2002; Gałczyńska i Gamrat, 2007]. Oprócz funkcji pełnionej dla biocenoz odgrywają również rolę barier biogeochemicznych. Funkcja ta zasługuje na podkreślenie z powodu powszechnego wzrostu obciążenia środowiska imisjami antropogenicznymi. Rola małych zbiorników wodnych zaznacza się także we wpływie na ruch i retencję wody w krajobrazie przez tworzenie punktów regulacji wód, co jest szczególnie ważne na obszarach o rozwiniętym intensywnym rolnictwie, dużym zagęszczeniu oczek wodnych, gdzie wody opadowe nie mają odpływu powierzchniowego [Kosturkiewicz i Musiał, 1982; Solarski i Nowicki, 1993; Kosturkiewicz i Fiedler, 1994, 1995].

Większość badań, których obiektem zainteresowań były małe zbiorniki wodne, nazywane często oczkami wodnymi, dotyczyły głównie chemizmu ich wód [Cooper i Knight, 1990; Cholewiński i Błauciak, 1995; Frielinghaus, 1995; Koc i Nowicki, 1997; Mioduszewski, 1999; Durkowski i Woroniecki, 2001; Koc i in., 2001; Skwierawski i Szyperek, 2002; Gałczyńska i Gamrat, 2007; Koc i in., 2008]. Znacznie mniej opracowań wyjaśnia problem występowania i genezy [Klafs i in., 1973; Kosturkiewicz i Fiedlel, 1995; Kalettka, 1996; Luthardt i Dreger, 1996; Pieńkowski, 1996; Sarmacki, 1998; Kalettka, 1999; Pieńkowski, 2000; Pieńkowski i Podlasiński, 2001; Juszczak i Kędziora, 2003; Kalbarczyk, 2003; Pieńkowski, 2004; Kalettka i Rudat, 2006]. Nieliczne prace dotyczą zawartości metali ciężkich i makroskładników w osadach dennych tych oczek [Frielinghaus i Vahrson, 1998; Skwierawski, 2003; Graney i Eriksen, 2004; Podlasińska i Podlasiński, 2004; Podlasińska i Siwek, 2006], a zwłaszcza w ich głębszych warstwach. Prawdopodobnie wiąże się to z trudnością poboru próbek, zwłaszcza w zbiornikach, w których stale występuje lustro wody, a strop osadów znajduje się poniżej poziomu wody.

W dostępnej literaturze można znaleźć wiele podziałów oczek wodnych, opartych zarówno na ich genezie, kolejnych etapach rozwojowych, jak i na dominujących w nich warunkach wodnych [Roepke, 1929; Janke i Janke, 1970; Klafs i in., 1973; Jeschke, 1987; Luthardt i Dreger, 1996; Pieńkowski i Podlasiński, 2001]. T. Kalettka i C. Rudat [2006], uwzględniając w analizie statystycznej wiele parametrów, takich jak zachowanie lustra wody w roku hydrologicznym, wielkość oczka, głębokość, formę, szerokość i nachylenie skarp, oraz liczne parametry zlewni (powierzchnię, stosunek zlewni do oczka, rzeźbę terenu), sklasyfikowali oczka pod względem parametrów hydrogeomofologicznych.

Celem rozprawy jest wykazanie zróżnicowania oczek ze względu na ich genezę oraz jakość zdeponowanego materiału; określenie wielkości nagromadzonych pierwiastków (wy-

branych metali ciężkich i makroskładników) i ich wpływ na jakość środowiska przyrodniczego.

W hipotezach roboczych założono:

1. Występowanie zróżnicowania małych zbiorników wodnych ze względu na genezę zdeponowanych w nich osadów i wynikającą z tego możliwość odmiennej akumulacji pierwiastków.

2. Zróżnicowanie depozycji makroskładników i metali ciężkich w małych zbiornikach wodnych w zależności od sposobu zagospodarowania zlewni, ich cech morfometrycznych i rodzaju osadów.

1. Powstawanie, funkcje i zagrożenia małych zbiorników wodnych w krajobrazie Pomorza Zachodniego

1.1. Definicja i powstawanie małych zbiorników wodnych

Krajobraz morenowy Polski północnej jest urozmaicony między innymi dzięki występowaniu licznych małych zbiorników wodnych. Zbiorniki te określa się takimi nazwami, jak zagłębienia wytopiskowe lub oczka wodne. W zależności od ich położenia w zlewniach użytkowanych rolniczo lub zalesionych nazywa się je odpowiednio oczkami śródpolnymi i śródleśnymi. Oczka wodne definiuje się jako drobne zbiorniki wodne, zazwyczaj o kolistym kształcie i głębokości dochodzącej do 3 m; z reguły nieprzekraczającej jednak 1 m. Zazwyczaj ich powierzchnia wynosi od 0,02 ha do 0,60 ha, maksymalnie do 1 ha. Powierzchnia zlewni wokół oczka obejmuje obszar od 0,3 ha do 2,8 ha, średnio około 1 ha. Zbiorniki te zlokalizowane są zazwyczaj w zagłębieniach o spadku stoków od 3° do 5° [Koc i Polakowski, 1990; Kochanowska i in., 1997].

Naturalne małe zbiorniki wodne – oczka polodowcowe, powstały w plejstocenie wskutek topnienia brył martwego lodu, całkowicie lub częściowo zagrzebanego w osadach moreny dennej, inne zaś w okresie średniowiecza (XII–XIV w.) w wyniku podwyższenia poziomu lustra wód gruntowych w efekcie masowego wyrębu lasów. Te dwa typy zbiorników można odróżnić dopiero po analizie materiału sedymentacyjnego, gdyż zewnętrznie nie różnią się one od siebie [Klafs i in., 1973].

Do powstawania małych zbiorników wodnych przyczynił się również człowiek – obecnie niewielka część istniejących oczek jest pochodzenia antropogenicznego. Powstały one po wypełnieniu wodą różnego typu wyrobisk (po eksploatacji kredy jeziornej, piasku, gliny), a także w wyniku celowo tworzonych w pobliżu zabudowań sztucznych zbiorników, takich jak stawy rybne czy zbiorniki do moczenia lnu, pojenia lub mycia zwierząt [Kochanowska i in., 1997]. Zbiorniki te zazwyczaj nie mają naturalnych zlewni, a ich misy charakteryzują się regularnym kształtem.

Pierwszy podział oczek został stworzony przez niemieckich autorów, cytowanych przez P. Pieńkowskiego i M. Podlasińskiego [2001]. Autorzy ci [Klafs i in., 1973], opierając się na genezie i kolejnych etapach rozwojowych oczek, wyróżnili następujące typy małych zbiorników wodnych:

a) pierwotne oczka polodowcowe, powstałe pod koniec ostatniego zlodowacenia w wyniku powolnego topnienia brył martwego lodu, przykrytych osadami morenowymi; w zależności od wielkości zlewni i zasilana gruntowego woda w tego typu obniżeniach występowała stale lub okresowo;

b) oczka wtórne, budową zbliżone do wyżej opisanych, ale niebędące bezpośrednio formami polodowcowymi; warunkiem ich powstania było występowanie w krajobrazie wyraźnie zaznaczonych obniżeń terenowych, utworzonych w okresie plejstocenu;

c) wilgotne obniżenia terenowe tego typu zbiorniki powstają po obfitującej w opady zimie i istnieją do późnego lata;

d) zagłębienia terenowe wypełnione wodą.

Inną klasyfikację małych zbiorników wodnych przedstawili V. Luthardt i F. Dreger [1996], którzy podzielili oczka, biorąc pod uwagę ich warunki wodne i uwzględniając jako zbiorniki wodne również podmokłe obniżenia (tab. 1).

Tabela 1. Klasyfikacja oczek wodnych ze względu na warunki wodne [Luthardt i Dreger, 1996]

<table>
<tr><td colspan="4">Oczka zabagnione (podmokłe) obniżenia</td></tr>
<tr><td colspan="2">oczka zatorfione</td><td colspan="2">oczka wypełnione wodą</td></tr>
<tr><td rowspan="2">odwodnione</td><td rowspan="2">nieodwodnione</td><td>trwale</td><td>czasowo</td></tr>
<tr><td>eutroficzne
politroficzne
hypertroficzne</td><td>periodycznie
epizodycznie</td></tr>
</table>

T. Kalettka i C. Rudat [2006] podzielili oczka, również biorąc pod uwagę warunki wodne – wahania poziomu wód i sposób zasilania wodą (gruntowe, opadowe i ze spływów powierzchniowych). Autorzy ci wyróżnili 4 podstawowe hydrogeomorficzne typy oczek: zabagnione (*fen type*), wodne (*storage type*), przepełniające się (*shore overflow type*) i wymokliska (*puddle type*). Dalszy podział oparty jest na wielkości (*big, small*) i głębokości (*deep, shallow, wadeable*) zbiorników wodnych.

Małe zbiorniki wodne zalicza się do zbiorników polimiktycznych, które nie mają stałego naturalnego odpływu, a zwierciadło ich wody podlega wahaniom w ciągu roku [Bielecka, 2009]. Zazwyczaj są zlokalizowane na terenach objętych zlodowaceniem skandynawskim, w szczególności ostatnim, bałtyckim, które charakteryzują się specyficznymi warunkami hydrograficznymi, często są to obszary bezodpływowe, niewłączone do otwartego systemu odwadniania powierzchniowego [Drwal i in., 1976; Drwal i Lange, 1985]. Obszary takie obejmują około 30% obszaru Polski, a występują najczęściej na obszarach moren czołowych i wysoczyznach denno-morenowych, głównie na północ od linii wyznaczającej maksymalny zasięg fazy pomorskiej ostatniego zlodowacenia [Kosturkiewicz i Fiedlel, 1995; Pieńkowski i Podlasiński, 2001]. A. Surmacki [1998] podaje, że na obszarze morenowym Pomorza Zachodniego może występować ponad 36,5 tys. małych zbiorników, których powierzchnia nie przekracza 1 ha, a J. Koc i in. [2001] dla Pojezierza Mazurskiego – 84 tys. sztuk.

1.2. Funkcje małych zbiorników wodnych

Małe zbiorniki śródpolne są ważnym elementem krajobrazu rolniczego. Pełnią wiele funkcji biocenotycznych, fizjocenotycznych, klimatycznych i krajobrazowych. Przyczyniają się do licznych korzystnych zjawisk i procesów biologicznych, zwiększając retencję oraz pozytywnie wpływając na warunki mikroklimatyczne i mikrohydrologiczne [Arczyńska-Chudy, 1990; Jasnowska i in., 1993; Koc i in., 2001; Markuszewska, 2002]. W. Mioduszewski [1999], A. Jasnowska i in. [1993], R. Kochanowska i in. [1997] oraz R. Kochanowska i M. Raniszewska [1999] podkreślają ich rolę przyrodniczą w tworzeniu dobrych warunków do rozwoju wielu

gatunków flory i fauny, a J. Koc i in. [2001] – funkcję gospodarczą, polegającą na stabilizowaniu plonów w zlewni.

Jedną z najważniejszych funkcji przypisywanych małym zbiornikom wodnym jest jednak tworzenie bariery biogeochemicznej – ograniczenie migracji szkodliwych składników do wód powierzchniowych i podziemnych [Cooper i Knight, 1990; Muscut i in., 1993; Kochanowska i in., 1998; Mioduszewski, 1999, 2006; Borówka, 1992; Koc i in., 2001; Skwierawski, 2003]. W istotny sposób przyczyniają się do ograniczenia rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń związkami biogennymi, środkami ochrony roślin oraz metalami ciężkimi [Ryszkowski i Kędziora, 1990. Ryszkowski i in. 1990, Mioduszewski, 1999; Koc i in., 2001]. Zanieczyszczenia te pochodzą głównie z upraw rolnych, przedostając się do zbiorników ze spływami powierzchniowymi, dopływem gruntowym z obszarów wiejskich i odpływami drenarskimi.

1.3. Wpływ zlewni na zawartość metali ciężkich w osadach dennych

Małe zbiorniki wodne występują najczęściej w zlewniach bezodpływowych i są ostatnimi miejscami, do których dociera woda ze zlewni. Wraz z wodą do oczek docierają rozpuszczone w niej zanieczyszczenia oraz materiał glebowy spływający z pól otaczających zbiornik. Wody migrujące do oczek niosą cząstki glebowe zawierające agrochemikalia, a także składniki depozytu atmosferycznego suchego i mokrego. Wielu autorów [Cholewiński i Błaułciak, 1995; Kochanowska i in., 1996; Koc i in., 2001; Koc i Skwierawski, 2004] uważa, że o jakości wód i osadów dennych oczek, a także pełnionej przez nie funkcji decydują elementy charakteryzujące zlewnie, takie jak sposób zagospodarowania zlewni (np. rolnicze, leśne), obecność czynników degradujących (np. drogi, fermy hodowlane) oraz rzeźba terenu.

Badania prowadzone przez S. Borowca i Z. Zabłockiego [1988], T. Durkowskiego i T. Woronieckiego [2001], I. Życzyńską-Bałoniak i in. [1990], A. Skwierawskiego i U. Szyperek [2002] oraz U. Szyperek [2004; 2005a; 2005b] wskazują, że czynnikami najbardziej obciążającymi jakość wody małych zbiorników wodnych jest orne użytkowanie zlewni i bliskość gospodarstw rolnych. R. Kochanowska i in. [1996] podkreślają, że najbardziej zdewastowane oczka występują w sąsiedztwie ferm trzody chlewnej. Główną przyczyną skrajnej dewastacji tych obiektów jest wylewanie gnojowicy bezpośrednio do nich lub na obszarze ich zlewni.

Do małych zbiorników wodnych dopływają składniki w formie rozpuszczalnej w wodzie, w formach słabo rozpuszczalnych lub jako cząstki stałe. Ładunek zanieczyszczeń docierających do oczek osadza się na dnie mis wraz najdrobniejszymi osadami, podlegając wielu procesom: sorpcji, desorpcji, uruchamiania, uwsteczniania i migrowania [Gołębiowski, 1976; Arczyńska-Chudy, 1990; Zerbe i in., 1995]. Osady denne śródpolnych oczek wodnych odgrywają więc ważną rolę w ograniczeniu migracji pierwiastków i są zarazem miejscem ich akumulacji. Gromadzący się w oczkach wodnych zmyty materiał glebowy, a zwłaszcza zawarte w nim koloidy mineralne i próchniczne adsorbują wiele pierwiastków. Do takich pierwiastków zalicza się głównie rtęć, ołów, cynk, miedź, nikiel i kadm, które uważane są za ru-

chliwe migranty wodne w środowisku utleniającym, a mało ruchliwe w środowisku redukującym [Perelman, 1971].

Znacznym źródłem dostawy pierwiastków do oczek jest depozycja z atmosfery, która według F.A. Nicholsona i in. [2003] na obszarach wiejskich może stanowić od 48% do 77% ogólnej dostawy. Wody opadowe, poza dostarczaniem wielu pierwiastków i pyłów do oczek, wywierają także pośredni wpływ na jakość wód małych zbiorników wodnych i zdeponowanych w nich osadach − poprzez zmianę ich odczynu. Woda deszczowa opadająca na oczka zlokalizowane w bliskiej strefie przemysłu emitującego związki siarki i azotu oraz na obszar ich zlewni może mieć wartość pH równą 3,0. Każda zmiana odczynu wód opadowych w kierunku kwaśnym sprzyja wymywaniu metali ciężkich ze zlewni [Cholewiński i Błauciak, 1995].

Czynnikami wpływającymi na ilość składników wymywanych ze zlewni są zarówno parametry opisujące opady atmosferyczne (ich wielkość i intensywność), jak i charakteryzujące samą zlewnię (sposób zagospodarowania, rzeźba terenu, rodzaj utworów budujących podłoże). Im większe natężenie opadów atmosferycznych oraz im szybsze tempo odwilży, tym większa objętość wód ze spływu powierzchniowego. Im większe nachylenie zboczy w zlewni i im mniej przepuszczalne są utwory podłoża budujące zlewnię, tym więcej wód powierzchniowych spływa do oczek. Wraz ze wzrostem ilości i intensywności spływu powierzchniowego więcej cząstek glebowych wraz z zanieczyszczeniami dociera do oczka. W. Mioduszewski [1999] podaje, że w przypadku zlewni, w której dominują gleby gliniaste i występują duże spadki terenu, nawet 80% opadu atmosferycznego dociera do oczek w postaci spływu powierzchniowego. Uwzględniając jakość wody docierającej do oczek, J. Koc i Z. Nowicki [1997] podają, że im lżejsze gleby występują w zlewni, tym większe stężenie składników występuje w wodach oczek. Badania przeprowadzone przez A. Skwierawskiego i U. Szyperek [2002] dotyczące użytkowania terenu wskazują na zwiększenie wymywania składników z gleb uprawnych w porównaniu z odłogowanymi.

Ilość zanieczyszczeń docierających do oczek można zmniejszyć poprzez tworzenie strefy buforowej (izolacyjnej) dookoła oczek w formie użytków zielonych, utrzymywanie ciągłej okrywy roślinnej oraz zwiększenie zdolności sorpcyjnej gleb występujących w zlewni [Muscutt i in., 1993; Cholewiński i Błaułciak, 1995; Kochanowska i Raniszewska, 1999].

Ilość zanieczyszczeń (m.in. metali ciężkich, pestycydów) kumulujących się w osadach dennych oczek wynika z ich dostawy z obszaru zlewni, ich właściwości chemicznych, formy występowania, a także z występowania w osadach materii organicznej i części spławialnych. Z. Chudecki i E. Niedźwiecki [1987] oraz J. Zerbe [1995] podają, że ujemne oddziaływanie metali ciężkich zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości materii organicznej. Wśród procesów zachodzących w zakumulowanym w oczkach materiale zachodzi również samooczyszczanie polegające głównie na sedymentacji w osadzie dennym cząstek stałych z zaadsorbowanymi przez nie metalami ciężkimi i innymi zanieczyszczeniami [Arczyńska-Chudy, 1990]. Sposób wiązania metali (adsorpcja fizyczna, chemisorpcja, współstrącenie, strącanie, pseudomorfoza, połączenia kompleksowe czy wbudowywanie w strukturę minerału) dostających się do toni wodnej może zmniejszyć zagrożenie dla środowiska spowodowane ich zwiększonym występowaniem i biodostępnością [Zerbe, 1995]. A. Skwierawski i U. Szyperek [2002] zwracają uwagę natomiast na chelatujące właściwości materii organicznej, w wyniku których

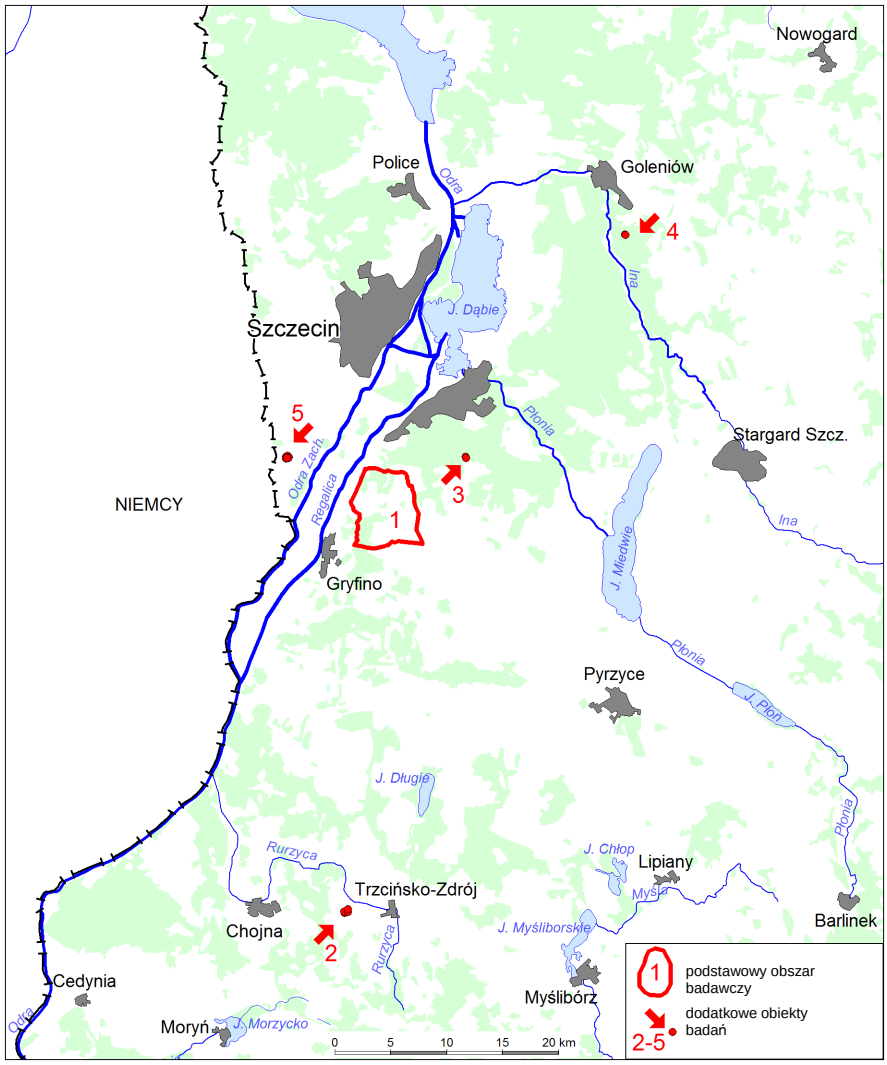
wiele pierwiastków i związków toksycznych jest wprowadzanych do obiegu. M. Frielinghaus i W.G. Vahrson [1998] podkreślają, że osady oczek zawierają znaczne ilości nutrientów, które mogą być uwalniane podczas ekstremalnych wahań poziomu lustra wody, zwłaszcza gdy okresowo całkowicie wysychają, a dna ich mis porasta roślinność zielna.

Coraz częściej obserwowana wzmożona eutrofizacja wód oczek śródpolnych wynika głównie z jakości spływu obszarowego z terenów użytkowanych rolniczo. A. Surmacki [1998] uważa, że zdolności samooczyszczania małych zbiorników wodnych są niewielkie, a utrzymywanie się niekorzystnych skutków zanieczyszczeń małych zbiorników wodnych może być obserwowane przez wiele lat. A. Cholewiński i R. Błauciak [1995] także uważają, że oczka wodne są podatne na degradację i podkreślają długoterminowość zanieczyszczenia osadów małych zbiorników wodnych pestycydami i metalami ciężkimi. J. Koc i in. [2001] twierdzą, że podatność małych zbiorników wodnych na degradację wynika z ich małej powierzchni i objętości wody w stosunku do zlewni. Również L. Kucharski i L. Samosiej [1990] wskazują, że im mniejsza powierzchnia i głębokość oczka, tym wyraźniej widać w nich wpływ antropopresji.

2. Metodyka badań

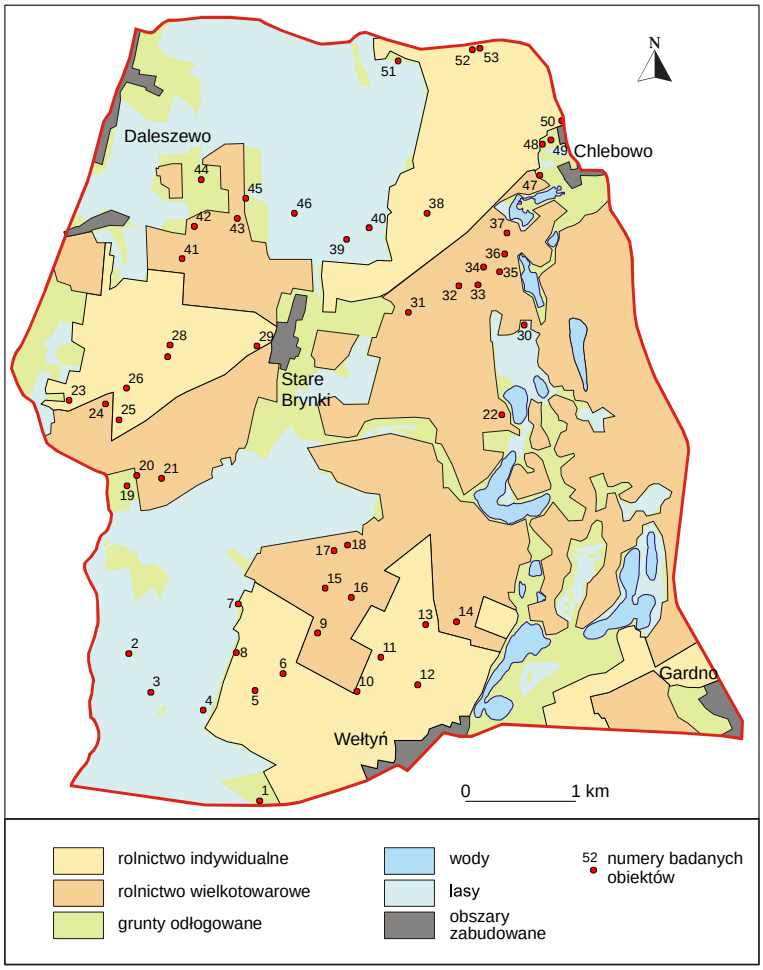
2.1. Prace studyjne – wybór powierzchni badawczych

Do realizacji postawionego celu wytypowano małe zbiorniki wodne występujące na obszarze badań w północno-zachodniej części Równiny Wełtyńskiej (rys. 1) o powierzchni 3400 ha, w tym 1140 ha to obszar intensywnego rolnictwa (wielkoobszarowe gospodarstwo rolne „Odraland”), 747 ha – gospodarstwa indywidualne, 900 ha – lasy, 80 ha – wody, 55 ha – obszary zabudowane, 478 ha – nieużytki (rys. 2).



Rys. 1. Położenie obszarów badawczych na Pomorzu Zachodnim
1 – północno-zachodnia część Równiny Wełtyńskiej (obiekty 1–50, 52–53), 2 – Gospodarstwo Sadownicze w Trzcińsku-Zdroju (obiekty 66–68), 3 – obiekty na terenie Wzniesień Bukowych (Szczeciński PK 63–65), 4 – obiekty w Puszczy Goleniowskiej (54 i 55), 5 – obiekty z obszaru Wzgórz Szczecińskich (56–62)

Ponadto w celu określenia, czy osady denne pobrane z małych zbiorników wodnych położonych na Równinie Wełtyńskiej charakteryzują się specyficznymi właściwościami oraz są reprezentatywne dla większego obszaru, badaniami objęto zbiorniki położone na terenie Wzgórz Szczecińskich, Wzgórz Bukowych (teren Szczecińskiego Parku Krajobrazowego), Pojezierza Myśliborskiego oraz Puszczy Goleniowskiej (rys. 1, tab. 2). Dodatkowe prace studyjne obejmowały również przygotowanie modelu cyfrowego podstawowego obszaru badań w rozdzielczości 5 m metodą triangulacji z wygładzaniem przy użyciu programu Vertical Maper wersja 3.0 (rys. 3). Dla każdego z badanych zbiorników ustalono powierzchnię zlewni oraz średnie i maksymalne spadki terenu dla zlewni.



Rys. 2. Lokalizacja badanych zbiorników wodnych (obiekty 1–53) na tle użytkowania gruntów na obszarze Równiny Wełtyńskiej

2.2. Prace terenowe

Bardzo istotnym elementem prac terenowych była inwentaryzacja wszystkich zagłębień i mokradeł występujących na wybranych obszarach. W obrębie podstawowego obszaru badań w północno-zachodniej części Równiny Wełtyńskiej wytypowano do badań 166 obiektów, z czego odrzucono 29 obiektów położonych w systemach oddzielających płaty mo-

renowe jako formy nieodpowiadające definicji oczek śródpolnych (np. ze względu na wielkość lustra wody powyżej 2 ha, będące dolinami przepływowymi lub wymokliskami). Pozostałe obiekty (137) położone w północno-zachodniej części Równiny Wełtyńskiej podzielono ze względu na sposób użytkowania na śródpolne (118 szt.) i śródleśne (19 szt.), z których w latach 2004−2010 przebadano 52 losowo wybrane obiekty (40 śródpolnych i 12 śródleśnych) – rysunek 2.

Na obszarach przyległych wytypowano do badań 15 zbiorników, w tym:

a) 3 małe zbiorniki położone w strefie oddziaływania gospodarki sadowniczej na terenie Pojezierza Myśliborskiego – teren Gospodarstwa Sadowniczego w Trzcińsku-Zdroju;

b) 2 małe zbiorniki w strefie oddziaływania ekstensywnego rolnictwa oraz jeden zlokalizowany w obrębie zabudowy wiejskiej na obszarze gruntów wsi Kołowo (otulina Szczecińskiego Parku Krajobrazowego);

c) 2 zbiorniki położone w strefie leśnej na obszarze Puszczy Goleniowskiej;

d) 7 zbiorników znajdujących się w strefie oddziaływania intensywnego rolnictwa w obrębie wysoczyzny morenowej – na Wzgórzach Szczecińskich (rys. 1).

Łącznie badaniami objęto 67 małych zbiorników wodnych śródpolnych (55 oczek) i śródleśnych (12 oczek) – tabela 2.

Ze względu na specyfikę i ograniczone możliwości dostępu do osadów zakumulowanych w oczkach próby pobrano jednorazowo w okresie zimowym, wykorzystując moment występowania pokrywy lodowej na powierzchni małych zbiorników wodnych.

Próbki osadów mineralnych pobierano próbnikiem żłobkowym firmy Ejkelkamp, a osadów torfowych – sondą Instorf. Wiercenia wykonywano w centralnej części oczka, zakładając, że jest to zarazem miejsce ich największej głębokości i sedymentacji najdrobniejszych osadów. W głęboczkach zbiorników wodnych zwiększa się ilość akumulowanych pierwiastków z minerałami oraz materii organicznej, co potwierdzają badania I. Bojakowskiej i G. Sokołowskiej [1997], S.S. Goneta i J. Cieślewicz [1997], G.P. Zauke i in. [1998] oraz H. Özmena i in. [2004]. Przyjęto również założenie, że pojedyncze erozyjne zjawiska ekstremalne zachodzące w zlewni i powodujące jednorazową dostawę gruboziarnistego materiału mineralnego wywierają najmniejszy wpływ na chemizm osadów zdeponowanych w tych miejscach.

Obiekty zostały przewiercone od powierzchni osadu do głębokości maksymalnie 600 cm, w zależności od liczby warstw organicznych lub mineralnych. W większości obiektów wiercenia wykonywano do momentu natrafienia na poziom mineralny utworzony z gliny zwałowej bądź piasków fluwioglacjalnych (podłoże). Poszczególne warstwy lub poziomy wydzielano, kierując się widoczną wzrokowo zmianą w barwie, uziarnieniu czy ilości materii organicznej (rys. 3). Jeżeli warstwa nie była zróżnicowana pod względem wymienionych cech na długości ponad 1 m, dzielono ją na odcinki o miąższości 0,5 m. Łącznie pobrano 514 próbek osadów dennych.

Warstwa piasków deluwialnych naniesionych podczas silnego zjawiska erozyjnego w przeszłości

Warstwa osadów organicznych w postaci dobrze rozłożonego torfu. Proces torfotwórczy przerwała silna erozja w zlewni

Rys. 3. Przykład wydzieleń warstw stwierdzonych podczas wierceń osadów w dnach oczek na przykładzie obiektu 4

Tabela 2. Współrzędne geograficzne miejsc, w których wykonano wiercenia oczek

Grupa	Numer oczka	Długość geograficzna	Szerokość geograficzna
G1	46	14° 33' 27.8"	53° 18' 12.7"
	29	14° 33' 09.7"	53° 17' 33.7"
	17	14° 33' 48.3"	53° 16' 33.9"
	7	14° 33' 01.4"	53° 16' 18.1"
	13	14° 34' 33.1"	53° 16' 12.4"
	9	14° 33' 40.3"	53° 16' 09.7"
	8	14° 33' 00.6"	53° 16' 03.9"
	11	14° 34' 11.4"	53° 16' 02.8"
	1	14° 33' 12.7"	53° 15' 20.4"
	4	14° 32' 44.7"	53° 15' 46.9"
	44	14° 32' 42.1"	53° 18' 22.5"
G2	50	14° 35' 38.2"	53° 18' 40.3"
	38	14° 34' 32.7"	53° 18' 12.9"
	41	14° 32' 33.0"	53° 17' 59.1"
	31	14° 34' 23.8"	53° 17' 43.8"
	26	14° 32' 06.2"	53° 17' 21.2"
	20	14° 32' 11.5"	53° 16' 55.5"
	21	14° 32' 23.7"	53° 16' 54.8"
	18	14° 33' 54.7"	53° 16' 35.6"
	16	14° 33' 56.8"	53° 16' 20.2"
	12	14° 34' 29.5"	53° 15' 54.7"
	58	14° 25' 52.1"	53° 19' 30.1"
	66	14° 33' 00.2"	52° 57' 44.0"
	67	14° 33' 01.2"	52° 57' 51.8"
	68	14° 32' 41.1"	52° 57' 44.4"
	63	14° 40' 50.6"	53° 19' 32.5"
	55	14° 51' 56.8"	53° 31' 08.1"
G3	49	14° 35' 33.0"	53° 18' 34.6"
	48	14° 35' 28.9"	53° 18' 33.4"
	45	14° 33' 03.9"	53° 18' 17.0"
	47	14° 35' 27.6"	53° 18' 24.3"
	35	14° 35' 08.3"	53° 17' 55.9"
	23	14° 31' 38.0"	53° 17' 17.5"
	24	14° 31' 55.9"	53° 17' 16.5"
	10	14° 33' 59.8"	53° 15' 52.7"
	56	14° 25' 45.3"	53° 19' 27.6"
	57	14° 25' 50.1"	53° 19' 22.6"
G4	36	14° 35' 10.8"	53° 18' 01.2"
	32	14° 34' 48.5"	53° 17' 51.7"
	27	14° 32' 26.2"	53° 17' 30.4"
	25	14° 32' 02.5"	53° 17' 11.8"
	19	14° 32' 06.8"	53° 16' 52.5"
	15	14° 33' 43.9"	53° 16' 22.9"
	6	14° 33' 23.7"	53° 15' 57.7"
	64	14° 40' 12.9"	53° 19' 55.3"
G5	42	14° 32' 38.8"	53° 18' 08.7"
	43	14° 32' 59.8"	53° 18' 11.1"
	37	14° 35' 11.8"	53° 18' 07.3"
	34	14° 35' 00.5"	53° 17' 57.2"
	28	14° 32' 27.3"	53° 17' 33.8"
	22	14° 35' 09.9"	53° 17' 14.0"
	14	14° 34' 48.3"	53° 16' 13.3"
	5	14° 33' 09.9"	53° 15' 52.8"
	59	14° 25' 46.4"	53° 19' 25.1"
	60	14° 25' 44.7"	53° 19' 21.7"
	61	14° 25' 56.9"	53° 19' 26.9"
	62	14° 25' 55.8"	53° 19' 23.8"
	65	14° 40' 09.8"	53° 19' 59.6"
G6	52	14° 34' 54.3"	53° 19' 00.9"
	53	14° 35' 00.1"	53° 19' 01.8"
	2	14° 32' 08.1"	53° 16' 03.4"
	3	14° 32' 18.9"	53° 15' 52.1"
	40	14° 34' 04.3"	53° 18' 08.6"
	39	14° 33' 53.3"	53° 18' 05.1"
	30	14° 35' 20.6"	53° 17' 40.3"
	54	14° 51' 59.9"	53° 31' 07.4"

2.3. Prace laboratoryjne

W badaniach laboratoryjnych do analiz użyto suchy materiał próbek, roztarty i przesiany przez sito o średnicy 1 mm. W częściach ziemistych badanych próbek mineralnych metodami powszechnie stosowanymi w gleboznawstwie [Lityński i in., 1976; Ostrowska i in., 1991; Sapek i Sapek, 1997; Sobczyński i in., 1996] oznaczono:

a) skład granulometryczny osadów metodą Casagrande w modyfikacji Prószyńskiego;

b) pH w wodzie i w 1 M KCl – elektrometrycznie;

c) zawartość węgla, azotu i siarki całkowitej – za pomocą analizatora elementarnego CHNS-O firmy Costech;

d) zawartość materii organicznej jako straty na żarzeniu w temperaturze 550°C [Januszkiewicz, 1978];

e) rtęć całkowitą w próbkach stałych po rozkładzie w temperaturze 700ºC – metodą absorpcyjnej spektrofotometrii masowej (ASA) za pomocą aparatu AMA 254;

f) zawartość makro- i mikroskładników zbliżoną do zawartości ogółem po wytrawieniu 0,5 g materiału glebowego w 6 ml mieszaniny stężonych kwasów HNO_3 + $HClO_4$ (w stosunku 5 : 1 z dodatkiem 1 ml H_2O_2) w piecu mikrofalowym firmy Milestone; w tak otrzymanym ekstrakcie oznaczono:

– Cd, Co, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn oraz Mn metodą ASA, za pomocą spektrofotometru absorpcji atomowej TS ICE 3000,

– Ca i Mg za pomocą spektrofotometru TS ICE 3000 metodą absorpcji atomowej,

– K i Na za pomocą spektrofotometru absorpcji atomowej TS ICE 3000 metodą emisyjną,

– P oznaczono kolorymetrycznie, metodą molibdenianową.

W próbkach mineralno-organicznych oraz organicznych (pozbawionych części szkieletowych) oznaczono wymienione parametry podanymi metodami, z wyjątkiem oznaczenia składu granulometrycznego w próbkach organicznych.

Ze względu na dużą różnorodność pobranych próbek (mineralne, mineralno-organiczne i organiczne) zawartości mikro- i makroskładników badano we frakcji poniżej 1 mm (dla próbek mineralnych i mineralno-organicznych), co umożliwiło porównanie uzyskanych wyników z danymi podawanymi dla małych zbiorników wodnych [Podlasińska i Siwek, 2006; Cieślewicz i Różański, 2010; Mielnik i Podlasińska, 2011], a nie we frakcji < 0,2 mm, podawanej przez I. Bojakowską i G. Sokołowską [1998] oraz I. Bojakowską [2001] jako właściwą do oznaczenia metali w osadach wodnych.

Dokładność stosowanych metod i procedur analitycznych oceniono na podstawie certyfikowanych materiałów odniesienia: osadów (Metals of sediment CRMO 15-050) oraz piasku gliniastego (Loamy Sand 4 CRMO 36-050).

Zestawienie szczegółowych wyników analiz, przechowywane w Katedrze Ochrony i Kształtowania Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, posłużyło do przygotowania tabel syntetycznych prezentowanych w tej pracy.

2.4. Metody statystyczne i chemometryczne

Do analiz statystycznych charakteryzujących wydzielone grupy małych zbiorników wodnych (G1, G2, G3, G4, G5, G6) wzięto próbki osadów zalegające do głębokości około 100 cm, ponieważ zanieczyszczenia metalami ciężkimi pochodzenia antropogenicznego kumulują się w wierzchnich warstwach osadów (do głębokości około 25–30 cm w oczkach młodych i 100 cm w oczkach starszych), co zostało wykazane w pracy J. Podlasińskiej i M. Podlasińskiego [2004]. Do oceny zanieczyszczenia metalami ciężkimi i zawartości makroskładników w wydzielonych seriach warstw (W1, W2, W3, W4, K) w obliczeniach statystycznych wykorzystano natomiast zawartość metali i makroskładników we wszystkich pobranych próbkach osadów z całych profili.

Duża liczba danych środowiskowych uzyskanych w badaniach oraz ich charakter wymagała zastosowania do analizy metod chemometrycznych, które są obecnie bardzo popularne w badaniach ekosystemów, zarówno wodnych, jak i lądowych [Eriksson i Hermens, 1995; Marengo i in., 1995; Panstar i in., 1999; Simeonov, 2002; Kraft i in., 2003; Astel i in., 2004; Mazerski, 2006; Zhou, 2007]. Chemometria jest stosowana do stworzenia matematycznego modelu zależności między badanymi próbkami oraz między zmiennymi opisującymi te próbki [Mazerski, 2006].

Do określenia relacji występujących między badanymi parametrami osadu a cechami charakteryzującymi zbiorniki wodne, zwanych dalej zmiennymi, zastosowano analizę podobieństw, tworząc dendrogramy metodą skupień Warda [Ward, 1963]. Przed wykonaniem analizy zmienne standaryzowano, co pozwoliło na zapewnienie jednakowego wpływu każdego testu na odległość niezależnie od jednostek miar stosowanych w indywidualnym teście.

Obliczono średnie arytmetyczne zawartości badanych pierwiastków w osadach, średnie ważone zawartości materii organicznej w warstwie osadów o miąższości 1 m oraz współczynniki korelacji Pearsona (prostej, prostoliniowej). Średnie wartości pH i median wyliczono po zamianie pH na stężenie jonów wodorowych [H^+], obliczeniu średniej i mediany oraz ponownym zlogarytmowaniu otrzymanych wartości. Do obliczeń statystycznych i wykonania rysunków wykorzystano programy Statistica ver. 9.0 i Excel.

2.4.1. Indeks geokumulacyjny i tło geologiczne

Indeksy geokumulacyjne miedzi, chromu, rtęci, ołowiu i cynku w osadach badanych oczek wyliczono według wzoru [Müller, 1981]:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{c_n}{1{,}5B_n},$$

gdzie:

c_n – stężenie pierwiastka zmierzone w badanym osadzie dennym,

B_n – tło geochemiczne.

G. Müller [1981] wyróżnił 7 klas indeksu geokumulacyjnego:

klasa	wartość	jakość osadu
0	Igeo ≤ 0	– praktycznie niezanieczyszczony
1	0 < Igeo < 1	– słabo zanieczyszczony
2	1 < Igeo < 2	– średnio zanieczyszczony
3	2 < Igeo < 3	– umiarkowanie mocno zanieczyszczony
4	3 < Igeo < 4	– silnie zanieczyszczony
5	4 < Igeo < 5	– umiarkowanie ekstremalnie zanieczyszczony
6	5 < Igeo	– ekstremalnie zanieczyszczony

Dla osadów dennych tłem jest zazwyczaj zawartość metali w łupkach ilastych [Turekian i Wedepohl, 1961]. Jednak J. Matschullat i in. [2000] oraz W. Salomons i N. Förstner [1984] stwierdzili, że wartości te są zbyt wysokie w stosunku do rzeczywistych. D.J. Huisman i in. [1997] podkreślają, że tło geochemiczne w dużym stopniu zależy od składu skały macierzystej, natomiast K. Loska i in. [2002] uważają, że tło geochemiczne podlega znacznej zmienności regionalnej, a w przypadku osadów wodnych duże znaczenie ma stopień i rodzaj antropopresji. Postanowiono zatem samodzielnie wyznaczyć tło geochemiczne dla badanego obszaru na potrzeby badań własnych i do tych wartości odnosić zawartość metali ciężkich akumulowanych w osadach dennych badanych obiektów (tab. 3). Tło geochemiczne scharakteryzowano wartością powstałą z uśrednienia zawartości danego pierwiastka w warstwie poniżej osadów wodnych dla całego omawianego obszaru. Warstwę tę tworzą piaski zwałowe, fluwioglacjalne lub gliny zwałowe.

Tabela 3. Tło geochemiczne dla osadów wodnych i gleb

Wyszczególnienie	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Graniczna zawartość metali ciężkich dla wyłączenia gleb z metalami pochodzenia antropogenicznego[1]	–	100,0	25,0	–	1000,0	50,0	70,0	150,0
Tło geochemiczne dla osadów wodnych Polski[2]	2,0	5,0	6,0	< 0,05	–	5,0	10,0	48,0
Tło geochemiczne dla piasków wodnolodowcowych słabogliniastych[3]	1,5	12,0	4,0	–	94,0	4,0	7,7	18,0
Tło geochemiczne dla piasków zwałowych gliniastych[3]	2,1	14,0	4,0	–	122,0	6,5	7,1	19,0
Tło geochemiczne dla glin zwałowych lekkich[3]	4,4	26,0	8,3	–	300,0	11,1	10,3	33,0
Tło geochemiczne dla glin zwałowych średnich[3]	5,7	37,0	10,0	–	344,0	13,7	10,7	41,0
Tło geochemiczne dla skał osadowych na głębokości 80–120 cm (wartość średnia)	4,0	27,0	7,1	–	289,0	10,2	9,8	30,0
Badania własne	3,3	11,3	6,0	0,023	98,2	6,9	6,0	34,5

[1] A. Kabata-Pendias i in. [1995], [2] I. Bojakowska i G. Sokołowska [1998], [3] K. Czarnowska [1996].

2.5. Kryteria podziału małych zbiorników wodnych

Badania terenowe wykazały znaczne zróżnicowanie osadów wypełniających misy badanych obiektów, dlatego w celu określenia potencjalnych czynników mających na nie wpływ badane zbiorniki sklasyfikowano pod względem wielu parametrów, które wykorzystano do obliczeń statystycznych:

- typu obiektu (geneza powstania),
- wielkości badanych obiektów,
- morfometrii zlewni (nachylenia zboczy, wielkości zlewni),
- występowania wody (stałe lub okresowe) oraz wielkości lustra wody,
- rodzaju użytkowania zlewni.

2.5.1. Podział zagłębień ze względu na genezę

Ustalono genezę danego zbiornika, co było możliwe dopiero po przebadaniu budowy osadów. Na tej podstawie wyróżniono dwie główne grupy:

a) oczka właściwe (*sölle*), które ze względu na głębokość od chwili powstania były stale zalewane wodą, a efektem są dziś charakterystyczne osady pochodzenia wodnego, jak gytie lub torfy;

b) oczka wtórne (*pseudosölle*), które powstawały dopiero od średniowiecza [Klafs i in., 1973; Kalettka, 1996; Pieńkowski i Podlasiński, 2002]; obiekty te z reguły nie mają w swoich dnach utworów organicznych.

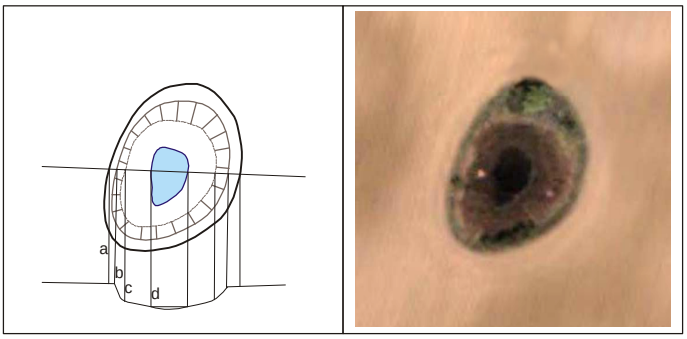
Pomimo różnej genezy wymienione obiekty odgrywają obecnie podobną rolę ekologiczną i hydrologiczną.

2.5.2. Podział zagłębień ze względu na wielkość obiektu

Za podstawę tego podziału można przyjąć kilka parametrów charakteryzujących szeroko rozumianą powierzchnię zagłębienia. Pierwszą z nich jest powierzchnia liczona po zewnętrznym obrysie użytkowania (oznaczona literą a na rys. 4). Jest ona w miarę niezmienna w czasie. Dowodem na to jest bardzo zbliżony zarys na zdjęciach satelitarnych z 2007 roku oraz mapach topograficznych z lat 1979–1981. Granica ta dotyczy sposobu użytkowania i niekoniecznie pokrywa się z obszarem oczka. Powierzchnia lustra wody (d na rys. 4) zmienia się w czasie i to zarówno w wieloleciu, jak i w ciągu roku.

Najbardziej stałe i najlepiej charakteryzujące parametry oczek to górny i dolny załom ich zboczy (b i c na rys. 4). Ustalenie tych wielkości dla większości oczek możliwe jest tylko w terenie, a część z nich (zwłaszcza oczek wtórnych – *pseudosölli*) nie ma wyraźnie widocznych linii załamań i obiekty te widoczne są tylko jako zmiana użytkowania.

W pracy uwzględniono powierzchnię obiektów liczoną po linii zmiany sposobu użytkowania oraz zaobserwowaną w trakcie badań powierzchnię lustra wody wraz z zasięgiem występowania osadów wodnego pochodzenia, która w praktyce pokrywa się z linią dolnego załomu oczek. Tę drugą wartość podano jako rozrzut (np. 200–500 m^2).



Rys. 4. Porównanie parametrów przykładowego oczka wodnego z Równiny Wełtyńskiej: a – linia zmiany użytkowania (w miarę stała w czasie), b – linia górnej krawędzi zboczy oczka (stała w czasie), c – linia dolnego załomu zboczy oczka (stała w czasie), d – linia obrysu lustra wody (zmienna w czasie)

Podział badanych obiektów ze względu na wielkość wynikał z definicji oczka podanej przez J. Koca i B. Polakowskiego [1990] oraz R. Kochanowską i in. [1997], według których oczka zajmują niewielkie powierzchnie, przeważnie od 0,02 ha do 0,6 ha, maksymalnie do 1 ha. Na podstawie tej definicji każdy badany obiekt zakwalifikowano do jednej z następujących kategorii:

– obiekty bardzo małe – o powierzchni oczka od 100 m^2 do 750 m^2,
– obiekty małe – o powierzchni od 750 m^2 do 2500 m^2,
– obiekty średnie – o powierzchni od 2500 m^2 do 6000 m^2,
– obiekty duże – o powierzchni od 6000 m^2 do 10 000 m^2.

2.5.3. Podział obiektów ze względu na miąższość osadów pochodzenia wodnego

Kryterium głębokości osadów typowych dla obiektów wodnych w dużej mierze pokrywa się z ich genezą, ale uzależnione jest też od wielkości. Miąższość osadów zdeponowanych w badanych zagłębieniach jest bardzo zróżnicowana i waha się od 15 cm do ponad 650 cm. W tej kategorii wyróżniono zbiorniki:

– bardzo płytko wypełnione osadami (do 0,5 m),
– płytko wypełnione osadami (0,5–1,0 m),
– średnio głęboko wypełnione osadami (1,0–2,0 m),
– głęboko wypełnione osadami (2,0–5,0 m),
– bardzo głęboko wypełnione osadami (ponad 5,0 m).

2.5.4. Podział obiektów ze względu na spadki w zlewni

Zlewnia jest obszarem, który często determinuje rozkład obiegu materii w przyrodzie. Intensywność zachodzących w niej procesów zależy od energii kinetycznej płynącej wody (erozja wodna), która uwarunkowana jest stopniem nachylenia terenu w jej obrębie. Wśród badanych elementów zlewni wyróżniono następujące kategorie spadków:

– teren bardzo płaski 0,0−3,0%,
– teren płaski 3,0−5,0%,
– teren o średnim nachyleniu zboczy 5,0−10,0%,
– teren o dużym nachyleniu zboczy > 10,0%.

2.5.5. Podział obiektów ze względu na sposób użytkowania zlewni

Rodzaj użytków otaczających badane obiekty (rys. 2) sklasyfikowano pod względem charakteru i wielkości potencjalnych ładunków zanieczyszczeń docierających do oczek:

a) tereny zabudowane, zabudowa wiejska (TZ);

b) grunty orne (GO), wśród których wyróżniono dodatkowe podkategorie: GW – gospodarka wielkoobszarowa, czyli obszary, na których prowadzone jest intensywne rolnictwo, RI – rolnictwo indywidualne, O – odłogi;

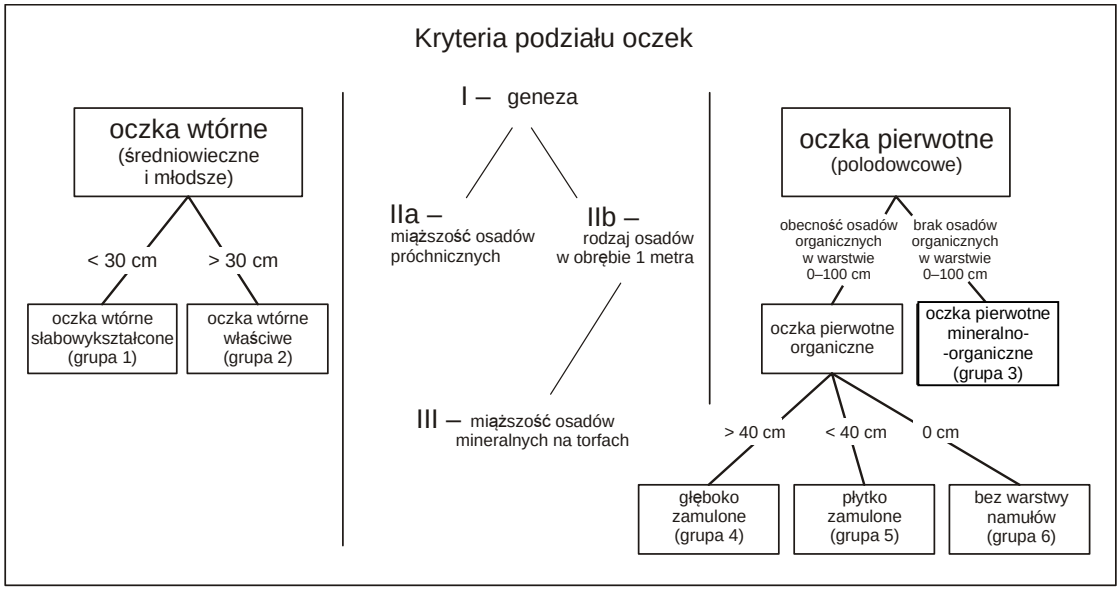
c) sady (SA);

d) lasy (L).

2.5.6. Podział obiektów zastosowany do charakterystyki badanych małych zbiorników wodnych

Biorąc pod uwagę genezę obiektu, miąższość osadów, rodzaj osadów w obrębie pierwszego metra (organiczne, mineralne, mieszane) oraz miąższość osadów zdeponowanych na torfach (w przypadku obiektów organicznych), wśród badanych obiektów wyodrębniono następujące grupy (rys. 5):

– oczka wtórne słabo wykształcone (grupa 1),
– oczka wtórne właściwe (grupa 2),
– oczka pierwotne organiczno-mineralne (grupa 3),
– oczka pierwotne organiczne, głęboko zamulone (grupa 4),
– oczka pierwotne organiczne, płytko zamulone (grupa 5),
– oczka pierwotne organiczne bez warstw namułów (grupa 6).



Rys. 5. Kryteria zastosowane w pracy do podziału małych zbiorników wodnych

3. Charakterystyka obszaru badań

Wszystkie obszary badawcze to fragmenty wysoczyzn morenowych, które mają podobne cechy, różnią się jedynie wysokością nad poziomem morza oraz nieznacznie lokalnymi warunkami klimatycznymi (tab. 4). Podstawowe charakterystyki przyrodnicze omówiono zatem na przykładzie obszaru głównego – fragmentu Równiny Wełtyńskiej [Kondracki, 2009].

Tabela 4. Wybrane cechy fizjograficzne obszarów*, na których badano małe zbiorniki wodne, mogące mieć wpływ na ich rozwój

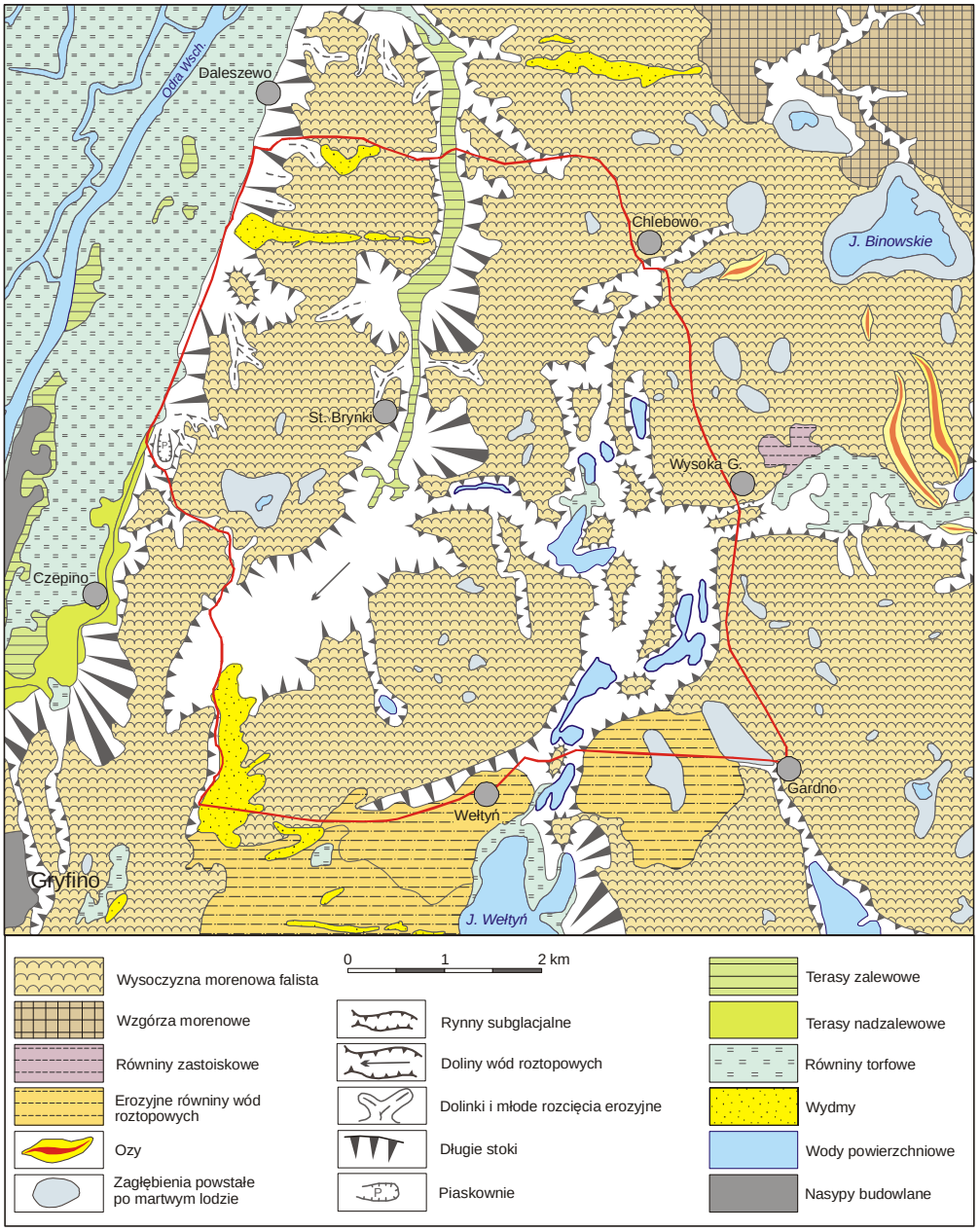
Mezoregion	Wysokość [m n.p.m.]	Podłoże	Opady [mm]	Użytkowanie terenu
Równina Wełtyńska	25–45	gliny zwałowe	530–540	użytki rolne, lasy, obszary zabudowane
Wzniesienie Szczecińskie	28–31	gliny zwałowe	530–540	użytki rolne, obszary zabudowane
Wzgórza Bukowe	122–133	gliny zwałowe	570–580	użytki rolne
Pojezierze Myśliborskie	69–72	gliny zwałowe	580–590	sady
Równina Nowogardzka	17–20	gliny zwałowe	590–610	lasy

* Podane wielkości i określenia dotyczą tylko najbliższego sąsiedztwa badanych oczek, a nie całego mezoregionu.

Północno-zachodni fragment Równiny Wełtyńskiej tworzy kilka płatów moreny falistej poprzedzielanych obszarami dolinnymi (rys. 6). Obszar ten reprezentuje typowy krajobraz młodoglacjalny z dominacją obszarów uprawnych. Charakterystyczną cechą wielu obszarów morenowych jest brak odpływu powierzchniowego [Borówka, 1992]. Na takich terenach często powstają zbiorniki wodne w postaci tzw. oczek. O tym, czy powstanie zbiornik, decyduje rodzaj podłoża. Obszar wysoczyzny zbudowany jest z gliny zwałowej o miąższości od 2 m do kilkunastu metrów [Kurzawa, 1993]. Pod gliną występują piaski fluwioglacjalne, które jako wychodnie spotyka się na długich zboczach wysoczyzny oraz miejscami w dnach największych zagłębień. Oczka wodne spotyka się przede wszystkim na terenach zbudowanych z glin, natomiast w miejscach występowania piasków występują jedynie w głębokich (na kilkanaście metrów) obniżeniach terenowych.

Wysokości bezwzględne omawianej wysoczyzny wahają się od 35 m n.p.m. do 45 m n.p.m. Najniższy punkt położony jest w dolinie Odry na wysokości 4 m n.p.m., natomiast najwyższy w południowej części obszaru badań koło miejscowości Wełtyń – 46 m n.p.m. (rys. 7).

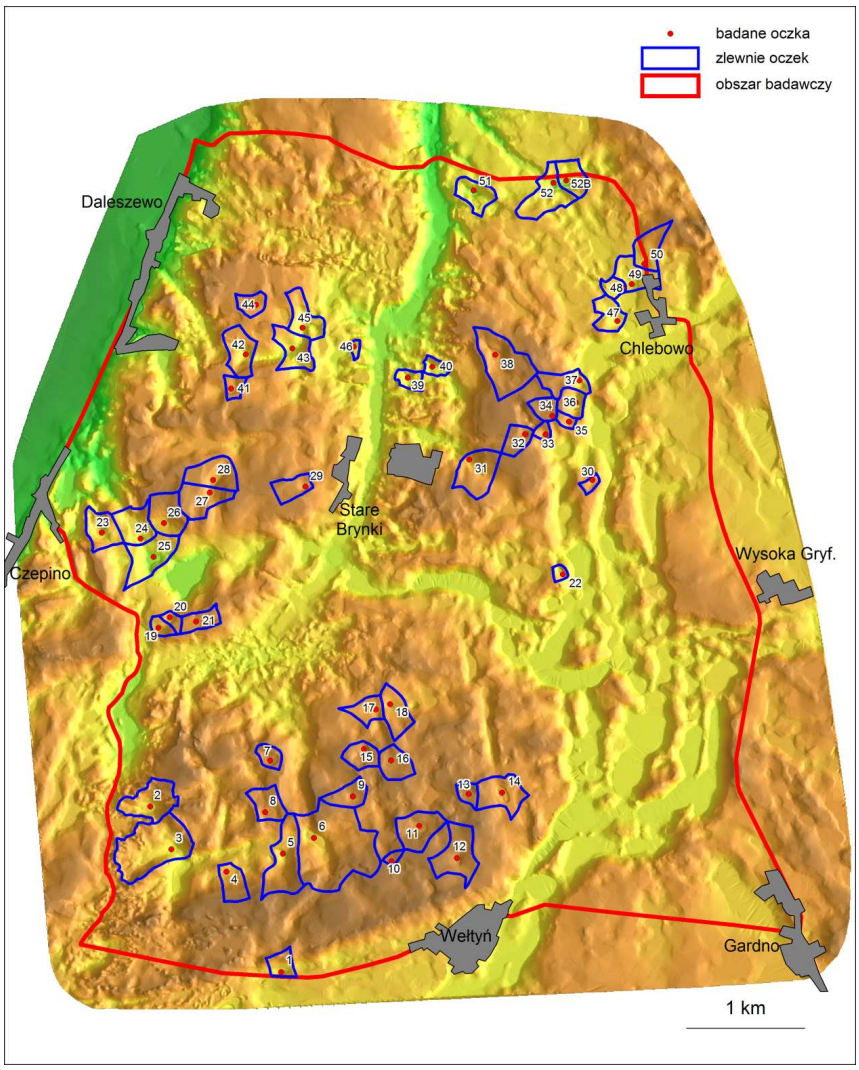
Jedną z cech rzeźby terenu, która może mieć wpływ na dostawę materii do oczka, jest nachylenie stoków warunkujące rozwój procesów erozji wodnej. Większość zboczy na terenach wykorzystywanych rolniczo ma spadki nieprzekraczające 10%, ale zdarzają się też nachylenia ponad 20-procentowe, na których zachodzi niekiedy intensywna erozja [Podlasiński, 2008], będąca przyczyną zamulania oczek wodnych (fot. 1, 2).



Rys. 6. Obszar badań (linia czerwona) na tle mapy geomorfologicznej fragmentu Równiny Wełtyńskiej [Kurzawa, 1993; źródło zmienione]

Większość oczek badanego fragmentu Równiny Wełtyńskiej jest zasilana z wód opadowych, a tylko najgłębsze mają kontakt z wodami podziemnymi. Wody gruntowe (poza wyraźnymi zagłębieniami) zalegają na znacznych głębokościach, z reguły poniżej 10–15 m (mapa hydrologiczna ark. Gardno). W takich warunkach część oczek wykazuje znaczne wahania lustra wody w ciągu roku. Wiele z nich wysycha, szczególnie latem (największa ewapotranspiracja), wówczas często na dnie pojawia się charakterystyczna roślinność (fot. 3).

Na występowanie wody w oczkach wysychających lub na głębokość lustra wody w pozostałych oczkach duży wpływ mają także wahania opadów atmosferycznych w ciągu roku, a także w ciągu kilku lat (fot. 4).

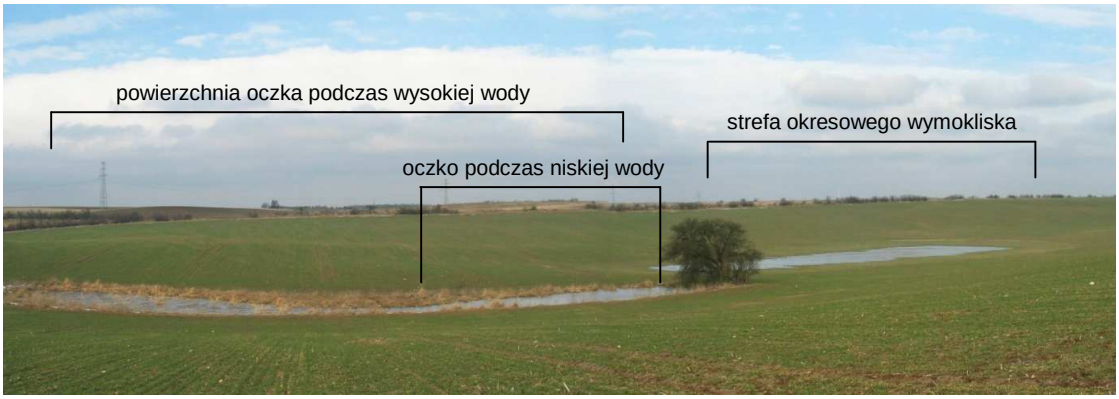


Rys. 7. Rozmieszczenie badanych oczek wraz z ich zlewniami na tle reliefu

Fot. 1. Erozja żłobinowa obserwowana w 2007 roku w Daleszewie (obiekt 42) po ulewnym opadzie burzowym (fot. M. Podlasiński)

Fot. 2. „Świeża dostawa” materiału do oczka nr 42 w 2007 roku (fot. M. Podlasiński)

Fot. 3. Zmiany lustra wody obserwowane w ciągu dwóch lat (marzec 2007 roku lewa strona i październik 2008 roku prawa) na przykładzie obiektu 31 (fot. J. Podlasiński)



Fot. 4. Wyjątkowo wysoki stan wód w oczku (nr 96) podczas roztopów w 2006 roku spowodował częściowe wylanie się wód poza obszar oczka i okresową ich stagnację (wymoklisko spowodowane głębokim przemarznięciem gleby) na obszarze piaszczystym, gdzie zwykle prowadzone są uprawy polowe (fot. M. Podlasiński)

4. Wyniki badań

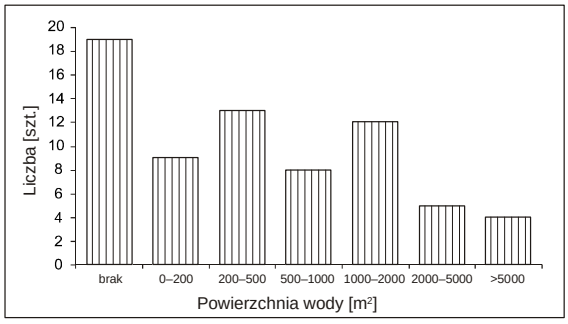
4.1. Ogólna charakterystyka badanych obiektów

Obszary młodoglacjalne charakteryzują się urozmaiconą rzeźbą. Na pierwszy plan wysuwają się tu mniej lub bardziej pofalowane wysoczyzny morenowe w postaci izolowanych płatów, oddzielonych od siebie dolinami rynnowymi lub rzecznymi. W obrębie samych płatów wysoczyznowych występuje bardzo dużo różnego rodzaju zagłębień terenowych pozostających pod wpływem działania wód powierzchniowych. Część z nich wypełniona jest na stałe wodą, część wypełnia się wodą tylko okresowo (na przykład wiosną po roztopach śniegu), a w części woda zawsze wsiąka i nie stagnuje na powierzchni. Trwałe występowanie wody uzależnione jest od głębokości (wyrazistości formy) obiektu oraz osadów leżących na jego dnie. Budowa geologiczna szczególnie wpływa na filtrację wód powierzchniowych i w przypadku występowania miąższej warstwy piasków nie prowadzi do wykształcania się zbiornika wodnego.

Zagłębienia, w których gromadzi się woda na stałe czy okresowo, nazywane są oczkami wodnymi. Obiekty te widać w terenie i na zdjęciach lotniczych, gdyż są omijane w trakcie zabiegów rolniczych. Zagłębienia, w których woda infiltruje w głąb i nie stagnuje na powierzchni, są przeważnie niewidoczne, gdyż stanowią część pól uprawnych, a woda pojawia się na nich jedynie epizodycznie, na przykład po wyjątkowo intensywnych opadach lub szybko przebiegających roztopach (wymokliska). Tego typu obiekty nie zostały uwzględnione w pracy. Należy nadmienić, że wszystkie badane obiekty mają własne zamknięte zlewnie (bez odpływu powierzchniowego).

Wśród przebadanych zbiorników wodnych najwięcej jest obiektów małych i średnich (od 750 m^2 do 2500 m^2 oraz od 2500 m^2 do 6000 m^2), następnie dużych (od 6000 m^2 do 10 000 m^2), a najmniej bardzo małych (100–750 m^2) – rysunek 8. Liczebność pozostałych grup, z wyjątkiem obiektów bardzo głębokich, jest dość wyrównana. Podczas prowadzenia badań nie stwierdzono pojawienia się lustra wody w 17 obiektach (rys. 9).

Rys. 8. Liczebność obiektów ze względu na ich wielkość

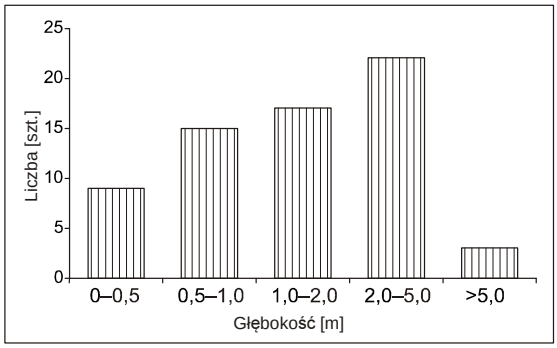


Rys. 9. Liczebność obiektów z uwzględnieniem powierzchni wody [m^2] w okresie prowadzenia badań; brak oznacza te przypadki, w których w latach prowadzenia badań nie stwierdzono obecności wód powierzchniowych, ale osady w dnie wskazują na okresowe pojawianie się jej

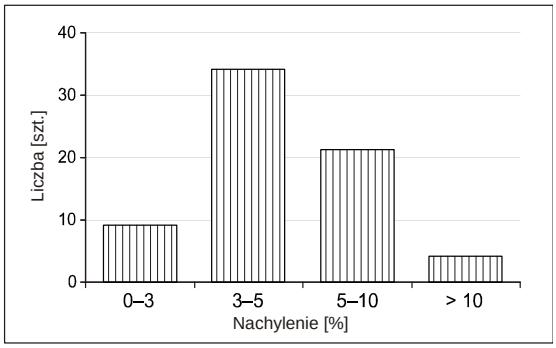
Wśród zbadanych małych zbiorników wodnych dominują obiekty głębokie (2–5 m) oraz średnio głębokie (od 1 m do 2 m) – rysunek 10. Liczebność pozostałych grup, z wyjątkiem obiektów bardzo głębokich, jest dość wyrównana.

Badane obiekty mają zróżnicowane spadki, które w wielu przypadkach przekraczają 20% (rys. 11). Jednak średnie wartości dla całej zlewni są z reguły dużo niższe i wahają się od 1,80% (nr 34) do 10,48% (nr 1) na terenach użytkowanych rolniczo, do nawet 12,90% w przypadku leśnej zlewni nr 40.

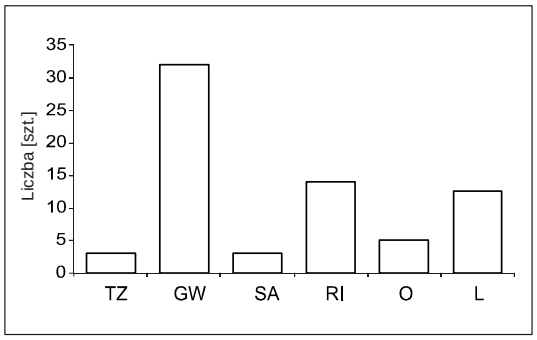
Wśród badanych obiektów dominują oczka położone w zlewniach użytkowanych przez intensywne rolnictwo w formie gospodarki wielkoobszarowej (47,1%) oraz przez rolników indywidualnych (20,6 %). Użytkowanie leśne obejmuje 16,2% badanych obiektów, 7,4% oczek znajduje się w zlewniach odłogowanych, a użytkowanie sadownicze i oczka położone w zlewniach z oddziaływaniem zanieczyszczeń osadniczych – po 4,4% (rys. 12).



Rys. 10. Liczebność obiektów w zależności od ich głębokości [m]



Rys. 11. Liczebność obiektów w zależności od średnich spadków terenu [%] w zlewni



Rys. 12. Liczebność obiektów w zależności od sposobu użytkowania zlewni

4.2. Charakterystyka obiektów w obrębie wyróżnionych grup

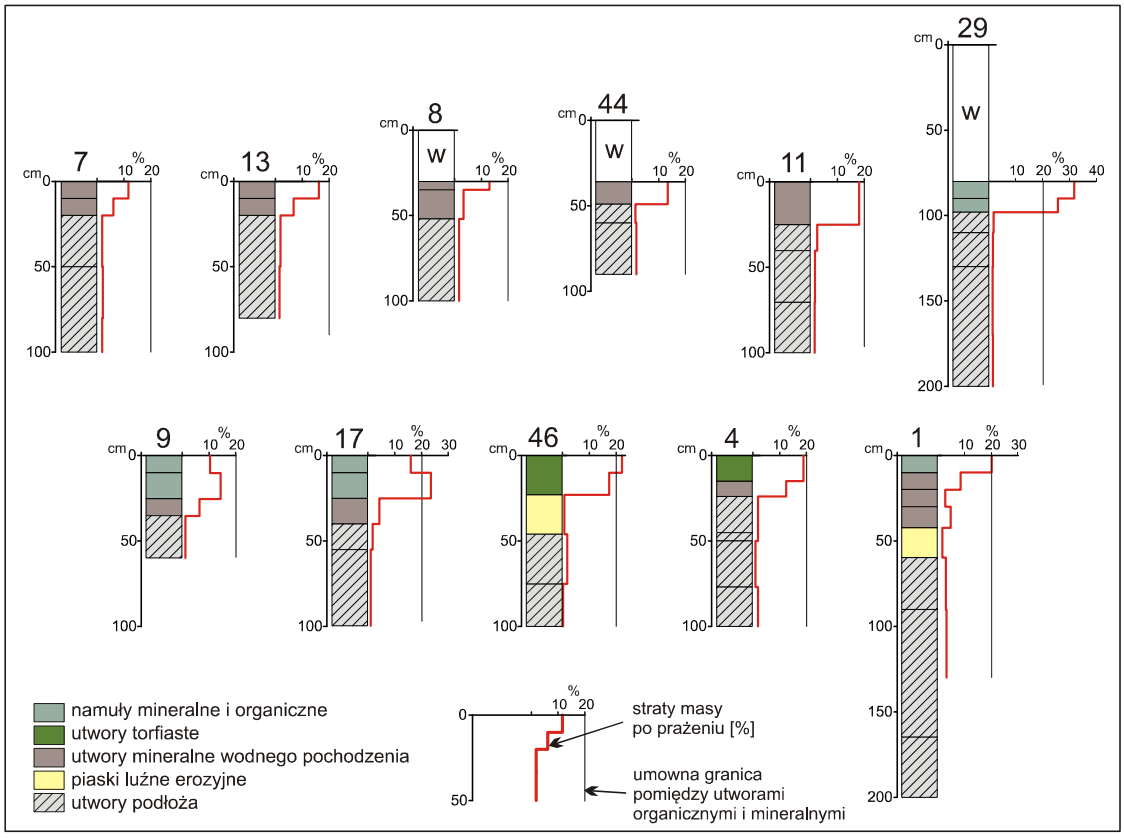
4.2.1. Oczka wtórne słabo wykształcone (G1)

Do grupy oczek wtórnych słabo wykształconych (G1) zakwalifikowano 11 profili osadów w przebadanych zbiornikach wodnych (tab. 5). Zlewnie trzech z nich są położone na terenach użytkowanych przez gospodarkę wielkoobszarową (GW), kolejne 3 – przez rolnictwo indywidualne (RI), 2 – na odłogach (O), a 3 – w lesie (L).

Tabela 5. Podstawowe parametry charakteryzujące oczka wtórne słabo wykształcone zlokalizowane na Równinie Wełtyńskiej

Numer obiektu	Sposób zagospodarowania zlewni	Powierzchnia		Zlewnia	
		oczka	wody	średnie spadki	powierzchnia
		m^2		%	ha
17	GW	2800	0*	3,29	4,99
13	GW	1190	0*	3,36	2,80
9	GW	3210	0*	2,84	5,60
29	RI	525	0–200	2,60	5,21
11	RI	7170	1000–2000	3,18	9,64
1	RI	1430	0–200	10,48	4,10
8	O	660	0–200	2,69	6,46
44	O	830	200–500	3,49	3,65
7	L	2150	0–200	4,11	3,25
46	L	440	0*	6,94	0,94
4	L	1100	0*	4,85	5,97

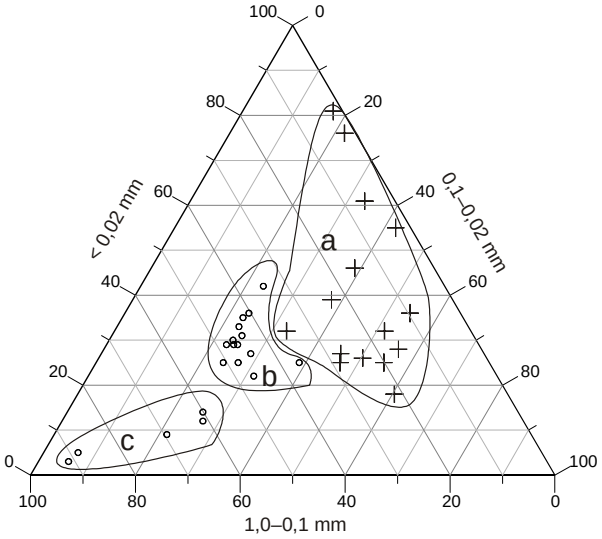
* W momencie poboru próbek oczko nie miało lustra wody.



Rys. 13. Schemat profili osadów dennych oczek wtórnych słabo wykształconych

Z reguły są to oczka bardzo małe i małe, jedynie obiekty 17 i 9 należą do średnich, a obiekt 11 zaliczono do dużych. Średnie spadki terenu w badanych zlewniach, z wyjątkiem obiektu 1, mieszczą się na ogół w kategorii płaskich i średniopłaskich (tab. 5). Są to zbiorniki powstałe stosunkowo niedawno. Do grupy tej (G1), oprócz oczek powstałych w sposób natu-

ralny, należą również zbiorniki wodne, które prawdopodobnie powstały w wyniku pogłębienia wcześniej istniejących zagłębień bądź zbiorników i wybrania większości osadów wodnego pochodzenia. Badaniami nie objęto sztucznie powstałych stawów, lecz tylko zbiorniki położone w wyraźnych zagłębieniach terenu, gdzie możliwe było wyznaczenie ich zlewni. Charakterystyczną cechą tych obiektów jest bardzo mała miąższość osadów wypełniających ich dna. Z reguły nie przekracza ona 30 cm (rys. 13). Są to głównie osady mineralne pochodzenia erozyjnego, o czym świadczy przewaga frakcji drobnych oraz dobre wysortowanie (rys. 14). Mają one charakter utworów pyłowych zwykłych, a także ilastych i iłów pylastych. Tak drobne uziarnienie jest prawdopodobnie przyczyną uszczelnienia dna tych zbiorników i zatrzymywania wody opadowej przynajmniej przez pewien czas. Najlepiej jest to widoczne w obiektach 29 i 46, których podłoże jest zbudowane z piasków, a mimo to są one obecnie zdolne do okresowego zatrzymywania wody.



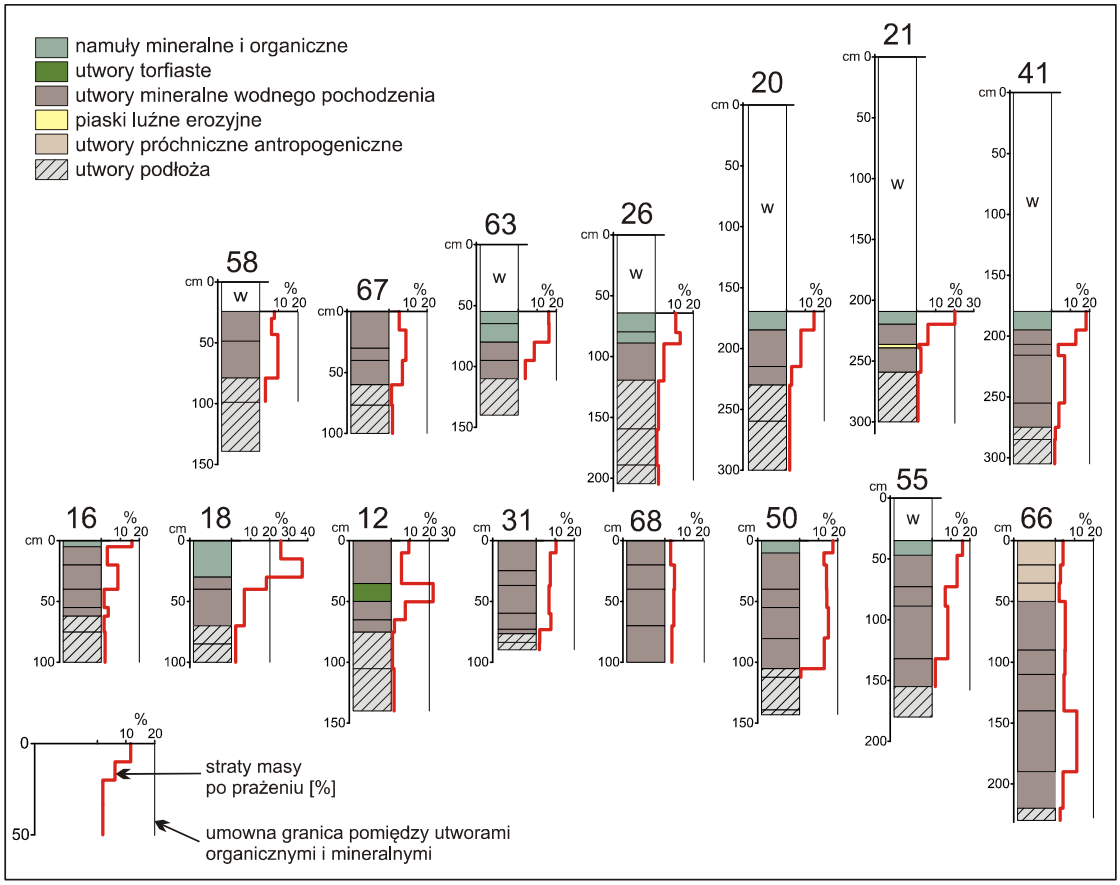
Rys. 14. Rozkład uziarnienia osadów zdeponowanych w oczkach wtórnych słabo wykształconych (a) w stosunku do osadów podłoża: gliniastych (b) i piaszczystych (c)

4.2.2. Oczka wtórne właściwe (G2)

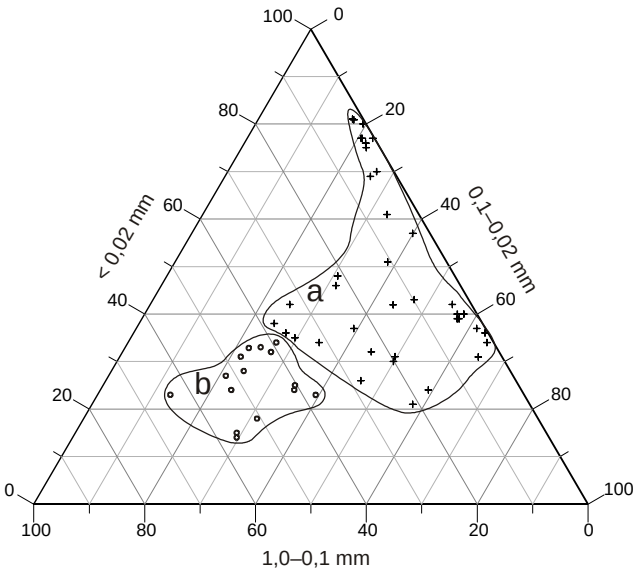
Grupę małych zbiorników wodnych – oczek wtórnych właściwych (G2) – tworzą obiekty powstałe w czasach średniowiecza [Klafs i in., 1973; Kalettka, 1996]. Podobnie jak poprzednia grupa oczka te pierwotnie były objęte procesem glebotwórczym (ale bez procesu bagiennego), co często zapisane jest w postaci wyróżniających się próchnicznych poziomów kopalnych. W okresie po wylesieniu i wystawieniu odkrytej gleby na silniejsze oddziaływanie czynników atmosferycznych rozpoczęła się nowa faza zabagniania i akumulacji materii mineralnej. Najdrobniejsze cząstki mineralne uszczelniły dno misy i doprowadziły do okresowej stagnacji wody, tworząc oczko.

W odróżnieniu od poprzedniej grupy obiekty te mają większą miąższość osadów wypełniających ich dna, które deponowane były w środowisku wodnym (rys. 15). Miąższość osadów oczek wtórnych często przekracza 1 m. Wspólną cechą z pierwszą grupą (oczka

wtórne słabo wykształcone) jest natomiast stosunkowo nieduża powierzchnia obiektów oraz brak osadów organicznych wytworzonych z torfów, choć w niektórych przypadkach mają one znaczną domieszkę materii organicznej, przekraczającą 20% ich masy, ale w postaci namułów. Podobne jest też uziarnienie osadów deponowanych w środowisku wodnym (rys. 16).



Rys. 15. Budowa geologiczna oczek wtórnych właściwych (G2)



Rys. 16. Rozkład uziarnienia osadów zdeponowanych w oczkach wtórnych właściwych (a) w stosunku do osadów podłoża (b)

Do grupy oczek wtórnych właściwych zakwalifikowano 16 z badanych oczek (tab. 6). Zlewnie siedmiu z nich znajdują się na terenach użytkowanych przez gospodarkę wielkotowarową, trzech – przez rolnictwo indywidualne, jednego – na obszarach zalesionych, trzech – w sadach, a dwóch na terenach zabudowanych (wiosek). Są to oczka bardzo małe i małe (7 obiektów) oraz średniej wielkości (4 obiekty), a obiekty 16, 38 i 67 zaliczono do dużych oczek. Zdecydowana większość obiektów położona jest w mikorozlewniach o małych i bardzo małych średnich spadkach terenu (15 obiektów), jedynie zlewnia obiektu 31 charakteryzuje się średnimi spadkami (tab. 6).

Tabela 6. Podstawowe parametry charakteryzujące oczka wtórne właściwe i ich zlewnie

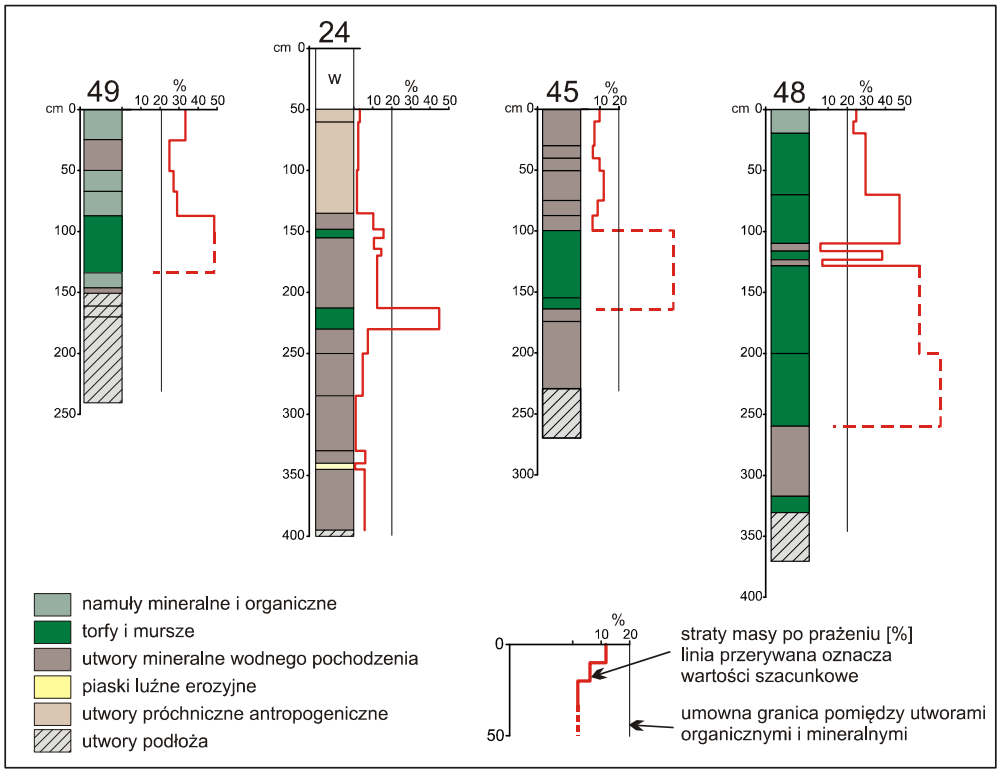
Numer obiektu	Obszar badań*	Sposób zagospodarowania zlewni	Powierzchnia oczka	Powierzchnia wody	Zlewnia	
			m^2		średnie spadki	powierzchnia
					%	ha
41	RW	GW	1950	200–500	3,92	14,08
31	RW	GW	2050	500–1000	5,22	10,80
20	RW	GW	1300	200–500	4,55	1,93
21	RW	GW	3180	1000–2000	2,73	4,68
18	RW	GW	2600	0	4,15	7,43
16	RW	GW	8460	0	2,59	6,43
58	WS	GW	1360	200–500	3,12	3,23
26	RW	RI	2700	500–1000	6,82	11,16
12	RW	RI	2520	0	2,26	12,01
38	RW	RI	18 070	10000	3,99	17,01
55	PG	L	300	0–100	3,85	0,95
66	PM	SA	2300	0	3,22	11,88
67	PM	SA	7400	1000–2000	3,87	7,54
68	PM	SA	790	0–100	4,15	2,94
50	RW	TZ	1120	200–500	3,69	7,02
63	WB	TZ	4100	2000–5000	3,91	3,00

* RW – Równina Wełtyńska, WZ – Wzgórza Szczecińskie, PG – Puszcza Goleniowska, PM – Pojezierze Myśliborskie, WB – Wzgórza Bukowe, GW – gospodarka wielkoobszarowa.

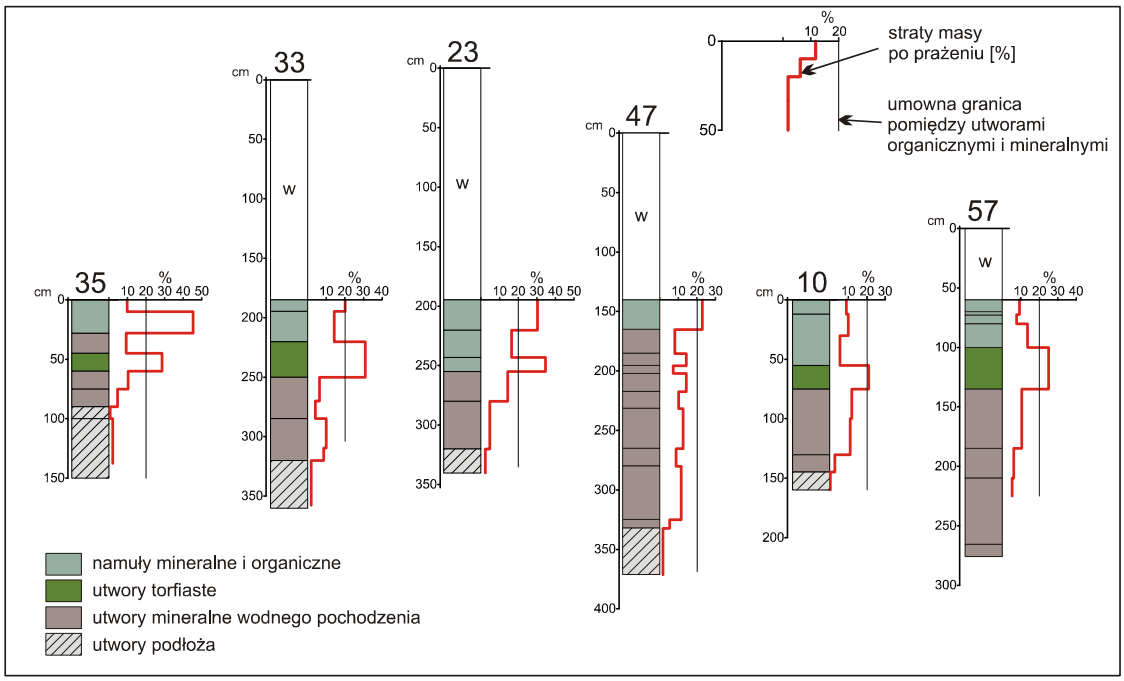
4.2.3. Oczka pierwotne mineralno-organiczne (G3)

Grupa ta łączy w sobie cechy oczek pierwotnych (G4, G5 i G6) i wtórnych (G1 i G2). Przejawia się to głównie w naprzemiennym występowaniu warstw mineralnych i organicznych. Ze względu na obecność torfów obiekty te można dodatkowo podzielić na dwie podgrupy: oczka z etapami akumulacji torfotwórczej (rys. 17) oraz oczka bez akumulacji torfów, ale mające namuły organiczne lub utwory torfiaste (rys. 18). Wśród tych obiektów wyróżnia się oczko nr 24, które prawdopodobnie zostało częściowo zasypane przez człowieka, gdyż

wierzchnią warstwę (w odróżnieniu od pozostałych osadów) tworzą próchniczne utwory piaszczyste i gliniaste przypominające poziom próchniczny gleb leżących w jego otoczeniu.



Rys. 17. Budowa oczek mineralno-organicznych z torfem



Rys. 18. Budowa oczek mineralno-organicznych bez torfu

Drugim wyróżniającym się obiektem jest oczko nr 48, które budową przypomina oczka z piątej grupy (G5). Jednak w górnej części (zbadano tylko 1 m) torfy są silnie zamu-

lone, o wiele bardziej niż w obiektach piątej grupy (oczka pierwotne organiczne płytko zamulone). Pomimo silnego zamulenia proces torfotwórczy nie został zatrzymany. Dopiero ostatnia warstwa namułów wskazuje na zmianę warunków akumulacji w oczku.

W grupie oczek pierwotnych mineralno-organicznych dominują położone w zlewniach użytkowanych przez gospodarkę wielkoobszarową (8 obiektów), dwa kolejne mają zlewnie użytkowane przez rolników indywidualnych, a jedno znajduje się w strefie oddziaływania zanieczyszczeń z obszaru wsi Chlebowo (tab. 7).

Tabela 7. Podstawowe parametry charakteryzujące oczka pierwotne mineralno-organiczne i ich zlewnie

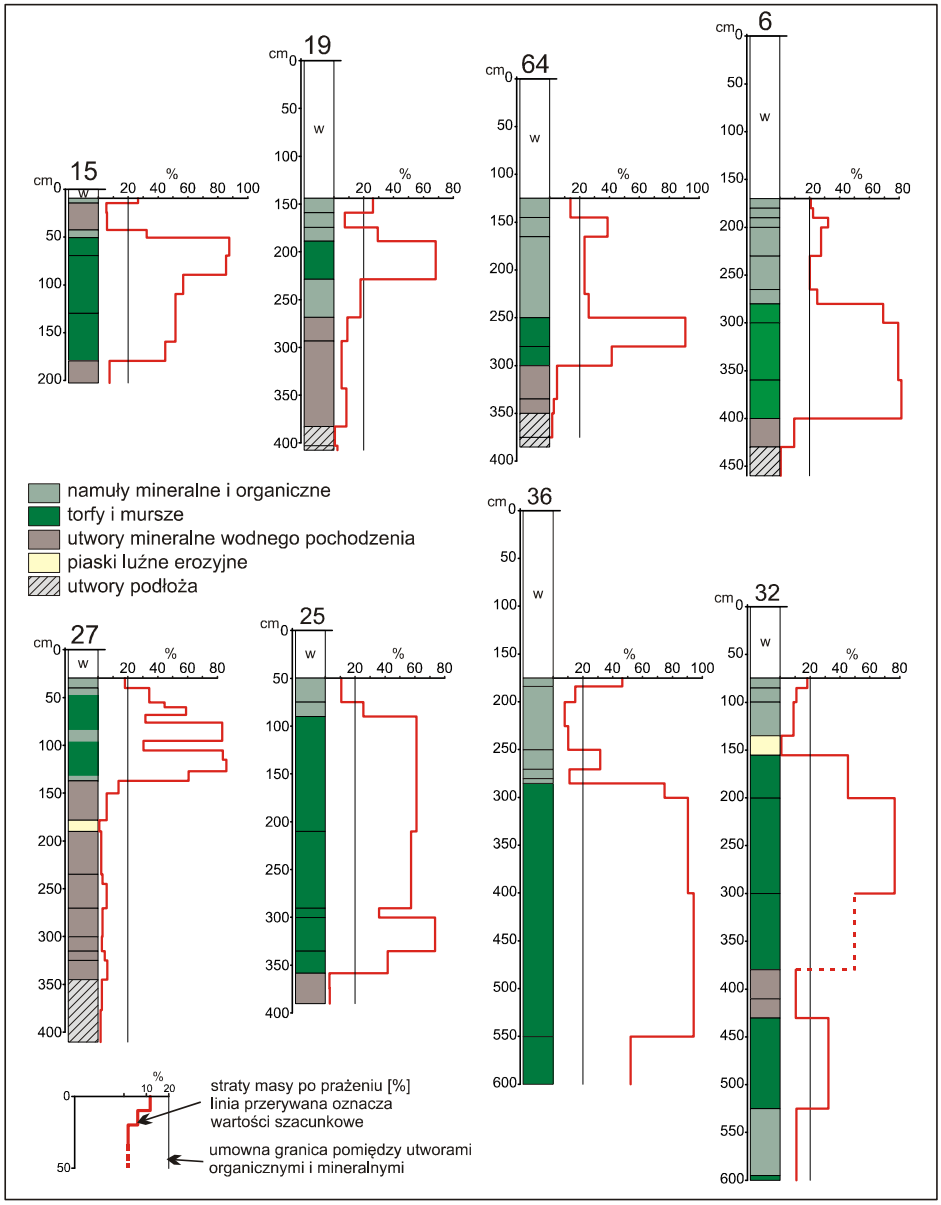
Numer obiektu	Obszar badań*	Sposób zagospodarowania zlewni	Powierzchnia		Zlewnia	
			oczka	wody	średnie spadki	powierzchnia
			m^2		%	ha
24	RW	GW	820	0	6,53	8,59
10	RW	GW	657	0	3,13	1,28
45	RW	GW	1570	0	7,28	7,88
35	RW	GW	1510	0–200	5,65	1,64
33	RW	GW	2010	200–500	6,98	1,62
47	RW	GW	2950	1000–2000	4,94	5,86
56	WS	GW	3950	1000–2000	3,72	2,56
57	WS	GW	421	200–500	3,63	1,53
23	RW	RI	2780	1000–2000	7,43	7,64
48	RW	RI	2920	200–500	3,86	2,64
49	RW	TZ	6300	1000–2000	3,86	2,64

* Objaśnienia jak pod tabelą 6.

4.2.4. Oczka pierwotne organiczne głęboko zamulone (G4)

Obiekty zakwalifikowane do grupy G4 (oczek pierwotnych głęboko zamulonych) charakteryzują się znacznym zamuleniem lub nagromadzeniem materii mineralnej denudacyjnego pochodzenia (rys. 19). Miąższość namułów jest w nich większa niż 40 cm, a nawet przekracza 1 m (obiekty 64, 6 i 36). W zdecydowanej większości są to osady mineralno-organiczne o stratach żarzenia wynoszących około 20%.

Do grupy tej zakwalifikowano 8 z przebadanych oczek (tab. 8). Zlewnie czterech z nich leżą na terenach użytkowanych przez gospodarkę wielkotowarową, kolejne 3 – przez rolnictwo indywidualne, a jedno – na obszarach odłogowanych. Są to oczka małe (3 obiekty), średnie (2 obiekty) i duże (3 oczka). Zdecydowana większość obiektów położona jest w mikorozlewniach o małych spadkach terenu (5 obiektów), zlewnie dwóch obiektów charakteryzują się średnimi spadkami, a obiekt 36 – dużymi.



Rys. 19. Budowa oczek pierwotnych organicznych głęboko zamulonych

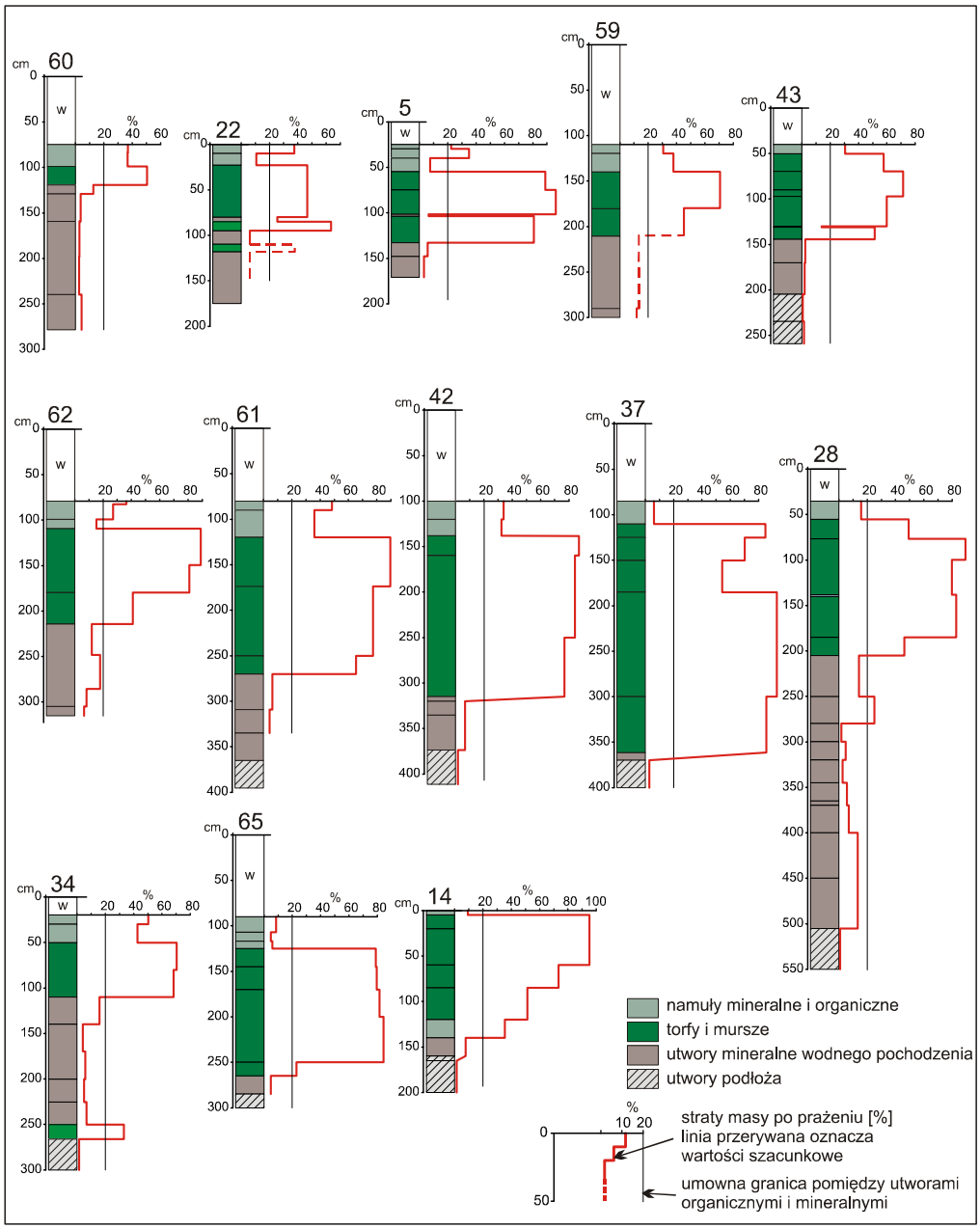
Tabela 8. Podstawowe parametry charakteryzujące oczka pierwotne organiczne głęboko zamulone i ich zlewnie

Obiekt	Obszar badań*	Sposób zagospodarowania zlewni	Powierzchnia		Zlewnia	
			oczka	wody	średnie spadki	powierzchnia
			m^2		%	ha
36	RW	GW	12120	do 10 000	10,06	4,72
25	RW	GW	5100	1000–2000	7,09	35,33
32	RW	GW	2720	200–500	3,15	4,64
15	RW	GW	1920	500–1000	3,78	5,35
19	RW	RI	2260	500–1000	6,11	2,45
27	RW	RI	2150	500–1000	4,14	9,11
64	WB	RI	3970	2000–5000	4,07	10,72
6	RW	O	20000	do 15 000	4,51	38,62

* Objaśnienia jak pod tabelą 6.

4.2.5. Oczka pierwotne organiczne płytko zamulone (G5)

Obiekty zaliczone do grupy G5 (oczek pierwotnych płytko zamulonych) są obecnie w fazie zamulania torfów, co przejawia się w obecności namułów mineralnych i mineralno-organicznych w wierzchnich warstwach. Wszystkie obiekty tej grupy mają stosunkowo cienką warstwę namułów, nieprzekraczającą 40 cm, ale różnią się od siebie miąższością torfów (wiekiem) – rysunek 20.



Rys. 20. Budowa oczek pierwotnych organicznych, płytko zamulonych

Najmniejszą (10 cm) miąższością torfów charakteryzuje się oczko nr 14, a największą (ponad 250 cm) oczko nr 37. W obiektach tych stwierdzono też występowanie mineralnych

utworów wodnego pochodzenia leżących pod torfami o sporej miąższości (poza obiektami 65 i 37), co świadczy o bardziej głębokowodnych warunkach panujących we wczesnej historii ich rozwoju. W okresie badań oczka te miały zawsze otwarte lustro wody (z wyjątkiem obiektów 22 i 14) – rysunek 20, tabela 9. Obecność wody jest czynnikiem sprzyjającym rozprowadzaniu po całym zbiorniku materii mineralnej dostarczanej z zewnątrz. Wierzchnią warstwę tworzą zamulone torfy oraz utwory mineralne o charakterze utworów pyłowych (mułków) i iłów pylastych. Zgodnie z klasyfikacją podaną przez H. Okruszko [1988] zamulenie torfów można określić jako silne.

Tabela 9. Podstawowe parametry charakteryzujące oczka pierwotne organiczne płytko zamulone i ich zlewnie

Numer obiektu	Obszar badań*	Sposób zagospodarowania zlewni	Powierzchnia		Zlewnia	
			oczka	wody	średnie spadki	powierzchnia
			m^2		%	ha
34	RW	GW	1320	200–500	1,85	3,70
42	RW	GW	3380	1000–2000	6,61	8,29
43	RW	GW	977	200–500	8,25	18,84
37	RW	GW	4350	1000–2000	5,67	6,30
22	RW	GW	1560	0	8,71	1,34
59	WS	GW	2215	500–1000	4,30	1,64
62	WS	GW	1210	500–1000	3,37	1,99
60	WS	GW	3490	1000–2000	5,77	3,02
61	WS	GW	4760	2000–5000	3,08	5,12
14	RW	GW	7200	0	3,60	10,03
28	RW	RI	5900	500–1000	4,03	9,34
5	RW	O	4920	1000–2000	5,46	14,27
65	WB	O	7350	do 10 000	4,68	17,45

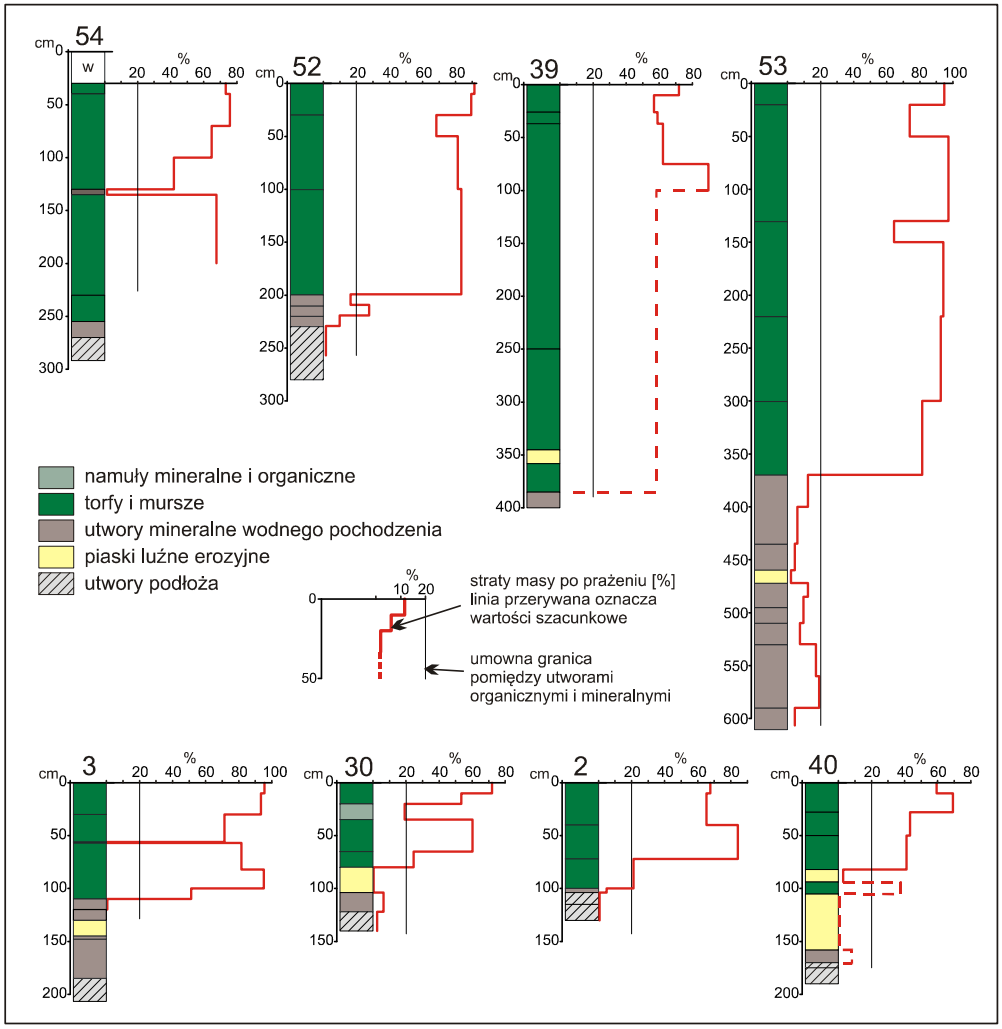
* Objaśnienia jak pod tabelą 6.

Obiekty z opisywanej grupy różnią się ponadto rodzajem podłoża. W tych, w których osiągnięto utwory podłoża, stwierdzano zarówno zwięzłe i słabo przepuszczalne gliny (obiekty 42, 43, 28), jak i piaski luźne (obiekty 34, 65) – rysunek 20.

W grupie oczek pierwotnych płytko zamulonych (G5) dominują oczka położone w zlewniach użytkowanych przez gospodarkę wielkotowarową (10 obiektów), dwa obiekty znajdują się w zlewni odłogowanej, a jeden obiekt na terenach użytkowanych przez rolnictwo indywidualne.

4.2.6. Oczka pierwotne organiczne bez warstwy namułów (G6)

Oczka w grupie G6 (pierwotne, organiczne, bez warstwy namułów) są od powierzchni wypełnione torfem i czasami gytią, a proces torfotwórczy nie został do dziś przerwany (rys. 21). W niektórych obiektach proces torfotwórczy mógł trwać przez cały holocen.



Rys. 21. Budowa oczek pierwotnych organicznych bez warstwy namułów

Cechą odróżniającą poszczególne obiekty jest miąższość torfów, świadcząca o różnym czasie akumulacji materii organicznej (rys. 21). Waha się ona od 60 cm do ponad 350 cm. Obecnie w obiektach tych, w wierzchnich warstwach, nie zachodzi proces akumulacji większej ilości materii mineralnej. Obserwowane jest tylko niewielkie zamulenie torfów, a straty żarzenia z reguły są wyższe niż 70%. Ma to odzwierciedlenie w odmienności panujących warunków przyrodniczych oraz sposobie użytkowania otaczającego terenu. Ponad 60% obiektów położonych jest w lesie, a tylko 37% znajduje się na terenie użytkowanym rolniczo (tab. 10). Las z racji funkcji ochronnych hamuje rozwój procesów denudacyjnych, które są głównym źródłem materiału mineralnego transportowanego z wodami powierzchniowymi i wiatrem.

Inne warunki panują na obszarach rolniczych. Obiekty śródpolne tej grupy mają podobną wielkość (0,65–0,79 ha), są zatem dużymi oczkami. Podobna jest też wielkość ich zlewni, ale już przeciętne spadki różnią się od 3,6% do 8,1%. Obiekt 53 ma największe spadki, przekraczające nawet 20%, lecz są one w większości zadarnione. Jest on również ograniczony od strony pól wyraźnymi terasami naoranymi, które „przechwytują” znaczną ilość grubszego materiału erozyjnego, a drobniejszy materiał deponowany jest u ich podnóża.

Tabela 10. Podstawowe parametry charakteryzujące oczka pierwotne organiczne bez namułów i ich zlewnie

Numer obiektu	Obszar badań*	Sposób zagospodarowania zlewni	Powierzchnia		Zlewnia	
			oczka	wody	średnie spadki	powierzchnia
			m^2		%	ha
52	RW	RI	6600	3500	5,60	10,99
53	RW	RI	6560	3600	8,10	6,17
30	RW	L	470	0	2,76	1,45
54	PG	L	1500	200–500	2,95	5,86
40	RW	L	1600	0–200	12,88	2,69
39	RW	L	3100	200–500	10,98	3,15
2	RW	L	7950	0	8,49	11,16
3	RW	L	6750	0	8,28	23,08

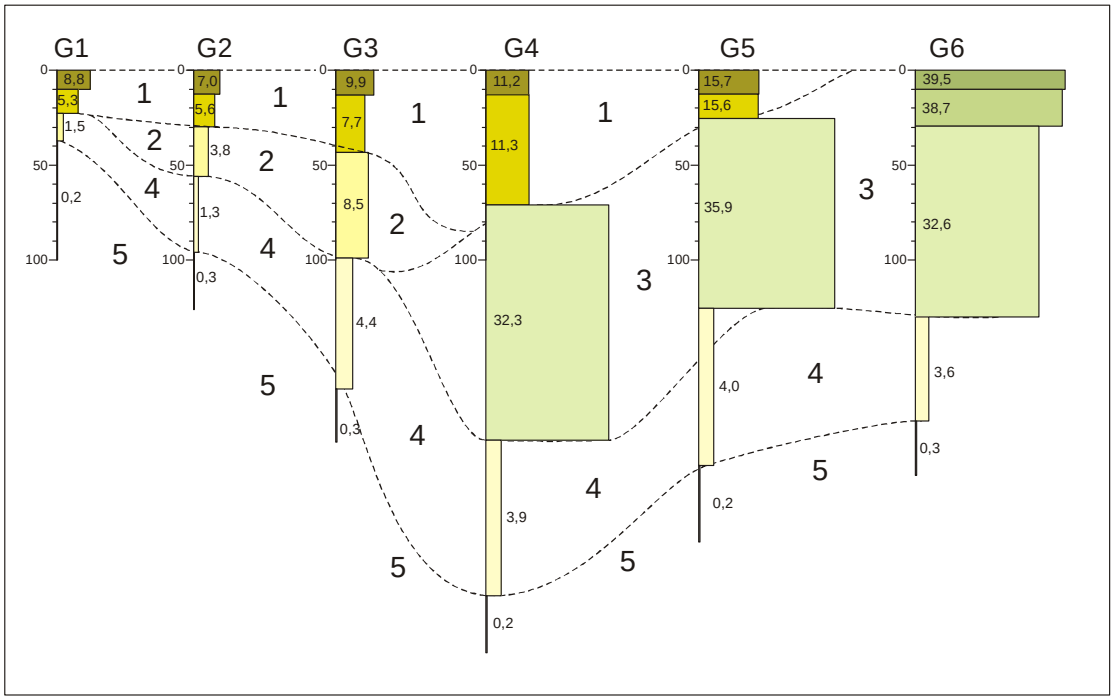
* Objaśnienia jak pod tabelą 6.

4.3. Modele litologicznej sekwencji osadów w poszczególnych grupach

Zebrany materiał geologiczny pozwolił na ustalenie pewnego następstwa litofacjalnego w obrębie osadów wypełniających badane obiekty w ramach wydzielonych grup (rys. 22).

Najprostszy model wypełnienia występuje w obrębie oczek wtórnych (G1 i G2) oraz oczek pierwotnych mineralno-organicznych (grupa G3) – rysunek 22. Podłoże (5) tych obiektów tworzą przeważnie dwie grupy osadów: gliny zwałowe lub, rzadziej, piaski wodnolodowcowe (rys. 22). Powyżej występuje kopalny poziom próchniczny gleby z okresu przed powstaniem oczka oraz pozostałe warstwy wodnego pochodzenia o charakterze mułków (pyłów ilastych oraz iłów pylastych) i niewielkiej ilości materii organicznej (4 na rys. 22). W stropie występują dwie serie warstw: wierzchnia warstwa (1 – najczęściej dwudzielna) oraz głębiej leżąca druga warstwa (2), związane z sedymentacją w środowisku wodnym. W grupie oczek pierwotnych mineralno-organicznych druga seria warstw (2) zawiera czasami wstawki osadów organicznych, ale z reguły o niedużej miąższości, natomiast nie występuje ona w oczkach najsłabiej wykształconych (G1).

W grupie oczek pierwotnych organicznych płytko i głęboko zamulonych (G4 i G5) można wyróżnić trzy zasadnicze warstwy z okresu wodnego (1–3–4) oraz podłoże (5). Pierwszą warstwę (1) tworzą typowe namuły i gytie mineralne charakterystyczne dla utworów deponowanych w środowisku wodnym, przy czym w grupie G4 (oczka pierwotne organiczne głęboko zamulone) warstwa ta ma wyraźnie większą miąższość i zawiera mniej materii organicznej. Niżej występuje warstwa osadów organicznych (3) zbudowana głównie z torfów o różnym stopniu rozkładu i zamulenia, ale o podobnej miąższości w obydwu grupach. Czwartą warstwę (4) tworzą pozostałe osady mineralne deponowane w środowisku wodnym, mające charakter iłów pylastych (mułków) i zawierające próchnicę.



Rys. 22. Schematyczny układ warstw według wydzielonych grup oczek wyrażony jako średnia miąższość osadów (cm) i średnia zawartość węgla (% C_{tot}); objaśnienia w tekście

Pierwotne oczka organiczne bez warstwy namułów (G6) różnią się od wyżej opisanych brakiem namułów oraz występowaniem torfów i murszy (3) o stosunkowo niskim zamuleniu od samej powierzchni. Sekwencja osadów stwierdzona w grupach oczek G4 i G5 jest zbliżona do modelu litologicznego osadów wypełniających tzw. śródwysoczyznowe baseny bezodpływowe określonego przez R.K. Borówkę [1992].

4.4. Charakterystyka geochemiczna badanych osadów dennych

W badanych osadach reprezentujących poszczególne grupy oczek oznaczono wybrane właściwości fizyczne i chemiczne: skład granulometryczny, odczyn, zawartość substancji organicznej oraz zawartość całkowitą makro- i mikroskładników. Pierwsze trzy parametry: skład granulometryczny, odczyn oraz zawartość materii organicznej, mają istotny wpływ na wielkość sorpcji zarówno mikro-, jak i makroelementów.

Wyniki badań osadów w każdej z wyodrębnionych grup przestawiono w tabelach 11–45. Zamieszczono w nich dane dla warstwy osadów od 0 cm do 100 cm w profilu, licząc od stropu osadów deponowanych w oczkach.

Rozkłady opisujące zawartość metali ciężkich i makroskładników w badanych profilach wydzielonych grup oczek charakteryzują się wysoką skośnością prawostronną (tab. 13, 15, 19, 21, 25, 27, 31, 33, 37, 39, 43 i 45), charakterystyczną dla zbioru próbek środowiskowych, w którym występuje duża liczba próbek o małych wartościach, i niewielką o ekstremalnie wysokich. W pracy przyjęto zatem, że głównym parametrem opisu badanych populacji próbek będzie mediana, która pozwala na uniknięcie wpływu pojedynczych ekstremalnie wy-

sokich zawartości badanych pierwiastków na zawyżanie średniej. Przykładowo, średnia zawartość rtęci w osadach z grupy oczek wtórnych słabo wykształconych jest 2,5 razy wyższa od mediany (tab. 13).

4.4.1. Charakterystyka geochemiczna osadów zdeponowanych w oczkach wtórnych słabo wykształconych

Zawartość substancji organicznej w tej grupie oczek jest silnie zróżnicowana, na co wskazuje wielkość odchylenia standardowego – zarówno dla strat na żarzeniu, jak i całkowitej zawartości węgla – jest większa od mediany, odpowiednio 2,8 oraz 4,0 razy (tab. 11). Wśród badanych próbek 56% stanowią próbki o niskiej i średniej zawartości materii organicznej, a osady denne tej grupy oczek należą głównie do osadów o charakterze mineralnym oraz mineralno-organicznym.

Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 12, w grupie oczek wtórnych słabo wykształconych przeważają próbki o odczynie kwaśnym i bardzo kwaśnym (ponad 90%), stwarzając sprzyjające warunki do migracji metali ciężkich. Mediany o wartości pH H_2O i pH KCl obliczone dla wszystkich próbek zalegających na głębokości do 1 metra od stropu osadów wynoszą odpowiednio 4,49 i 4,55 (tab. 12). Osady te wykazują zróżnicowaną zawartość metali ciężkich i makroelementów (tab. 13−15). Położenie badanych obiektów w granicach obszaru Natura 2000, w strefie w zasadzie wolnej od wpływów intensywnego przemysłu i narażonych jedynie na oddziaływanie emisji z Zespołu Elektrowni Dolna Odra w Nowym Czarnowie koło Gryfina, wpływa na stosunkowo małą zawartość metali i makroskładników w osadach badanych oczek. Rozpatrując zawartość metali ciężkich, wyrażoną wartością mediany oraz wartościami maksymalnymi, można stwierdzić, że koncentracje metali (z wyjątkiem cynku) w osadach oczek wtórnych słabo wykształconych kwalifikują je do osadów o zawartościach niskich, zarówno po uwzględnieniu klasyfikacji podawanej przez A. Kabatę-Pendias i in. [1995], jak i przedstawionej w ustawach określających wartości dopuszczalne stężeń pierwiastków w glebie lub ziemi [Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2002a, 2002b; Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi, 2002].

Tabela 11. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące uziarnienia i niektórych właściwości chemicznych próbek reprezentujących oczka wtórne słabo wykształcone

Parametry statystyczne	Udział frakcji [%]*				pH H_2O**	pH w 1M KCl	Straty na żarzeniu** [%]	C tot** [g · kg^{-1}]
	1,0–0,1 mm	0,1–0,02 mm	< 0,02 mm	< 0,002 mm				
$\bar{x}$	38,0	34,5	27,5	11,3	4,36	4,11	7,2	32,9
Me	42,0	31,6	27,0	12,0	4,49	4,55	2,6	8,3
S	21,7	14,3	12,3	4,8	−	−	8,0	41,0
x_{min}	2,9	5,8	3,0	2,0	3,60	3,01	0,2	0,4
x_{max}	91,3	69,2	55,0	27,0	6,57	6,09	31,7	129,8
Q_1	20,6	23,7	21,0	8,0	−	−	1,6	1,7
Q_3	47,9	45,7	35,0	14,0	−	−	12,8	64,1
CV	57,1	41,5	44,9	42,5	−	−	110,8	124,5
Skośność	0,44	0,37	0,08	0,61	−	−	1,29	1,05
Kurtoza	−0,17	−0,41	−0,21	1,12	−	−	0,72	−0,40

* n = 49 próbek. ** n = 52 próbki.

Tabela 12. Udział próbek w określonym zakresie pH w 1 M KCl

pH	Odczyn	Udział próbek [%]
< 4,5	silnie kwaśny	52
4,6–5,5	kwaśny	40
5,6–6,5	lekko kwaśny	8
6,6–7,2	obojętny	0
> 7,2	alkaliczny	0

Tabela 13. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące zawartości mikroelementów i metali ciężkich w osadach oczek wtórnych słabo wykształconych (G1)*

Parametry statystyczne	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
$\bar{x}$ [mg · kg^{-1}]	4,37	13,50	10,12	0,098	90,4	8,50	16,10	62,0	23466
Me [mg · kg^{-1}]	2,89	12,75	9,21	0,040	71,5	6,94	10,82	41,4	10112
S [mg · kg^{-1}]	3,50	7,29	7,71	0,151	73,0	5,55	14,56	78,8	37346
x_{min} [mg · kg^{-1}]	0,63	0,00	0,11	0,005	12,6	0,00	0,10	4,9	868
x_{max} [mg · kg^{-1}]	14,03	32,77	33,16	0,664	448,6	25,95	54,34	490,3	170049
Q_1 [mg · kg^{-1}]	1,86	9,34	3,51	0,017	52,1	4,46	4,95	26,2	6877
Q_3 [mg · kg^{-1}]	6,03	17,71	15,16	0,100	104,3	12,47	28,76	64,7	18535
CV [%]	80,3	54,0	76,2	154,0	80,8	65,3	90,5	127,1	159,1
Skośność	1,33	0,64	0,96	2,66	2,86	0,84	1,07	4,04	2,70
Kurtoza	1,03	0,60	0,51	6,58	11,06	0,60	0,18	19,09	6,60

* n = 52 próbki.

Tabela 14. Indeksy geokumulacyjne (Igeo) i klasy indeksów geokumulacyjnych miedzi, chromu, rtęci, ołowiu i cynku w wierzchniej warstwie osadów oczek wtórnych słabo wykształconych (G1)

Numer obiektu	Sposób zagospodarowania zlewni	Cu		Cr		Hg		Pb		Zn	
		Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa
9	GW	1,61	2	0,95	1	1,12	2	2,45	3	1,03	2
13	GW	0,28	1	–0,78	0	1,57	2	1,66	2	0,43	1
17	GW	1,37	2	0,86	1	2,13	3	2,59	3	0,68	1
1	RI	1,88	2	0,81	1	2,54	3	2,30	3	2,59	3
11	RI	0,60	1	–0,50	0	1,71	2	1,19	2	–0,08	0
29	RI	0,96	1	0,06	1	2,82	3	1,76	2	1,87	2
8	O	0,78	1	0,70	1	1,93	2	1,95	2	0,87	1
44	O	0,37	1	–0,28	0	1,98	2	1,77	2	–0,14	0
4	L	0,29	1	–0,36	0	2,49	3	1,97	2	–0,10	0
7	L	0,45	1	–0,22	0	–0,52	0	1,99	2	–0,34	0
46	L	1,05	2	–0,02	0	4,26	5	2,04	3	–1,12	0

* Objaśnienia jak pod tabelą 6.

Jedynie materiał pobrany z dwóch pierwszych warstw obiektu 1 charakteryzuje się wysokimi zawartościami cynku (odpowiednio 310 i 490 mg $Zn \cdot kg^{-1}$), które przekraczają dopuszczalne stężenia tego pierwiastka dla gleb [Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi, 2002], lecz są nadal znacznie poniżej poziomu określającego skażenie urobku pochodzącego z pogłębiania między innymi zbiorników wodnych i stawów cynkiem (≥1000 $mg \cdot kg^{-1}$) [Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2002a].

Tabela 15. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące zawartości makroskładników w osadach oczek wtórnych słabo wykształconych*

Parametry statystyczne	Ca	Mg	Na	K	P	N	S
$\bar{x}$ [$g \cdot kg^{-1}$]	1,71	2,18	0,15	7,71	0,69	2,63	0,71
Me [$g \cdot kg^{-1}$]	1,24	2,12	0,10	3,66	0,66	0,54	0,17
S [$g \cdot kg^{-1}$]	2,07	1,16	0,18	13,83	0,43	3,21	1,08
x_{min} [$g \cdot kg^{-1}$]	0,22	0,25	0,02	0,07	0,06	0,04	0,00
x_{max} [$g \cdot kg^{-1}$]	11,91	4,97	1,11	67,02	1,95	10,20	4,76
Q_1 [$g \cdot kg^{-1}$]	0,68	1,35	0,08	2,01	0,35	0,22	0,03
Q_3 [$g \cdot kg^{-1}$]	1,89	2,84	0,14	5,46	0,95	5,39	1,20
CV [%]	120,80	53,4	113,60	179,30	63,10	122,20	152,20
Skośność	3,68	0,49	3,85	3,10	0,80	1,03	2,13
Kurtoza	15,08	−0,25	17,98	9,18	0,50	–0,47	4,84

* n = 52 próbki.

Z wartości indeksu geokumulacyjnego wyliczonego do oceny obciążenia badanych osadów oczek wtórnych słabo wykształconych wynika, że warstwy powierzchniowe (najmłodsze) osadów tej grupy oczek (G1) są z reguły praktycznie niezanieczyszczone i słabo zanieczyszczone chromem, słabo i średnio zanieczyszczone miedzią oraz średnio i umiarkowanie zanieczyszczone rtęcią i ołowiem (tab. 14). Praktycznie niezanieczyszczone chromem i cynkiem osady oczek wtórnych słabo wykształconych występują w małych zbiornikach o zalesionej zlewni i zbiorniku położonym w zlewni na terenie odłogowanym. Jednak osady powierzchniowe jednego z oczek położonych w zlewni zalesionej (obiekt 46) należy zakwalifikować do osadów umiarkowanie ekstremalnie zanieczyszczonych rtęcią, umiarkowanie mocno zanieczyszczonych ołowiem oraz średnio zanieczyszczonych miedzią (tab. 14).

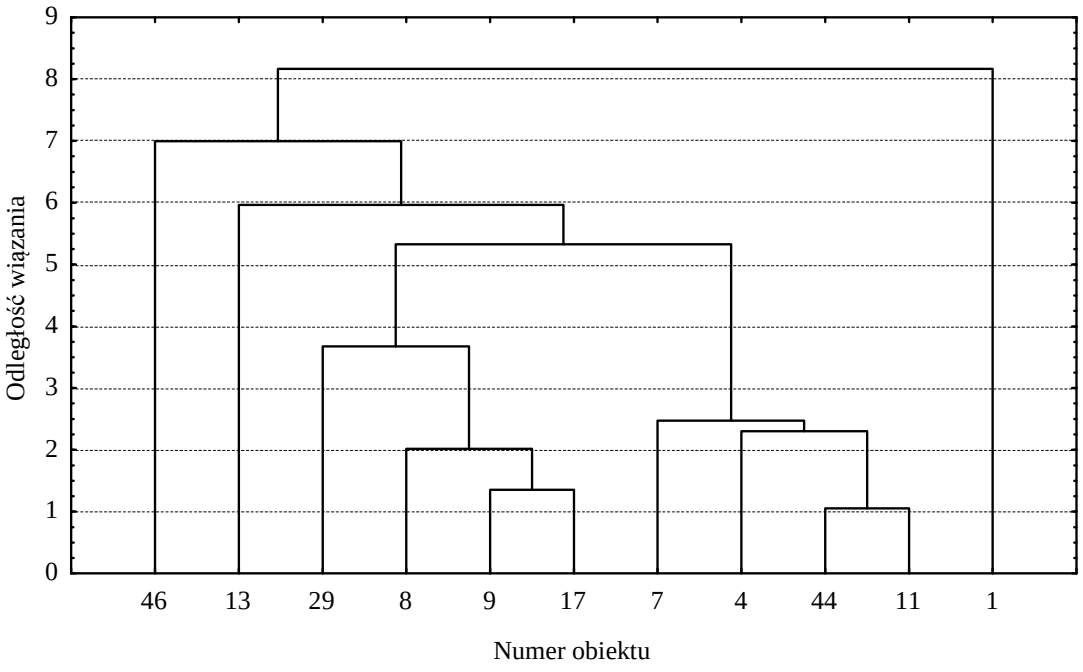
Uwzględniając mediany zawartości wszystkich badanych metali ciężkich i makroskładników przedstawione w tabelach 13 i 15, można je uszeregować wzrastająco: metale ciężkie – Hg < Co < Ni < Cu < Cr < Pb < Zn < Mn < Fe; makroskładniki – Na < P < S < Ca < Mg < N < K.

Odmiennie układa się szereg wyznaczony dla zawartości maksymalnych metali ciężkich. Widać w nim wyższe koncentracje miedzi niż chromu oraz cynku niż manganu w porównaniu z szeregiem mediany. Szereg ten dla metali ciężkich ma następującą postać: Hg < Co < Ni < Cr < Cu < Pb < Mn < Zn < Fe. Dla makroskładników szereg maksymalnych koncentracji ma postać: Na < P < S < Mg < N < Ca < K.

Występująca w przyrodzie zawartość metali ciężkich waha się w bardzo szerokich granicach, a wyznaczone dla nich szeregi stężeń w różnych ośrodkach (gleba, woda, materiał biologiczny) mają różną formę. Według A. Kabaty-Pendias i H. Pendiasa [1999] niezależnie od rodzaju gleb najwyższe średnie stężenie mają żelazo, mangan i cynk, a najniższe rtęć i kadm. W koncentracji metali widać bardzo dużą rozbieżność między wartościami minimalnymi i maksymalnymi. Większość badań poświęcono jednak czterem metalom ciężkim (Cd, Cu, Pb i Zn) jako uniwersalnym wskaźnikom antropopresji (przemysłowej, osadniczej i rolniczej). Z danych literaturowych wynika, że zawartość metali w osadach dennych jezior często układa się w następujący szereg: Zn > Pb > Cu > Cd [Szafran, 2003; Klavinš i in., 1995; Wildi i in., 2004]. W badaniach własnych zarówno w szeregu median, jak i maksymalnych zawartości tych pierwiastków (Zn, Pb i Cu) stwierdzono podobną prawidłowość.

Wśród badanych pierwiastków należy wyróżnić te, których maksymalna koncentracja jest od kilkunastu do blisko trzydziestu razy wyższa od mediany − są to Na, Zn, Hg, Fe, K, N i S (odpowiednio 11,1; 11,9; 16,7; 16,8; 18,3; 18,9 i 28,0 razy). Mniejsze różnice między medianą a maksymalnymi koncentracjami stwierdzono dla chromu, miedzi, magnezu i fosforu − wartości te są tylko (odpowiednio) 2,6; 3,6; 2,3 i 4,0 razy wyższe (tab. 11−15).

Analiza skupień stężeń wszystkich metali ciężkich i makroskładników w osadach oczek wtórnych słabo wykształconych pozwoliła na wydzielenie obiektu 1, tworzącego wiązkę z jednym obiektem (rys. 23). Oznacza to, że obiekt ten należy traktować jako zmienną odosobnioną [Mazerski, 2006], najmniej podobną do pozostałych obiektów pod względem zawartości metali ciężkich i makroskładników w osadach. Charakterystyczną cechą tego obiektu (zbiornik nr 1), leżącego w zlewni użytkowanej przez rolników indywidualnych, są najwyższe średnie spadki terenu zlewni – ponad 10% (tab. 5).



Rys. 23. Wyniki analizy skupień dla oczek wtórnych słabo wykształconych – wszystkie metale ciężkie i makroskładniki w pierwszej warstwie osadów dennych badanych zbiorników (metoda Warda, odległość wiązania euklidesowa)

Wiązki z jednym obiektem tworzą również obiekty 46 i 13, z których oczko nr 46 jest zbiornikiem leśnym o średnich spadkach, drugich pod względem wielkości w tej grupie (6,94%). Oczko nr 13 leży w zlewni, która jest użytkowana przez gospodarkę wielkotowarową i charakteryzuje się jednym z mniejszych średnich spadków terenu zlewni. W tej grupie najbardziej podobne do siebie pod względem geochemicznym są oczka nr 44 i 11 oraz 9 i 17.

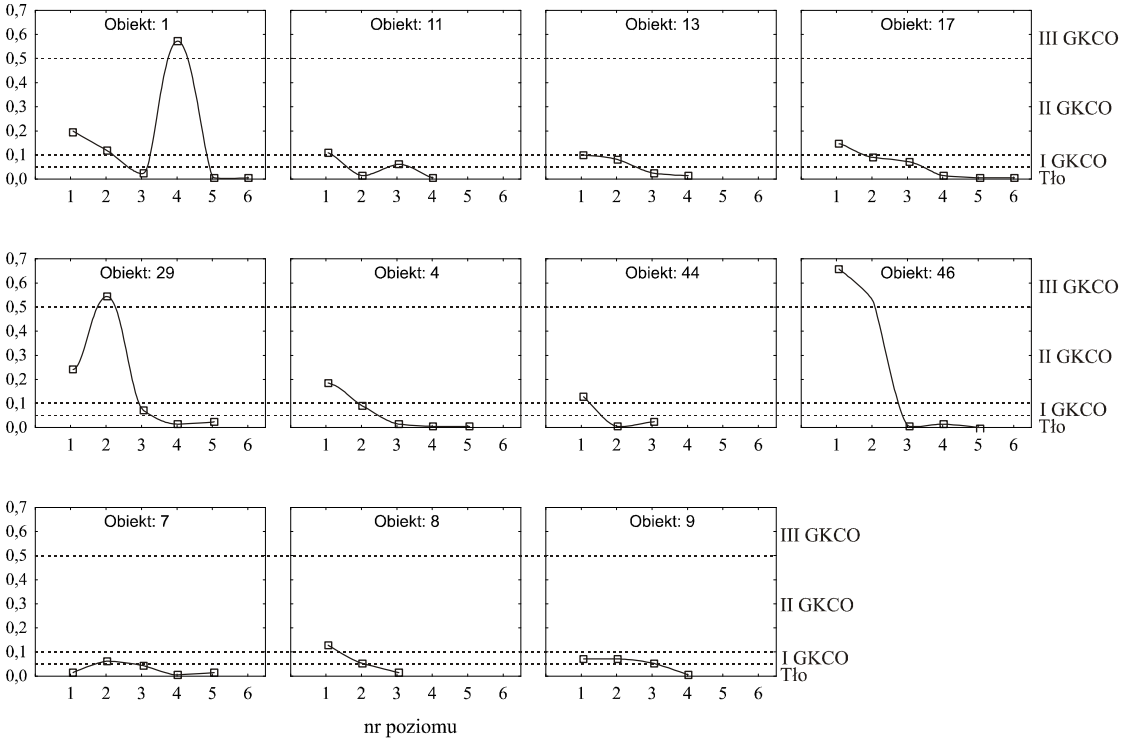
Nie we wszystkich obiektach zawartość rtęci ma bardzo niskie wartości. Dla zobrazowania zmian w koncentracji tego metalu ciężkiego wykonano wykresy zróżnicowania zawartości rtęci w kolejnych warstwach profili osadów pobranych do analiz z każdego badanego obiektu grupy oczek wtórnych słabo wykształconych (rys. 24). Z przeprowadzonych badań wynika, że zawartość rtęci w osadach jest niska i w większości badanych obiektów (7) nie przekroczyła w pierwszej warstwie wartości 0,2 $mg \cdot kg^{-1}$. Osady pobrane z trzech obiektów zawierały nieco wyższe stężenia rtęci (od 0,2 do 0,3 $mg \cdot kg^{-1}$), co nadal odpowiada niskiej zawartości tego pierwiastka [Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2002a]. Jedynie materiał pobrany z obiektu 46 wyróżnia się podwyższoną zawartością rtęci w dwóch kolejnych warstwach (0,664 i 0,551 $mg \cdot kg^{-1}$). Przyczyna tego wzbogacenia nie jest znana i zaskakuje, jest to bowiem oczko leśne, na które wpływ czynników antropogenicznych jest niewielki.

Pod względem niskiej zawartości rtęci wyróżniają się dwa obiekty zakwalifikowane wcześniej do grupy o niskiej zawartości rtęci w pierwszej, wierzchniej warstwie osadów. Obiekty te charakteryzowały się wysokimi zawartościami tego pierwiastka w warstwach położonych głębiej, mianowicie druga warstwa obiektu 29 i czwarta warstwa obiektu 1 zawierały odpowiednio 0,538 $mg \cdot kg^{-1}$ i 0,5826 $mg \cdot kg^{-1}$ rtęci. Wartości te nie przekraczają dopuszczalnego stężenia rtęci w glebie średniociężkiej (1,0 $mg \cdot kg^{-1}$) zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi [2002] i urobku pochodzącym z pogłębiania zbiorników wodnych i stawów [Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2002a].

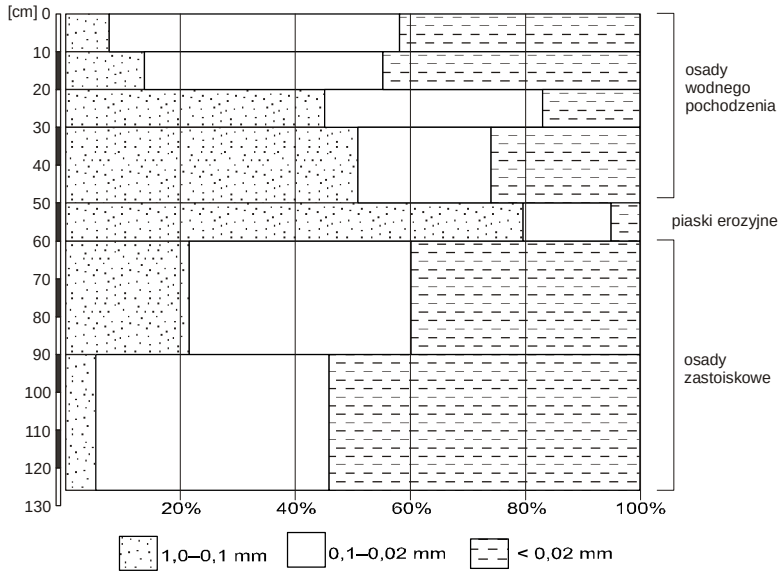
Po przeanalizowaniu uziarnienia okazało się, że przyczyną wzbogacenia może być układ warstw danego oczka, a w przypadku oczka nr 1 także morfologia terenu i jego lokalizacja (rys. 24). Jest ono usytuowane w zlewni o największych średnich spadkach (10,48%); maksymalne nachylenie terenu w zlewni tego obiektu to 29,40% (tab. 4). Ponadto od strony południowej oczko przylega do drogi powiatowej z Gryfina do Starego Czarnowa.

Ponadprzeciętna zawartość rtęci w danej warstwie oczka nr 1 świadczy o jej zwiększonej dostawie w okresie tworzenia się tej warstwy. Można to łączyć z intensywnym rolnictwem i stosowaniem różnych środków nawozowych (z odpadami włącznie), a także stosowaniem preparatów rtęciowych do ochrony roślin, na przykład do zaprawiania ziarna siewnego w czasach akumulowania rtęci. Stosunkowo duża ilość piasku świadczy o dość silnie działającej erozji, która z czasem została wyhamowana – spadek ilości piasków i wzrost frakcji spławialnych (rys. 25).

Osady są wzbogacane w rtęć także w czasach współczesnych, co obserwuje się w warstwie od 18 cm do 30 cm osadów z oczka nr 29. Zwiększona okresowa dostawa nie wynika z uziarnienia, bo bardziej zwięzłe utwory występujące w warstwie nadległej charakteryzują się niższymi zawartościami rtęci. Pojawienie się warstwy osadu ponadprzeciętnie wzbogaconego w rtęć jest dowodem na epizodyczne pojawienie się większej dostawy tego pierwiastka w zlewni i zdeponowaniu go w oczku przez transport erozyjny. Kolejne warstwy osadów w tym oczku, nawet bardziej zasobne w koloidy powstałe później, po wyczerpaniu się źródła rtęci w zlewni wykazują się niską zasobnością w ten pierwiastek.



Rys. 24. Zawartość rtęci [mg · kg^{-1}] w kolejnych poziomach oczek wtórnych słabo wykształconych (1 – na osi OX pierwszy, najmłodszy poziom, począwszy od stropu osadzanych osadów, kolejne wartości reprezentują coraz głębsze poziomy w profilach osadów). Tło – tło geochemiczne, I GKCO – wartość graniczna I geochemicznej klasy czystości osadów według I. Bojakowskiej i G. Sokołowskiej [1998], II GKCO – wartość graniczna II geochemicznej klasy czystości osadów, III GKCO – wartość graniczna III geochemicznej klasy czystości osadów

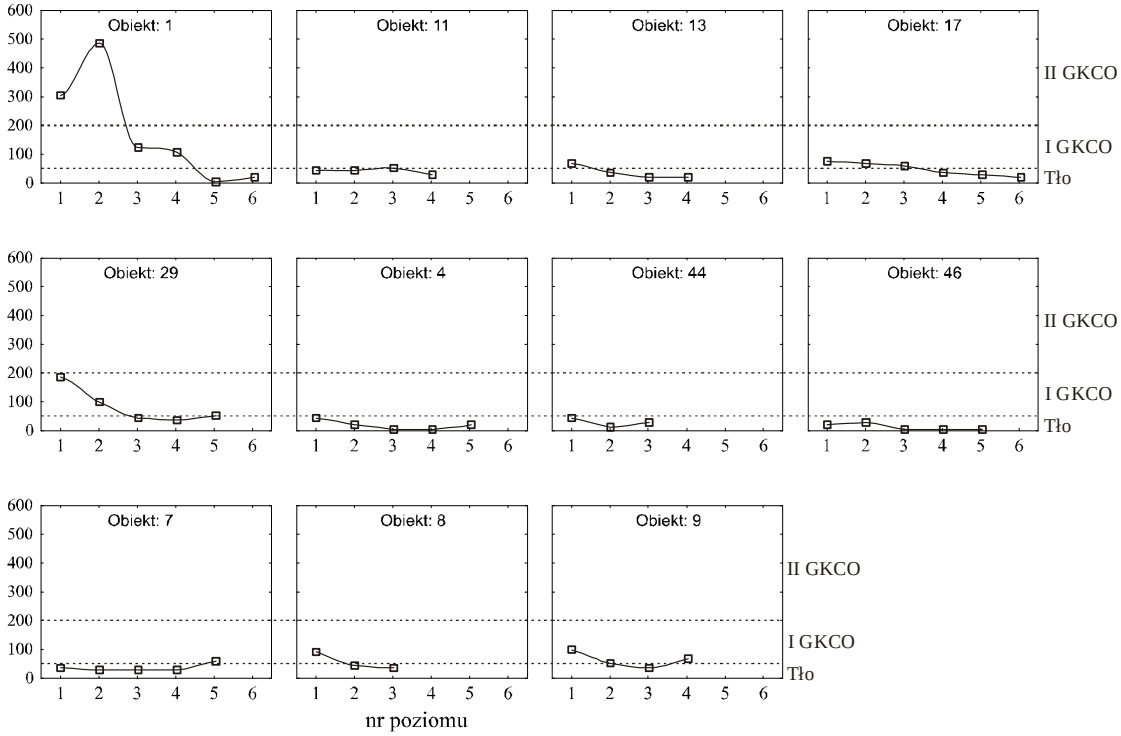


Rys. 25. Uziarnienie osadów mineralnych obiektu 1

W badanych osadach w wysokich ilościach, biorąc pod uwagę wartości maksymalne, kumulował się cynk (490,3 mg · kg^{-1}), zaliczany do metali wskazujących na antropopresję, gdyż zwiększone jego zawartości, zarówno w materiale biologicznym (rośliny i zwierzęta),

jak i nieożywionym (próbki glebowe) stwierdza się w strefie depozycji emisji ze źródeł antropogenicznych [Pasternak i in., 1974; Helios-Rybicka i Wardas, 1989; Axtmann i Luoma, 1991; Müller i in., 1994; Zauke i in., 1998; Baršyt i Lovejoy, 1999; Belzile i in., 2004; Niedźwiecki i in., 2007; Tylmann i in., 2007; Rippe i in., 2008].

Wyniki przedstawione na rysunku 26 dowodzą, że w przypadku pierwszej wydzielonej grupy oczek (oczka wtórne słabo wykształcone) zawartość cynku w ośmiu z jedenastu badanych profili osadów nie przekracza 100 $mg \cdot kg^{-1}$, co według podziału zaproponowanego przez I. Bojakowską i G. Sokołowską [1998] kwalifikuje je do pierwszej klasy czystości osadów wodnych, przy czym w pięciu obiektach koncentracja cynku jest poniżej tła geochemicznego dla cynku (48 $mg \cdot kg^{-1}$) podawanego przez wymienione autorki.



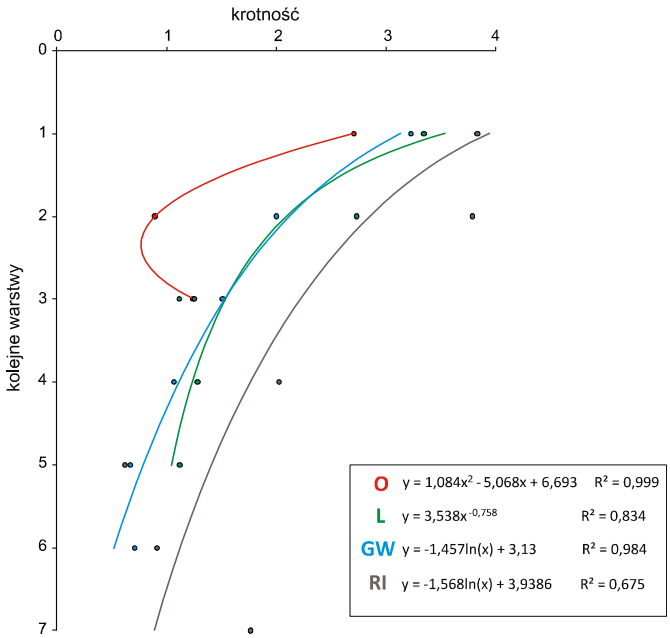
Rys. 26. Zawartość cynku [$mg \cdot kg^{-1}$] w kolejnych poziomach oczek wtórnych słabo wykształconych
Objaśnienia jak pod rysunkiem 24.

Są to 3 oczka leśne (obiekty 46, 7 i 4), jeden obiekt ze zlewnią będącą w użytkowaniu przez rolnictwo indywidualne (obiekt 11) oraz jeden otoczony gruntami odłogowanymi (obiekt 44). Podobnie jak w przypadku rtęci dwa obiekty z tej grupy (obiekty 29 i 1) wyróżniają się ponad dwu- i czterokrotnie wyższymi niż w pozostałych oczkach stężeniami cynku. Po przeanalizowaniu wszystkich przyczyn takiego wzbogacenia w cynk obu oczek można przypuszczać, że wynikało to ze zwiększonej dostawy cynku w okresach powstawania tych warstw, a w przypadku oczka nr 1 dodatkowo, z wpływu zanieczyszczeń motoryzacyjnych.

Charakterystyczną cechą każdego oczka jest warstwowanie osadu. Kolejno odkładane warstwy świadczą o zróżnicowanej dostawie materiału oraz różnym natężeniu denudacji i ruchach lustra wody (stabilności hydrologicznej), czyli o zmiennych warunkach w okresie

powstawania oczka. W zależności od głębokości oczka odłożonych warstw jest więcej lub mniej i są one bardziej lub mniej zwięzłe. Warstwy te są ułożone chronologicznie i przez to obejmują zmieniające się w czasie warunki zlewni, na przykład użytkowanie mniej intensywne niż współcześnie prowadzona gospodarka wielkoobszarowa.

Na tle przedstawionej genezy oczek interesująco przedstawia się rozmieszczenie pierwiastków w profilu pionowym, który zobrazowano na rysunku 27. Przedstawiono na nim iloraz ze średnich wartości koncentracji metali ciężkich w kolejnych warstwach osadów do tła geochemicznego, a ponadto wzbogacenie kolejnych warstw osadów w metale ciężkie oczek wydzielonych w ramach grupy oczek wtórnych słabo wykształconych ze względu na sposób użytkowania terenu otaczającego oczko, co przedstawiono w legendzie wykresu.



Rys. 27. Krotności zawartości metali ciężkich w próbkach osadów z kolejnych warstw w stosunku do tła geochemicznego dla poszczególnych kategorii użytkowania otaczającego terenu

W rozkładzie pionowym w profilu osadów badanych oczek charakterystyczne jest to, że idąc od powierzchni osadów, w miarę zbliżania się spągu systematycznie maleje ilość wszystkich metali ciężkich. Spadek ten zaczyna się mniej więcej od trzeciej warstwy, licząc od powierzchni (do około 30 cm głębokości). Z reguły w osadach zdeponowanych na tej głębokości w omawianej grupie oczek (oczka wtórne słabo wykształcone) zawarte jest średnio 1,5−2,0 razy więcej metali niż w osadach będących podłożem tych oczek (rys. 27). W warstwie powierzchniowej wzrost ten jest najwyższy – od ponad dwóch razy do czterech razy. Ten charakterystyczny rozkład wartości w układzie pionowym (potwierdzony także w innych grupach wydzielonych oczek) daje podstawę do przyjęcia zasady w dalszym opracowywaniu wyników – położenie akcentu na warstwy powierzchniowe, traktując warstwy głębsze jako tło odniesienia.

Przedstawiony rozkład jest także dowodem na wzmaganie się w ostatnich dziesięcioleciach wpływów antropogenicznych w zlewniach użytkowanych przez człowieka. W grupie

małych zbiorników wodnych zaliczonych do oczek wtórnych słabo wykształconych największe wzbogacenie w metale w warstwach wierzchnich (3,8 razy) zaobserwowano w zbiornikach, których zlewnie są użytkowane przez rolnictwo indywidualne, mniejsze w oczkach, w których zlewniach przeważa użytkowanie leśne i rolnicze wielkoobszarowe (odpowiednio 3,3 i 3,2 razy), a najmniejsze (2,7 razy) w osadach oczek otoczonych odłogami. Taki układ wzbogacenia można tłumaczyć specyfiką oczek nr 1 i 46, która w przypadku obiektu 1 wynika z morfologii terenu i lokalizacji tego oczka. Obiekty otoczone odłogami mają najmniejsze średnie spadki zlewni, co w połączeniu ze stałym zadarnieniem wokół tych obiektów rzutuje na znacznie mniejszą w porównaniu z pozostałymi dostawę materiału erozyjnego, a tym samym charakteryzują się one najniższymi współczynnikami wzbogacenia wierzchnich poziomów w metale ciężkie.

W pracy podjęto także próbę oceny wpływu poszczególnych czynników naturalnych, takich jak dane morfometryczne zlewni (powierzchnia oczka i średnie spadki w zlewni) oraz właściwości fizyczne (uziarnienie) i chemiczne (straty na żarzeniu oraz pH) na koncentrację analizowanych pierwiastków przez wyliczenie współczynników korelacji prostoliniowej Pearsona (tab. 16).

Tabela 16. Współczynniki korelacji liniowej między ogólną zawartością metali ciężkich i makroelementów a udziałem procentowym frakcji granulometrycznych, stratami na żarzeniu, pH badanych próbek, powierzchnią małych zbiorników wodnych oraz średnimi spadkami w zlewni

Pierwiastek	Powierzchnia oczka	Średnie spadki w zlewni	Frakcja [%]*					
			0,05−0,02 mm	0,02−0,002 mm	< 0,002 mm	straty na żarzeniu [%]	pH H_2O	pH w 1 M KCl
Co	–0,12	0,14	0,13	**0,41**	**0,40**	0,16	0,24	–0,09
Cr	0,07	–0,04	0,33	**0,86**	**0,68**	**0,42**	0,04	0,00
Cu	0,03	0,12	**0,54**	**0,67**	**0,40**	**0,71**	–0,08	–0,11
Hg	–0,15	0,30	**0,40**	0,07	–0,05	**0,62**	–0,16	–0,34
Mn	0,11	–0,16	0,06	**0,42**	**0,41**	0,05	0,08	0,00
Ni	0,11	0,15	0,18	**0,76**	**0,68**	0,28	0,17	0,23
Pb	–0,08	0,09	**0,63**	**0,48**	0,14	**0,85**	–0,25	–0,35
Zn	0,01	**0,42**	0,22	**0,42**	**0,38**	0,29	0,26	0,11
Fe	–0,12	0,13	0,05	0,30	0,32	–0,03	0,30	–0,01
C	0,02	0,09	**0,79**	0,26	–0,06	**1,00**	–0,32	**–0,40**
N	0,03	0,04	**0,76**	0,33	–0,03	**0,98**	–0,33	**–0,38**
S	0,05	0,00	**0,71**	0,23	–0,05	**0,94**	–0,30	**–0,37**
Ca	0,03	0,19	0,08	0,08	0,03	0,21	–0,03	–0,11
Mg	0,24	–0,01	0,03	**0,83**	**0,81**	0,06	0,18	0,28
Na	–0,01	**0,52**	0,04	0,19	0,19	0,15	**0,41**	0,34
K	–0,08	0,09	0,07	0,28	0,33	0,03	0,27	0,02
P	0,20	0,00	**0,62**	0,33	0,08	**0,45**	–0,09	–0,10

* W obliczeniach pominięto próbki o charakterze mineralno-organicznym; n = 52 próbki. Podkreślono istotną zależność, na poziomie istotności α = 0,05; czcionką pogrubioną oznaczono zależność wysoce istotną, na poziomie istotności α = 0,01.

Uzyskane wyniki dla opisywanej grupy oczek wskazują na istnienie związku między zawartością metali ciężkich w osadach a cechami fizykochemicznymi (udziałem frakcji spławialnych, pyłowych i koloidalnych oraz zawartością materii organicznej) − tabela 16. Wszystkie wysoce istotne i istotne korelacje są dodatnie, a metalami, których występowanie jest zwią-

zane z wszystkim wymienionymi parametrami (udziałem frakcji spławialnych, pyłowych i koloidalnych oraz zawartością materii organiczne), są miedź i chrom. Pozostałe metale wykazują wysoce istotne i istotne korelacje dodatnie przynajmniej z jednym lub dwoma badanymi cechami, na przykład zawartość rtęci jest w sposób wysoce istotny skorelowana dodatnio z udziałem frakcji pyłowej (o średnicy cząstek 0,05−0,02 mm) oraz zawartością materii organicznej (współczynniki korelacji wynoszą odpowiednio 0,40 i 0,62).

W przypadku makroskładników także stwierdzono związek między ich zawartością w osadach a udziałem frakcji spławialnych, pyłowych i koloidalnych oraz zawartością materii organicznej. Jedynym makroskładnikiem, którego zawartość nie jest skorelowana z żadnym z badanym parametrów, jest wapń.

Najwyższe wartości dodatniej korelacji (powyżej 0,8) stwierdzono między zawartością chromu i magnezu a udziałem frakcji < 0,02 mm oraz ołowiu, azotu i siarki a wielkością strat na żarzeniu (tab. 15). Stwierdzono także dodatni związek między zawartością sodu, cynku i rtęci a cechami morfogenetycznymi zlewni, tj. średnimi spadkami występującymi w zlewni, między wartością pH H_2O a ilością sodu (korelacja dodatnie wysoce istotna) oraz węgla całkowitego, azotu i siarki (korelacje istotne ujemne) – tabela 15.

4.4.2. Charakterystyka geochemiczna osadów zdeponowanych w oczkach wtórnych właściwych (G2)

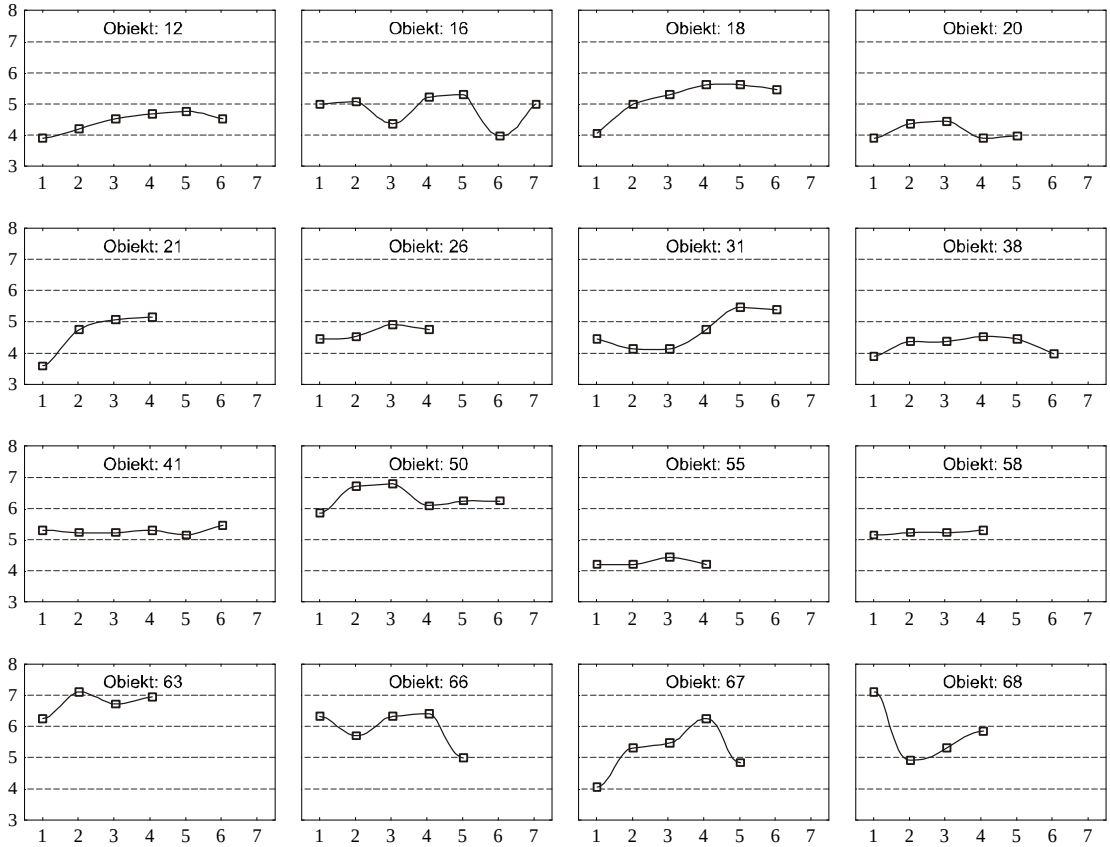
Osady zdeponowane w grupie oczek wtórnych właściwych (G2) charakteryzują się większym zróżnicowaniem odczynu badanych próbek. Mediana wartości pH (tab. 17), obliczona dla wszystkich próbek z warstwy o miąższości jednego metra profili (0–100 cm licząc od spągu), osiąga wyższą wartość w porównaniu z medianami pH grupy oczek wtórnych słabo wykształconych i wynosi 5,25 dla pH H_2O i 5,06 dla pH KCl.

Tabela 17. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące uziarnienia i niektórych właściwości chemicznych próbek osadów reprezentujących grupę oczek wtórnych właściwych (G2)

Parametry statystyczne	Udział frakcji [%]*				pH H_2O**	pH w 1M KCl**	Straty na żarzeniu** [%]	C tot** [g · kg^{-1}]
	1,0–0,1 mm	0,1–0,02 mm	< 0,02 mm	< 0,002 mm				
$\bar{x}$	25,5	36,1	38,4	13,8	4,57	4,56	8,75	40,35
Me	23,1	33,3	34,0	12,0	5,26	5,06	6,51	25,60
S	19,5	14,5	20,3	8,5	–	–	8,49	45,34
x_{min}	0,33	13,1	9,0	1,0	3,47	3,62	0,66	1,08
x_{max}	68,5	64,8	81,0	41,0	7,50	7,25	43,60	220,90
Q_1	4,1	23,6	23,0	7,0	–	–	2,72	8,17
Q_3	41,0	47,1	48,0	19,0	–	–	12,89	56,11
CV	76,3	40,2	53,0	62,0	–	–	97,10	112,40
Skośność	0,22	0,38	0,81	1,21	–	–	2,17	2,07
Kurtoza	–1,15	–1,02	–0,29	0,90	–	–	5,81	4,87

* n = 71 próbek. ** n = 82 próbki.

Na podniesienie wartości mediany i znaczne zwiększenie zakresu pH (wyrażone wartościami minimalnymi i maksymalnymi) w grupie oczek wtórnych właściwych w porównaniu z grupą oczek wtórnych słabo wykształconych w decydującym stopniu wpłynęły właściwości materiału zdeponowanego w oczkach położonych na obszarach zabudowanych wsi Chlebowo i Kołowo (oczka nr 50 i 63) oraz na terenie Gospodarstwa Sadowniczego w Trzcińsku-Zdroju (oczka nr 66 i 68) – rysunek 28. Charakterystyczny jest fakt, że podobnie jak w innych grupach małych zbiorników wodnych w warstwach wierzchnich osadów oczek wtórnych właściwych często stwierdza się niższe wartości pH_{KCl} niż w warstwach leżących głębiej.



Rys. 28. Wykres wartości pH, mierzonego w 1 M KCl, w kolejnych warstwach osadów oczek grupy wtórnych właściwych (1 – na skali OX prezentuje pierwszy, najmłodszy poziom, począwszy od stropu osadzanych osadów, wartości 1−7 reprezentują coraz głębsze poziomy w profilach osadów)

Niskie wartości pH występują głównie w osadach oczek położonych w zlewniach użytkowanych przez gospodarkę wielkoobszarową, co może świadczyć o zaprzestaniu wapnowania gleb intensywnie „eksploatowanych" w zlewniach otaczających oczka (rys. 28) i dalszym stosowaniu nawozów zakwaszających gleby. Na tym tle pozytywnie się wyróżniają 2 oczka (obiekty 66 i 68) położone na terenie Gospodarstwa Sadowniczego w Trzcińsku-Zdroju w obrębie kwater jabłoniowych i jeden obiekt leżący w zlewni użytkowanej przez rolników indywidualnych (obiekt 51).

Na terenie Gospodarstwa Sadowniczego w Trzcińsku-Zdroju znajduje się również jeden obiekt – 67, w którym pH KCl w pierwszej warstwie jest znacznie niższe od stwierdzo-

nego w materiale zdeponowanym poniżej. Obiekt ten jest duży, lecz w tym przypadku raczej decydujące jest to, że w momencie pobrania próbek w jego otoczeniu przeważało użytkowanie rolne niż sadownicze, gdyż sąsiadująca z nim wcześniej kwatera gruszy została wycięta już kilkanaście lat temu.

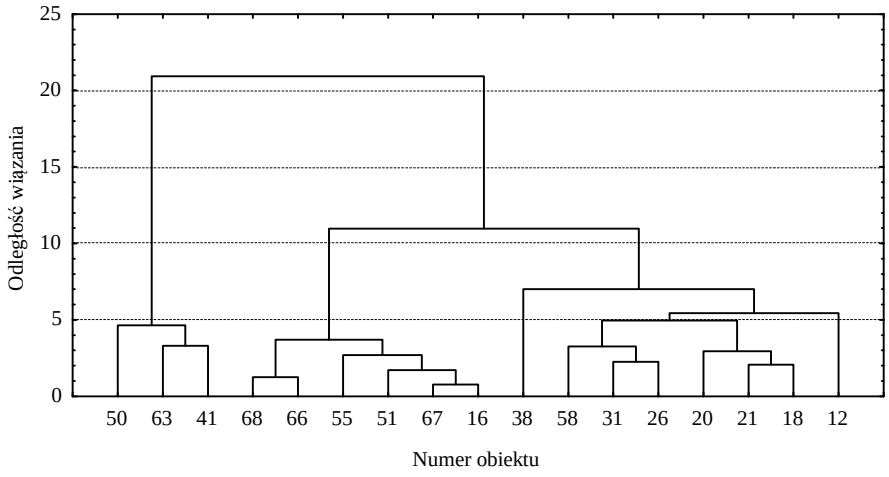
Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 18, w charakteryzowanej grupie oczek (G2) przeważają próbki o odczynie kwaśnym i bardzo kwaśnym (78,8%), stwarzając sprzyjające warunki do migracji metali ciężkich w głąb badanych profili.

Zawartość materii organicznej w osadach oczek wtórnych właściwych (G2) jest znacznie mniej zróżnicowana niż w oczkach wtórnych słabo wykształconych (G1) – wielkość odchylenia standardowego zarówno dla strat na żarzeniu, jak i całkowitej zawartości węgla jest większa od mediany odpowiednio 1,4 oraz 1,8 razy, czyli jest prawie dwukrotnie mniejsza niż w grupie oczek wtórnych słabo wykształconych (tab. 11).

Tabela 18. Udział próbek o określonym pH w 1 M KCl

pH	Odczyn	Udział próbek [%]
< 4,5	silnie kwaśny	33,3
4,6–5,5	kwaśny	45,5
5,6–6,5	lekko kwaśny	14,1
6,6–7,2	obojętny	6,1
> 7,2	alkaliczny	1,0

Materiał zdeponowany w oczkach wtórnych właściwych charakteryzuje się nieznacznie wyższymi (rzędu kilku procent) wartościami uziarnienia frakcji pyłu i iłu (tab. 17), znacznie niższymi piasku (o 11% mniej) i 2,4 razy wyższą zawartością materii organicznej wyrażonej stratami na żarzeniu niż materiał zdeponowany w warstwie 1 m oczek wtórnych słabo wykształconych. Miało to wpływ na wysokość zawartości metali ciężkich oraz makroskładników zakumulowanych w osadach tej grupy (tab. 19−21, rys. 29).



Rys. 29. Wyniki analizy skupień dla oczek wtórnych właściwych – wszystkie metale ciężkie i makroskładniki w pierwszej warstwie osadów dennych badanych zbiorników (metoda Warda, odległość wiązania euklidesowa)

Analiza skupień oczek wtórnych właściwych uwzględniająca zmienność kumulacji wszystkich metali ciężkich i makroskładników w osadach pozwoliła wydzielić 2 główne wiązki w obrębie całej grupy (rys. 29). Odrębnym podobieństwem geochemicznych charakteryzują się osady oczek wiejskich nr 50 i 63 oraz oczko nr 41 leżące w zlewni użytkowanej intensywnie (rys. 29 i tab. 6).

Tabela 19. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące zawartości metali w badanych próbkach* wydzielonej grupy oczek wtórnych właściwych

Parametry statystyczne	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
$\bar{x}$ [mg · kg^{-1}]	5,32	18,28	16,97	0,108	189,0	11,79	24,97	85,06	19 977
Me [mg · kg^{-1}]	4,78	15,56	13,92	0,054	132,9	10,19	14,02	56,03	13 892
S [mg · kg^{-1}]	3,33	10,16	13,16	0,137	147,3	7,32	26,89	79,40	22 390
x_{min} [mg · kg^{-1}]	0,40	4,35	2,097	0,011	39,8	1,09	0,15	12,38	1542
x_{max} [mg · kg^{-1}]	17,62	55,61	67,53	0,661	658,8	26,90	123,51	416,0	140 749
Q_1 [mg · kg^{-1}]	2,47	9,42	8,180	0,029	83,1	5,93	7,20	40,89	7550
Q_3 [mg · kg^{-1}]	7,86	24,99	22,28	0,110	255,7	17,65	34,50	90,97	21 857
CV [%]	62,60	55,60	77,50	125,90	77,9	62,10	107,70	93,3	112,10
Skośność	0,84	0,90	1,55	2,25	1,37	0,43	1,85	2,29	3,38
Kurtoza	1,08	0,80	2,75	4,85	1,01	−1,05	3,25	4,97	13,65

* n = 82 próbki.

Tabela 20. Indeksy geokumulacyjne (Igeo) i klasy indeksów geokumulacyjnych miedzi, chromu, rtęci, ołowiu i cynku w wierzchniej warstwie osadów oczek wtórnych właściwych (G2)

Numer obiektu	Sposób zagospodarowania zlewni*	Cu		Cr		Hg		Pb		Zn	
		Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa
16	GW	–0,14	0	0,12	1	0,77	1	0,17	1	–0,19	0
18	GW	1,15	2	0,31	1	2,19	3	2,26	3	0,18	1
20	GW	1,32	2	0,72	1	2,08	3	2,49	3	1,34	2
21	GW	1,33	2	0,21	1	2,99	3	2,37	3	0,93	1
31	GW	1,17	2	1,09	2	1,76	2	1,82	2	0,92	1
41	GW	2,04	3	0,85	1	2,86	3	3,70	4	2,60	3
58	GW	0,96	1	1,71	2	0,71	1	1,74	2	1,00	1
12	RI	0,69	1	–0,09	0	2,13	3	1,94	2	0,49	1
26	RI	1,96	2	0,78	1	1,86	2	2,44	3	–0,18	0
38	RI	1,15	2	0,07	1	3,17	4	2,03	3	0,80	1
55	L	0,09	1	–1,25	0	1,70	2	1,90	2	0,34	1
66	S	0,43	1	–0,58	0	–0,30	0	0,79	1	–0,17	0
67	S	–0,08	0	–0,28	0	0,35	1	0,47	1	–0,62	0
68	S	0,60	1	0,29	1	0,32	1	0,26	1	–0,37	0
50	TZ	2,61	3	1,08	2	3,11	4	3,01	4	3,01	4
63	TZ	2,19	3	1,08	2	3,21	4	3,02	4	2,43	3

* Objaśnienia jak pod tabelą 6.

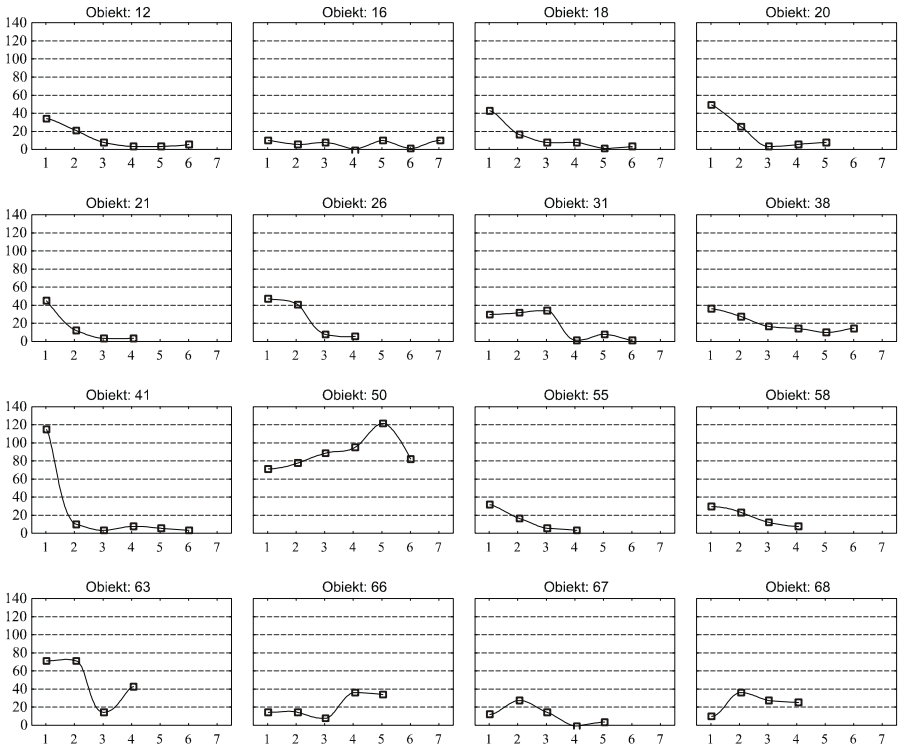
Druga główna wiązka wskazuje na podobieństwo chemiczne pierwszej warstwy osadów oczek położonych w sadach oraz zlewniach leśnych; wyjątkiem w tej wiązce jest obiekt 16, który leży w zlewni użytkowanej przez rolnictwo wielkoobszarowe (rys. 29, tab. 6). Obiekt ten (oczko nr 16) charakteryzuje się najmniejszymi średnimi spadkami wśród oczek wtórnych właściwych, co może wpływać na dostawę materiału pochodzenia erozyjnego ze zlewni. Według kolejnej wydzielonej wiązki pogrupowano pozostałe oczka, których zlewnie są użytkowane przez rolników wielkoobszarowych i indywidualnych.

Tabela 21. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące zawartości makroskładników w badanych próbkach* wydzielonej grupy oczek wtórnych właściwych

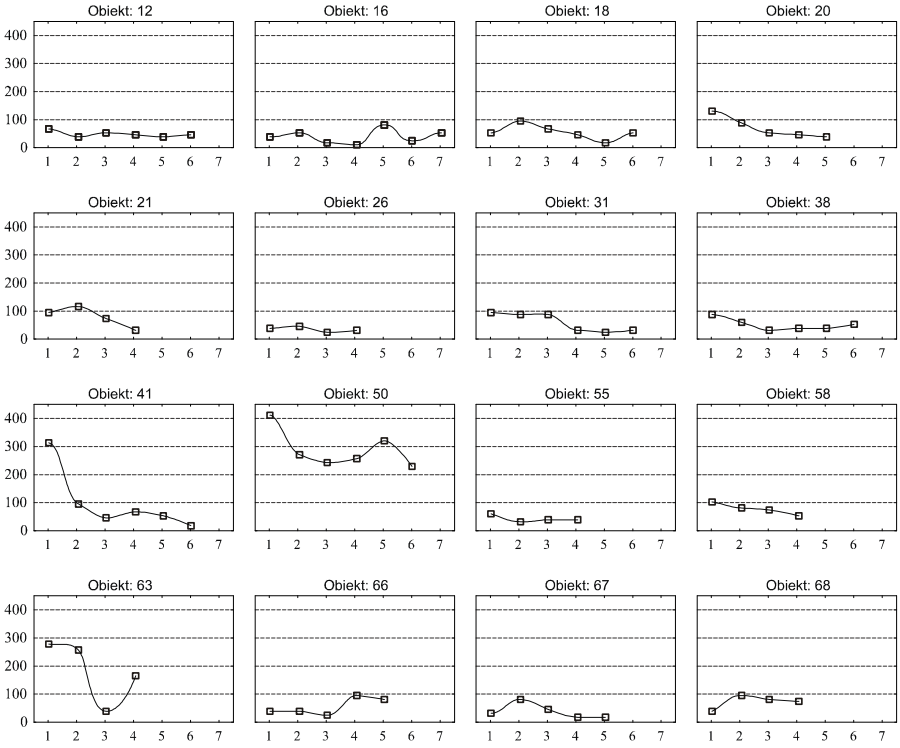
Parametry statystyczne	Ca	Mg	Na	K	P	N	S
$\bar{x}$ [g · kg^{-1}]	3,20	2,91	0,20	6,41	0,93	3,27	1,19
Me [g · kg^{-1}]	1,73	2,59	0,16	4,97	0,83	2,09	0,40
S [g · kg^{-1}]	4,09	1,76	0,16	7,13	0,50	3,46	2,27
x_{min} [g · kg^{-1}]	0,16	0,46	0,02	0,02	0,09	0,19	0,00
x_{max} [g · kg^{-1}]	22,4	7,30	0,80	39,70	2,70	18,90	13,60
Q_1 [g · kg^{-1}]	0,99	1,52	0,09	2,71	0,62	0,71	0,12
Q_3 [g · kg^{-1}]	3,55	4,04	0,24	7,77	1,23	5,01	1,18
CV [%]	127,80	60,50	80,20	111,20	53,50	105,80	190,40
Skośność	2,69	0,62	1,77	2,60	1,47	2,00	3,68
Kurtoza	7,74	−0,56	3,29	7,69	2,86	5,26	15,14

* n = 82 próbki.

Rozpatrując zawartość metali ciężkich wyrażonych wartością mediany, górnego kwartyla oraz wartości maksymalnych, można stwierdzić, że koncentracja metali (z wyjątkiem zawartości ołowiu i cynku) w osadach oczek wtórnych właściwych kwalifikuje je również do osadów o niskich zawartościach, zarówno według klasyfikacji podawanej przez A. Kabatę-Pendias i in. [1995], jak i ustaw określających wartości dopuszczalne stężeń pierwiastków w glebie lub ziemi [Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2000a, 2002b; Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi, 2002] (tab. 19). Określając obciążenie osadów metalami ciężkimi wyrażone wartością indeksu geokumulacyjnego (tab. 20), należy stwierdzić, że tylko pojedyncze oczka mają praktycznie niezanieczyszczone powierzchniowe warstwy osadów (klasa 0 indeksu geokumulacyjnego) pod względem przynajmniej dwóch pierwiastków. Do oczek o najbardziej obciążonych osadach trzeba zaliczyć obydwa obiekty położone w strefie oddziaływania zanieczyszczeń z obszarów zabudowanych (oczka nr 50 i 63) oraz po jednym oczku (nr 41 i 38) znajdującym się w zlewni użytkowanej przez obydwie formy gospodarki rolnej (odpowiednio wielkoobszarową i indywidualną). Metalami obciążającymi w największym stopniu badane osady są ołów i rtęć, których zawartość w ponad połowie obiektów omawianej grupy oczek (G2) jest w klasie 4 i 3 indeksu geokumulacyjnego, tj. odpowiadającej osadom silnie i umiarkowanie mocno zanieczyszczonym (tab. 20). Jedynie materiał pobrany z pierwszej (wierzchniej) warstwy osadów obiektu 41 o zlewni użytkowanej przez gospodarstwa wielkoobszarowe oraz z piątej warstwy (od 55 cm do 80 cm), licząc od stropu osadów obiektu 50 (położonego w obrębie zabudowy wsi Chlebowo), charakteryzował się koncentracją ołowiu wyższą niż 100 mg · kg^{-1} (rys. 30). Stężenia te przekraczają dopuszczalne stężenia metali ciężkich dla gleb [Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi, 2002], lecz znajdują się poniżej poziomu (≥ 200 mg · kg^{-1}) określającego skażenie urobku pochodzącego między innymi z pogłębiania zbiorników wodnych i stawów ołowiem [Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2002a]. W wierzchniej warstwie obiektu 41 oraz we wszystkich warstwach oczka nr 50 (rys. 31) stwierdzono koncentrację cynku > 200 mg Zn · kg^{-1}.



Rys. 30. Zawartość ołowiu [mg · kg^{-1}] w kolejnych warstwach osadów oczek wtórnych właściwych (1 – na osi OX reprezentuje pierwszy, najmłodszy poziom, począwszy od stropu osadzanych osadów, a kolejne wartości – coraz głębsze poziomy w profilach osadów)

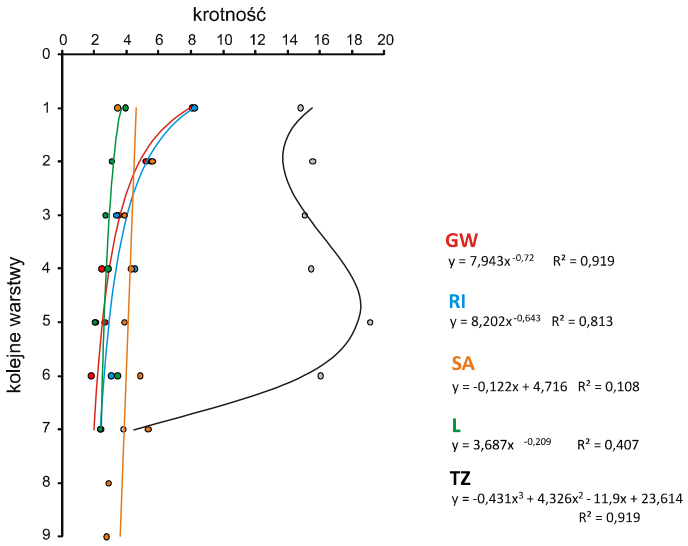


Rys. 31. Zawartość cynku [mg · kg^{-1}] w kolejnych warstwach osadów oczek wtórnych właściwych (1 – na osi OX reprezentuje pierwszy, najmłodszy poziom, począwszy od stropu osadzanych osadów, a kolejne wartości – coraz głębsze poziomy w profilach osadów)

Mediany zawartości pierwiastków charakteryzujące oczka wtórne właściwe można uszeregować następująco: dla metali ciężkich Hg < Co < Ni < Cu < Cr < Pb < Zn < Mn < Fe, dla makroskładników Na < S < P < Ca < N < Mg < K. Szeregi wyznaczone dla zawartości maksymalnych układają się nieco inaczej: dla metali Hg < Co < Ni < Cr < Cu < Pb < Zn < Mn < Fe, dla makroskładników Na < P < Mg < S < N < Ca < K.

Wśród badanych makropierwiastków maksymalna koncentracja siarki była blisko 40 razy wyższa od mediany, a rtęci i wapnia 13,0 i 13,3 razy większa od mediany. Maksymalne koncentracje pozostałych pierwiastków były tylko od 2,7 razy do 9,3 razy wyższe od mediany (tab. 19 i 21).

W grupie oczek wtórnych właściwych (G2) stwierdzono również malejące koncentracje pierwiastków w profilu pionowym (rys. 32). Podobnie jak w grupie oczek wtórnych słabo wykształconych (G1) spadek ten zaczyna się mniej więcej od trzeciej warstwy, licząc od stropu osadów. W warstwie powierzchniowej wzbogacenie osadów w stosunku do tła jest najwyższe – ponadkrotność od dwóch do czterech, a nawet do szesnastu.



Rys. 32. Krotności zawartości metali ciężkich w próbkach osadów z kolejnych warstw w stosunku do tła geochemicznego dla poszczególnych kategorii użytkowania otaczającego terenu

Wyliczone dla tej grupy współczynniki korelacji prostoliniowej Pearsona przedstawiono w tabeli 22. Wskazują one również na istnienie związku między zawartością metali ciężkich w osadach a udziałem frakcji spławialnych, pyłowych i koloidalnych oraz zawartością materii organicznej (tab. 21). Wszystkie zaobserwowane wysoce istotne i istotne korelacje (z wyjątkiem potasu) między badanymi cechami a zawartością makroskładników są dodatnie. Występowanie wszystkich metali i makroskładników jest wysoce istotnie i istotnie zależne od zawartości materii organicznej (wartości współczynników korelacji mają wartości od 0,27 do 0,93). Dla tej grupy oczek charakterystyczne jest to, że z wyjątkiem pierwiastków, takich jak: Cr, Fe, C, N, S i K, pozostałe metale ciężkie i makroskładniki są skorelowane dodatnio z wartościami pH mierzonymi w 1 M KCl. Większość badanych pierwiastków – 5 metali ciężkich (Cu, Hg, Mn, Pb i Zn) oraz 5 makroskładników (C, N, S, Ca i Na) – jest do-

datnio skorelowana z udziałem frakcji o średnicy ziarn 0,05–0,02 mm, a nie z frakcjami o teoretycznie większych zdolnościach sorpcyjnych, co wraz z wysokimi współczynnikami korelacji dla tych pierwiastków ze stratami na żarzeniu wskazuje na decydujący udział materii organicznej w przechwytywaniu i unieruchamianiu metali (tab. 22).

Tabela 22. Współczynniki korelacji liniowej między ogólną zawartością metali ciężkich i makroelementów a procentowym udziałem frakcji granulometrycznych oraz stratami na żarzeniu i pH badanych próbek

Pierwiastek	Powierzchnia oczka*	Średnie spadki w zlewni* [%]	Frakcja [%]**			Straty na żarzeniu* [%]	pH H_2O*	pH w 1M KCl *
			0,05–0,02 mm	< 0,02 mm	< 0,002 mm			
Co	–0,10	0,04	**0,64**	0,08	**0,42**	**0,36**	0,10	0,22
Cr	–0,13	–0,14	**0,75**	0,05	**0,56**	**0,30**	0,00	0,23
Cu	–0,20	–0,06	0,28	**0,50**	–0,01	**0,49**	**0,37**	**0,34**
Hg	–0,08	–0,13	0,03	**0,64**	–0,19	**0,46**	**0,46**	**0,35**
Mn	–0,11	0,20	0,24	**0,38**	0,00	**0,53**	**0,37**	**0,33**
Ni	–0,17	–0,08	**0,75**	0,05	**0,47**	**0,37**	0,02	**0,28**
Pb	–0,15	0,00	0,23	**0,50**	–0,08	**0,44**	**0,37**	**0,31**
Zn	–0,18	–0,16	0,18	**0,49**	–0,08	**0,38**	**0,44**	**0,43**
Fe	–0,18	**–0,35**	0,15	0,05	0,11	0,09	0,01	–0,07
C	0,21	–0,11	0,06	**0,61**	–0,17	**0,98**	–0,10	–0,14
N	0,18	–0,09	0,22	**0,54**	–0,03	**0,96**	–0,05	–0,06
S	0,17	–0,05	0,05	**0,45**	–0,16	**0,67**	–0,01	–0,05
Ca	–0,01	–0,10	0,04	**0,50**	–0,23	**0,32**	**0,52**	**0,47**
Mg	–0,08	–0,12	**0,75**	–0,08	**0,61**	0,05	–0,03	**0,33**
Na	–0,01	–0,25	0,18	**0,42**	–0,05	**0,28**	**0,36**	0,26
K	–0,11	**–0,39**	0,08	0,11	0,05	0,06	0,07	–0,03
P	–0,07	–0,20	**0,40**	0,24	0,27	**0,39**	0,09	**0,38**

* n = 87 próbek. ** n = 76 próbek. Podkreślono zależność istotną, na poziomie istotności α = 0,05; czcionką pogrubioną oznaczono zależność wysoce istotną, na poziomie istotności α = 0,01. W obliczeniach pominięto próbki o charakterze mineralno-organicznym.

4.4.3. Charakterystyka geochemiczna osadów zdeponowanych w grupie oczek pierwotnych mineralno-organicznych (G3)

Na chemizm osadów grupy oczek pierwotnych mineralno-organicznych (G3) w dużym stopniu wpływa ich budowa i lokalizacja. Znacznie większa miąższość osadów charakteryzujących się silnymi właściwościami sorpcyjnymi (tab. 23) skutkuje wyższymi koncentracjami metali ciężkich oraz makroskładników zakumulowanych w osadach (tab. 25−27). Oczka pierwotne mineralno-organiczne charakteryzują się również wyższymi wartościami pH, zarówno pH H_2O, jak i pH KCl, wyrażonymi wartościami średnimi oraz medianą (tab. 23). Osady wypełniające misy tych oczek (G3) są silnie zakwaszone tylko w 63,3%, podczas gdy w grupie oczek pierwotnych organicznych bez warstwy namułów (G6) oraz oczek pierwotnych organicznych płytko i głęboko zamulonych (G5 i G4) ponad 90% osadów charakteryzuje się odczynem silnie kwaśnym i kwaśnym. Warstwy namułów mineralnych o dużej miąższości powodują, że średnie straty na żarzeniu w tej grupie wynoszą zaledwie 13,3% (tab. 23).

Tabela 23. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące właściwości chemicznych badanych próbek osadów oczek pierwotnych mineralno-organicznych (G3)

Parametry statystyczne	Udział frakcji [%]*				pH H_2O**	pH w 1 M KCl	Straty na żarzeniu ** [%]	C tot ** [$g \cdot kg^{-1}$]
	1,0–0,1 mm	0,1–0,02 mm	< 0,02 mm	<0,002 mm				
$\bar{x}$	12,46	33,72	53,84	19,55	4,64	4,40	17,67	86,10
Me	4,25	31,95	54,50	18,00	5,51	5,21	13,30	63,60
S	16,35	14,35	22,34	10,89	–	–	12,79	69,80
x_{min}	0,00	8,00	15,00	4,00	3,49	3,29	0,62	2,10
x_{max}	55,20	78,38	92,00	43,00	7,25	7,07	48,08	283,90
Q_1	0,63	25,50	37,00	12,00	–	–	8,00	30,90
Q_3	18,23	43,90	73,00	25,00	–	–	26,70	134,20
CV	131,30	42,60	41,50	55,70	–	–	72,40	81,00
Skośność	1,44	0,61	–0,05	0,48	–	–	0,90	1,03
Kurtoza	0,97	1,28	–0,96	–0,66	–	–	–0,11	0,28

* n = 38 próbek. ** n = 60 próbek.

Określając stopień zanieczyszczenia metalami ciężkimi osadów oczek pierwotnych mineralno-organicznych (G3), wyrażony wartością mediany, należy zakwalifikować je do niezanieczyszczonych zgodnie z ustawą [Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2002a] – tabela 25. Odnosząc się natomiast do wartości granicznych podawanych przez A. Kabatę-Pendias i in. [1995], osady tych oczek należy zaliczyć do kategorii zawartości naturalnych. Pojedyncze, maksymalne koncentracje chromu i miedzi (odpowiednio x_{max}: 107,3 i 128,1 $mg \cdot kg^{-1}$) występujące w osadach oczek leżących w obrębie gospodarki wielkoobszarowej klasyfikują próbki tych osadów do pierwszego i drugiego stopnia zanieczyszczenia gleb metalami (tab. 23 i rys. 33) [Kabata-Pendias i in., 1995]. Mimo że ekstremalne stężenia chromu i miedzi wystąpiły w osadach oczek leżących w obrębie gospodarki wielkoobszarowej, uwagę zwracają wysokie stężenia tych metali w osadach oczka leżącego w strefie oddziaływania zanieczyszczeń z terenów wiejskich (rys. 33).

Tabela 24. Udział próbek o określonym pH w 1 M KCl

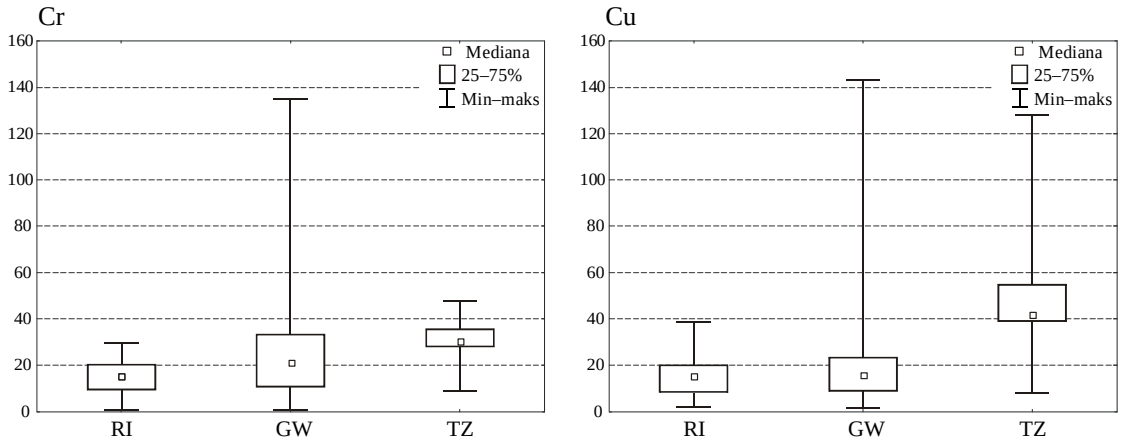
pH	Odczyn	Udział próbek [%]
< 4,5	silnie kwaśny	23,3
4,6–5,5	kwaśny	40,0
5,6–6,5	lekko kwaśny	28,3
6,6–7,2	obojętny	8,3
> 7,2	alkaliczny	0,0

Zawartość metali ciężkich wyrażona wartością mediany układa się w podobnym szeregu, jak w grupach oczek pierwotnych organicznych (bez namułów oraz płytko i głęboko zamulonych). Szereg ten dla mediany ma postać: Hg < Co < Ni < Cu < Cr < Pb < Zn < Mn < Fe (tab. 25). Szereg zawartości metali ciężkich dla wartości maksymalnych wskazuje natomiast na silną antropopresję i zaburzenie koncentracji metali. W szeregu tym widoczne są wyższe koncentracje miedzi i mniejsze ołowiu: Hg < Co < Ni < Pb < Cr < Cu < Zn < Mn < Fe (tab. 25). Podobne odstępstwa, zwłaszcza w rejonach o dużej antropopresji, stwierdzili E. Baršyt i D. Lovejoy [1999] oraz H. Özmen i in. [2004].

Tabela 25. Podstawowe dane statystyczne dotyczące zawartości metali ciężkich w badanych próbkach* osadów oczek pierwotnych mineralno-organicznych (G3)

Parametry statystyczne	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
$\bar{x}$ [mg · kg^{-1}]	11,92	31,61	25,55	0,142	318,4	19,28	28,23	110,6	75 376
Me [mg · kg^{-1}]	9,91	27,55	23,48	0,094	273,1	19,30	28,31	99,4	29 124
S [mg · kg^{-1}]	7,67	20,92	18,21	0,152	200,6	9,11	15,70	58,2	88 370
x_{min} [mg · kg^{-1}]	0,75	5,13	4,29	0,017	31,3	3,14	1,40	21,4	6680
x_{max} [mg · kg^{-1}]	30,55	107,32	128,10	0,839	838,0	55,20	63,49	280,1	322 699
Q_1 [mg · kg^{-1}]	6,78	19,61	14,62	0,044	176,7	12,89	13,45	67,6	16 402
Q_3 [mg · kg^{-1}]	15,58	37,65	31,40	0,179	419,1	23,47	39,19	144,1	124 884
CV [%]	64,30	66,20	71,30	107,1	63,0	47,20	55,60	52,7	117,2
Skośność	0,84	1,78	3,22	2,54	0,96	0,95	0,32	1,05	1,31
Kurtoza	−0,30	3,81	16,39	7,94	0,13	2,88	−0,74	1,20	0,25

* n = 60 próbek.



Rys. 33. Zawartość chromu i miedzi [mg · kg^{-1}] w osadach oczek pierwotnych mineralno-organicznych z podziałem na sposób użytkowania zlewni (RI – rolnictwo indywidualne, GW – gospodarka wielkoobszarowa, TZ – teren zabudowany)

Tabela 26. Indeksy geokumulacyjne (Igeo) i klasy indeksów geokumulacyjnych miedzi, chromu, rtęci, ołowiu i cynku w wierzchniej warstwie osadów oczek pierwotnych organiczno-mineralnych (G3)

Numer obiektu	Sposób zagospodarowania zlewni*	Cu		Cr		Hg		Pb		Zn	
		Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa
10	GW	0,84	1	0,26	1	1,68	2	1,82	2	0,36	1
24	GW	–0,38	0	–0,96	0	–0,22	0	0,60	1	–0,68	0
33	GW	1,77	2	1,52	2	2,63	3	2,10	3	1,56	2
35	GW	2,20	3	1,13	2	0,46	1	2,50	3	2,32	3
45	GW	0,82	1	0,42	1	1,38	2	1,74	2	0,79	1
47	GW	2,08	3	0,97	1	3,29	4	2,11	3	2,44	3
56	GW	1,51	2	2,07	3	2,05	3	1,98	2	1,39	2
57	GW	0,89	1	0,83	1	1,44	2	1,66	2	0,69	1
23	RI	1,95	2	–0,09	0	2,31	3	1,82	2	0,40	1
48	RI	1,57	2	0,13	1	2,73	3	2,23	3	1,06	2
48	RI	1,65	2	0,39	1	2,68	3	2,19	3	1,69	2
49	TZ	2,23	3	1,05	2	3,39	4	2,82	3	1,79	2

Objaśnienia jak pod tabelą 6.

Tabela 27. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące zawartości makroskładników w badanych próbkach osadów* oczek pierwotnych mineralno-organicznych (G3)

Parametry statystyczne	Ca	Mg	Na	K	P	N	S
$\bar{x}$ [g · kg^{-1}]	5,09	3,72	0,26	21,57	1,05	7,08	2,88
Me [g · kg^{-1}]	2,62	3,76	0,27	9,20	0,98	5,04	1,55
S [g · kg^{-1}]	5,89	1,55	0,12	26,36	0,68	5,06	3,82
x_{min} [g · kg^{-1}]	0,62	0,83	0,05	0,16	0,17	0,27	0,00
x_{max} [g · kg^{-1}]	28,62	7,56	0,67	83,60	3,37	17,95	18,66
Q_1 [g · kg^{-1}]	1,63	2,55	0,19	2,59	0,55	3,18	0,55
Q_3 [g · kg^{-1}]	5,33	4,90	0,33	41,24	1,37	11,27	3,70
CV [%]	115,80	41,70	45,40	122,20	64,60	71,60	132,60
Skośność	2,22	0,09	0,53	1,17	1,15	0,63	2,53
Kurtoza	4,98	−0,54	1,27	−0,10	1,55	–0,83	7,17

* n = 60 próbek.

Makropierwiastki zakumulowane w osadach oczek pierwotnych mineralno-organicznych występują w ilościach naturalnych dla polskich gleb (tab. 24). Szeregi zawartości wyznaczone dla mediany i zawartości maksymalnych układają się nieco inaczej. W szeregu koncentracji maksymalnych widać wyższe stężenia wapnia oraz siarki w porównaniu z szeregiem mediany. Szeregi te mają następującą postać: a) dla mediany: Na < P < S < Ca < Mg < N <; b) dla wartości maksymalnych: Na < P < Mg < N < S < Ca < K.

Zależności między zawartościami metali ciężkich i makroskładników a potencjalnymi parametrami wpływającymi na ich koncentracje w osadach oczek pierwotnych mineralno-organicznych, wyrażone współczynnikami korelacji prostoliniowej Pearsona, przedstawiono w tabeli 28. Uzyskane wyniki dla oczek pierwotnych mineralno-organicznych wskazują na istnienie związku między zawartością metali ciężkich w osadach a udziałem frakcji pyłowych, spławianych i koloidalnych oraz zawartością materii organicznej (tab. 28).

Koncentracje kobaltu, chromu i niklu w osadach oczek pierwotnych mineralno-organicznych zależą wysoce istotnie, a ołowiu i cynku istotnie od udziału frakcji o średnicy ziarn < 0,02 i < 0,002 mm − im większy jest udział tych frakcji mineralnych, tym wyższe stężenia wyżej wymienionych pierwiastków w osadach. Dla magnezu i sodu również uzyskano wysoce istotne i istotne dodatnie współczynniki korelacji z udziałem wymienionych frakcji osadów mineralnych. W grupie oczek pierwotnych mineralno-organicznych dodatnia, wysoce istotna i istotna korelacja występuje między stratami na żarzeniu a stężeniami miedzi, rtęci, cynku, azotu, siarki oraz manganu i sodu.

Wszystkie zaobserwowane wysoce istotne korelacje między wielkością obiektu a stężeniem miedzi, rtęci, ołowiu, cynku, węgla, azotu, wapnia i sodu są dodatnie, z wyjątkiem potasu i żelaza. Ujemne korelacje między wielkością obiektu i średnimi spadkami mikrozlewni wskazują że im wyższe średnie spadki w zlewni oczek, tym mniej chromu, miedzi, rtęci, azotu i fosforu odkładane jest w osadach (tab. 28). Dla tej grupy oczek (oczek pierwotnych mineralno-organicznych G3) charakterystyczne jest występowanie dodatniej, wysoce istotnej korelacji między stężeniami manganu i wapnia a wartościami pH H_2O i pH KCl.

Tabela 28. Współczynniki korelacji liniowej między ogólną zawartością metali ciężkich i makroelementów a procentowym udziałem frakcji granulometrycznych oraz stratami na żarzeniu i pH badanych próbek osadów oczek pierwotnych mineralno-organicznych (G3)

Pierwiastek	Powierzchnia oczka*	Średnie spadki w zlewni* [%]	Frakcja [%]**			Straty na żarzeniu [%]	pH H_2O	pH w 1 M KCl
			0,05−0,02 mm	0,02−0,002 mm	< 0,002 mm			
Co	0,09	–0,20	–0,21	**0,56**	**0,50**	0,10	–0,16	0,19
Cr	0,25	**–0,34**	–0,19	**0,50**	**0,57**	0,08	–0,30	0,06
Cu	**0,59**	–0,28	0,12	0,25	0,29	**0,39**	0,01	0,09
Hg	**0,36**	–0,33	0,29	–0,11	–0,10	**0,40**	–0,16	–0,16
Mn	0,22	–0,15	0,16	0,09	–0,05	0,30	0,22	**0,34**
Ni	0,11	–0,11	–0,24	**0,64**	**0,62**	0,11	–0,07	0,06
Pb	**0,44**	–0,21	0,00	0,35	0,36	0,24	–0,08	0,01
Zn	**0,34**	–0,19	0,03	0,33	0,39	**0,34**	–0,12	–0,07
Fe	**–040**	0,28	–0,04	0,12	0,14	–0,25	0,23	–0,01
C	**0,49**	–0,29	0,29	0,11	0,00	**0,99**	**–0,35**	–0,33
N	**0,57**	–0,28	0,23	0,20	0,10	**0,98**	**–0,34**	–0,31
S	0,33	–0,13	0,17	0,12	0,03	**0,72**	**–0,41**	**–0,43**
Ca	**0,36**	–0,16	0,04	0,01	–0,04	0,24	**0,41**	**0,39**
Mg	0,21	0,03	0,02	**0,45**	0,26	0,04	0,28	0,31
Na	**0,39**	–0,19	–0,14	0,40	**0,43**	0,28	–0,12	0,10
K	**–0,44**	0,16	0,12	0,13	0,04	–0,23	0,16	–0,10
P	–0,13	–0,35	–0,08	0,01	0,10	0,25	–0,09	–0,04

* n = 60 próbek. ** n = 38 próbek (w obliczeniach pominięto próbki o charakterze mineralno-organicznym). Podkreślono zależności istotne, na poziomie istotności $\alpha = 0,05$, a czcionką pogrubioną oznaczono zależności wysoce istotne, na poziomie istotności $\alpha = 0,01$.

4.4.4. Charakterystyka geochemiczna osadów zdeponowanych w grupie oczek pierwotnych organicznych głęboko zamulonych (G4)

Oczka te w porównaniu z wcześniej omawianymi grupami oczek pierwotnych mineralno-organicznych charakteryzują się znacznie większym zamuleniem, zarówno osadami organicznymi, jak i miąższością odłożonych osadów mineralnych i mineralno-organicznych zalegających na torfach. Mediana zawartości materii organicznej wyrażona stratami na żarzeniu osiąga w tej grupie wartość 26,3%, a 75,0% próbek osadów charakteryzowało się stratami mniejszymi niż 44,7% (tab. 29). Mediana oraz średnie pH są tu wyższe od obserwowanych w grupie pierwotnych oczek organicznych bez namułów i płytko zamulonych. Wysoki udział próbek o odczynie silnie kwaśnym i kwaśnym (93,3%) świadczy o występowaniu warunków o zwiększonej mobilności pierwiastków w profilu (tab. 30).

Określając stopień zanieczyszczenia osadów pierwotnych organicznych głęboko zamulonych metalami ciężkimi zgodnie z ustawą [Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2002a], należy uznać je za niezanieczyszczone (tab. 31). Odnosząc się natomiast do wartości granicznych podawanych przez A. Kabatę-Pendias i in. [1995], osady tych oczek należy zaliczyć do kategorii zawartości naturalnych (tab. 31).

Oceniając obciążenie miedzią, chromem, rtęcią, ołowiem i cynkiem wierzchniej warstwy badanych osadów, wyrażone indeksem geokumulacyjnym oraz klasami indeksu geokumulacyjnego, stwierdzono, że największe zanieczyszczenia powodują rtęć i ołów, których

zawartość w osadach oceniana jest na poziomie średnim i umiarkowanie wysokim, a rtęć nawet na bardzo wysokim poziomie (obiekt 32) – tabela 32.

Tabela 29. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące właściwości chemicznych badanych próbek osadów oczek pierwotnych organicznych głęboko zamulonych (G4)

Parametry statystyczne	Udział frakcji [%]*				pH H_2O**	pH w 1 M KCl	Straty na żarzeniu** [%]	C tot ** [g · kg^{-1}]
	1,0–0,1 mm	0,1–0,02 mm	< 0,02 mm	<0,002 mm				
$\bar{x}$	15,34	34,20	50,46	16,23	4,39	4,14	32,7	168,80
Me	4,60	33,40	55,00	14,00	4,78	4,68	26,3	125,50
S	18,00	6,98	19,44	6,26	–	–	24,6	134,50
x_{min}	0,30	25,90	20,00	8,00	3,60	3,48	0,8	5,30
x_{max}	46,60	53,83	71,00	28,00	6,02	5,48	87,7	470,40
Q_1	2,08	30,73	29,00	12,00	–	–	14,2	65,20
Q_3	36,00	34,60	68,00	21,00	–	–	44,7	219,00
CV	117,30	20,40	38,50	38,60	–	–	75,2	79,60
Skośność	0,87	1,99	–0,40	0,51	–	–	1,03	1,06
Kurtoza	–1,18	5,17	–1,67	–0,78	–	–	0,11	0,01

* n = 13 próbek. ** n = 44 próbki.

Tabela 30. Udział próbek o określonym pH mierzonym w 1 M KCl

pH	Odczyn	Udział próbek [%]
< 4,5	silnie kwaśny	56,2
4,6–5,5	kwaśny	37,1
5,6–6,5	lekko kwaśny	5,6
6,6–7,2	obojętny	1,1
> 7,2	alkaliczny	0,0

Tabela 31. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące zawartości metali ciężkich w badanych próbkach* osadów oczek pierwotnych organicznych, głęboko zamulonych (G4)

Parametry statystyczne	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
$\bar{x}$ [mg · kg^{-1}]	6,91	21,86	15,94	0,097	286,54	13,45	27,05	76,87	15 543
Me [mg · kg^{-1}]	7,06	20,53	15,18	0,079	227,51	13,26	27,70	67,13	14 280
S [mg · kg^{-1}]	3,36	20,13	8,10	0,060	203,44	6,48	15,58	47,50	8695
x_{min} [mg · kg^{-1}]	1,85	1,71	1,55	0,010	39,09	2,44	2,02	16,94	3180
x_{max} [mg · kg^{-1}]	15,91	135,00	44,30	0,288	805,80	30,00	64,06	202,70	43 554
Q_1 [mg · kg^{-1}]	4,25	9,47	11,61	0,056	152,19	8,23	15,98	44,19	9970
Q_3 [mg · kg^{-1}]	9,34	25,13	18,97	0,128	392,45	18,05	35,90	94,87	18 685
CV [%]	48,70	92,10	50,80	62,3	71,00	48,20	57,60	61,80	56,30
Skośność	0,57	4,22	1,10	1,24	0,93	0,29	0,31	1,13	1,50
Kurtoza	0,28	23,66	2,66	1,30	0,15	−0,25	−0,09	1,11	3,14

* n = 44 próbki.

Wyniki koncentracji metali ciężkich w osadach pierwotnych organicznych głęboko zamulonych (G4) wskazują na dwa razy mniejszą akumulację żelaza niż w osadach oczek pierwotnych mineralno-organicznych, podobną ołowiu (raz), mniejszą rtęci, manganu i chromu (odpowiednio 1,2; 1,2 i 1,3 razy) oraz kobaltu, miedzi i cynku (1,4; 1,5; 1,5 razy) – tabela 31.

Tabela 32. Indeksy geokumulacyjne (Igeo) oraz klasy indeksów geokumulacyjnych miedzi, chromu, rtęci, ołowiu i cynku w wierzchniej warstwie osadów oczek pierwotnych organicznych głęboko zamulonych (G4)

Numer obiektu	Sposób zagospodarowania zlewni*	Cu		Cr		Hg		Pb		Zn	
		Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa
15	GW	1,00	1	0,50	1	2,01	3	2,23	3	0,21	1
25	GW	2,30	3	0,50	1	1,16	2	2,25	3	0,10	1
32	GW	1,23	2	1,00	1	3,06	4	1,89	2	0,79	1
36	GW	1,95	2	−0,04	0	2,21	3	0,83	1	1,97	2
19	RI	1,11	2	0,50	1	2,21	3	2,18	3	1,90	2
27	RI	0,85	1	0,29	1	1,25	2	2,07	3	0,96	1
64	RI	0,71	1	0,52	1	1,91	2	2,19	3	0,69	1
6	O	1,52	2	1,33	2	2,61	3	2,81	3	1,57	2

Objaśnienia jak pod tabelą 6.

Szereg metali ciężkich wyrażony wartością mediany ma postać: Hg < Co < Ni < Cu < Cr < Pb < Zn < Mn < Fe dla mediany, oraz Hg < Co < Ni < Cu < Pb < Cr < Zn < Mn < Fe dla maksymalnych zawartości metali ciężkich. W osadach oczek pierwotnych organicznych głęboko zamulonych (G4) obserwuje się wysoką koncentrację chromu.

Makropierwiastki zakumulowane w osadach oczek pierwotnych organicznych głęboko zamulonych (G4) występują w ilościach naturalnych dla polskich gleb (tab. 33). Szeregi zawartości wyznaczone dla mediany i zawartości maksymalnych układają się nieco inaczej. W szeregu koncentracji maksymalnych widać wyższe stężenia fosforu, potasu, wapnia oraz siarki w porównaniu z szeregiem mediany. Szeregi te mają następującą postać: dla mediany – Na < P < K < Ca < S< Mg < N; dla wartości maksymalnych – Na < Mg < P < K < Ca < S < N.

Tabela 33. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące zawartości makroskładników w badanych próbkach osadów* pierwotnych organicznych, głęboko zamulonych (G4)

Parametry statystyczne	Ca	Mg	Na	K	P	N	S
$\bar{x}$ [g · kg^{-1}]	3,38	2,71	0,19	2,76	1,07	9,03	3,56
Me [g · kg^{-1}]	2,50	2,70	0,20	2,16	0,86	9,36	2,60
S [g · kg^{-1}]	2,82	1,41	0,07	2,69	1,17	4,84	3,21
x_{min} [g · kg^{-1}]	0,15	0,61	0,04	0,04	0,15	0,15	0,00
x_{max} [g · kg^{-1}]	12,81	5,67	0,34	8,18	6,66	20,66	14,23
Q_1 [g · kg^{-1}]	1,41	1,47	0,13	0,23	0,41	5,05	1,51
Q_3 [g · kg^{-1}]	4,09	3,87	0,23	4,76	1,17	11,84	5,09
CV [%]	83,60	52,00	38,50	97,50	109,70	53,50	90,00
Skośność	1,68	0,16	0,10	0,57	3,63	0,33	1,68
Kurtoza	2,81	−1,04	−0,39	−1,09	14,74	−0,50	3,17

* n = 44 próbki.

Współczynniki korelacji prostoliniowej Pearsona, przedstawiające zależności między zawartością metali ciężkich i makroskładników a potencjalnymi parametrami wpływającymi na ich koncentracje w osadach, pokazano w tabeli 34. Uzyskane wyniki dla opisywanej grupy oczek (G4) wskazują na istnienie związku między zawartością metali ciężkich w osadach a udziałem frakcji pyłowych, spławianych i koloidalnych oraz zawartością materii organicznej (tab. 34).

Tabela 34. Współczynniki korelacji liniowej między ogólną zawartością metali ciężkich i makroelementów a procentowym udziałem frakcji granulometrycznych oraz stratami na żarzeniu i pH badanych próbek osadów pierwotnych organicznych, głęboko zamulonych

Pier-wiastek	Powierzch-nia oczka*	Średnie spadki w zlewni* [%]	Frakcja [%]**			Straty na żarzeniu [%]	pH H_2O	pH w 1 M KCl
			0,05–0,02 mm	0,02–0,002 mm	< 0,002 mm			
Co	**0,44**	**0,57**	–0,28	**0,74**	**0,87**	–0,33	**0,56**	0,18
Cr	0,26	–0,02	–0,04	–0,34	–0,26	**–0,42**	0,19	–0,01
Cu	**0,39**	**0,51**	–0,25	0,68	0,63	–0,24	0,38	0,01
Hg	0,38	0,03	0,09	–0,04	–0,03	–0,24	–0,05	–0,25
Mn	–0,31	–0,13	–0,10	0,40	0,12	**0,60**	–0,19	–0,21
Ni	**0,61**	**0,57**	–0,29	**0,78**	**0,88**	**–0,50**	**0,49**	0,09
Pb	**0,39**	–0,02	0,12	0,53	0,32	**–0,42**	0,24	–0,01
Zn	0,29	0,27	–0,14	0,61	0,42	–0,27	**0,39**	0,18
C	–0,27	–0,21	0,04	0,37	0,23	**0,97**	**–0,45**	–0,34
Fe	0,37	**0,71**	–0,21	**0,71**	**0,82**	–0,36	**0,50**	0,16
N	–0,09	–0,17	0,08	0,31	0,19	**0,84**	**–0,39**	–0,32
S	0,23	–0,03	–0,07	0,20	0,10	0,29	–0,07	–0,15
Ca	–0,17	0,11	–0,14	0,65	0,52	**0,56**	0,03	0,07
Mg	**0,53**	0,37	–0,15	**0,77**	**0,80**	**–0,55**	0,38	–0,05
Na	**0,59**	**0,50**	–0,04	**0,70**	**0,72**	–0,25	0,32	0,01
K	–0,02	**0,64**	–0,39	**0,78**	**0,83**	–0,22	**0,39**	0,21
P	0,11	**0,53**	0,22	0,20	0,21	–0,04	0,19	0,16

* n = 44 próbki. ** n = 13 próbek (w obliczeniach pominięto próbki o charakterze mineralno-organicznym). Podkreślono zależności istotne, na poziomie istotności $\alpha = 0,05$; czcionką pogrubioną – zależności wysoce istotne, na poziomie istotności $\alpha = 0,01$.

Wszystkie zaobserwowane wysoce istotne korelacje między wielkością obiektu i średnimi spadkami mikrozlewni a stężeniami kobaltu, miedzi, niklu, ołowiu, żelaza, magnezu i sodu są dodatnie. Ujemne korelacje między wielkością obiektu i średnimi spadkami mikrozlewni wskazują, że wraz ze wzrostem powierzchni obiektu maleje zawartość rtęci i manganu w osadach oczek, a im wyższe średnie spadki, tym mniej magnezu.

Koncentracja kobaltu i niklu w osadach zależy od udziału frakcji o średnicy ziarn < 0,020 i 0,002 mm − im jest ich więcej, tym wyższe stężenia tych pierwiastków w osadach. Wysoce istotne i istotne dodatnie współczynniki korelacji występują między zawartością manganu, azotu i wapnia a wielkością strat na żarzeniu.

Dla tej grupy oczek charakterystyczne jest występowanie dodatniej wysoce istotnej korelacji między stężeniami kobaltu, niklu, cynku, żelaza i potasu a wartościami pH H_2O. Koncentracja miedzi, magnezu i sodu w sposób wysoce istotny zależy od pH H_2O – im jest niższe, tym więcej tych składników występuje w osadach. Żaden z badanych makro- i mikroskładników pierwotnych organicznych głęboko zamulonych nie jest w sposób wysoce istotny zależny od pH mierzonego w 1 M KCl (tab. 34).

4.4.5. Charakterystyka geochemiczna osadów zdeponowanych w grupie oczek pierwotnych organicznych płytko zamulonych (G5)

Zahamowanie procesów torfotwórczych poprzez trwającą fazę zamulania torfów i odkładanie namułów mineralnych i mineralno-organicznych w wierzchnich warstwach wpłynęło na chemizm osadów omawianej grupy oczek (tab. 35–40). Osady oczek pierwotnych orga-

nicznych płytko zamulonych (G5) charakteryzują się silnie kwaśnym i kwaśnym odczynem (tab. 35). Osady wypełniające misy obiektów tej grupy oczek charakteryzują się znacznie wyższymi stratami na żarzeniu (o około 1/4) niż osady zdeponowane w grupie oczek pierwotnych organicznych głęboko zamulonych.

Tabela 35. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące właściwości fizycznych i chemicznych osadów* oczek pierwotnych organicznych płytko zamulonych (G5)

Parametry statystyczne	Straty na żarzeniu [%]	C tot [$g \cdot kg^{-1}$]	pH H_2O	pH w 1 M KCl
$\bar{x}$	46,74	243,50	4,37	4,32
Me	44,94	224,90	4,87	4,53
S	29,84	156,60	–	–
x_{min}	2,69	6,66	4,45	4,18
x_{max}	96,30	488,00	6,63	6,29
Q_1	15,61	82,80	–	–
Q_3	74,30	400,70	–	–
CV	63,90	64,30	–	–
Skośność	0,09	0,01	–	–
Kurtoza	–1,36	–1,41	–	–

* n = 67 próbek.

Tabela 36. Udział próbek o określonym zakresie pH mierzonym w 1 M KCl

pH	Odczyn	Udział próbek [%]
< 4,5	silnie kwaśny	46,7
4,6–5,5	kwaśny	46,7
5,6–6,5	lekko kwaśny	6,6
6,6–7,2	obojętny	0,0
> 7,2	alkaliczny	0,0

Określając stopień zanieczyszczenia osadów tych oczek metalami ciężkimi zgodnie z ustawą [DzU 2002, nr 55], należy uznać je za niezanieczyszczone (tab. 37). Odnosząc się natomiast do wartości granicznych podawanych przez A. Kabatę-Penias i in. [1995], warstwę osadów, w której wystąpiła zawartość miedzi na poziomie 141 $mg \cdot kg^{-1}$, należałoby zaliczyć do trzeciego stopnia zanieczyszczenia gleb (zanieczyszczenie średnie). Pozostałe metale ciężkie są zakumulowane w osadach oczek pierwotnych organicznych, płytko zamulonych (G5) w ilościach odpowiadających zawartościom naturalnym.

Wyliczone dla tej grupy indeksy geokumulacji oraz odpowiadające im klasy świadczą o znacznym obciążeniu wierzchniej warstwy osadów tej grupy oczek (G5) ołowiem i rtęcią – ponad 3/4 oczek ma osady umiarkowanie mocno i silnie zanieczyszczone (38), natomiast 86% osadów powierzchniowych oczek pierwotnych organicznych płytko zamulonych ma osady średnio zanieczyszczone miedzią (tab. 38).

Wyniki koncentracji metali ciężkich w osadach oczek pierwotnych organicznych, płytko zamulonych (G5) wskazują na mniejszą akumulację rtęci w porównaniu z koncentracją tego pierwiastka w osadach oczek pierwotnych organicznych, bez warstwy namułów, zbliżoną – ołowiu i miedzi, oraz wyższą – cynku, niklu, manganu, kobaltu i chromu (tab. 37).

Tabela 37. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące zawartości metali w badanych próbkach osadów* oczek pierwotnych organicznych płytko zamulonych (G5)

Parametry statystyczne	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
$\bar{x}$ [mg · kg^{-1}]	9,44	26,96	18,45	0,098	363,45	14,64	22,22	65,00	28 377
Me [mg · kg^{-1}]	6,98	21,40	13,22	0,080	340,50	14,04	16,21	67,00	16 950
S [mg · kg^{-1}]	8,03	23,55	18,11	0,060	227,13	8,54	17,78	40,91	37 713
x_{min} [mg · kg^{-1}]	1,01	0,45	2,34	0,012	49,398	1,596	1,586	9,188	2691
x_{max} [mg · kg^{-1}]	52,90	114,0	141,00	0,306	861,60	45,00	75,00	173,0	198 399
Q_1 [mg · kg^{-1}]	4,62	9,93	9,29	0,056	166,74	7,29	6,97	29,09	8946
Q_3 [mg · kg^{-1}]	13,52	33,07	23,13	0,125	531,90	20,89	36,66	88,96	29 489
CV [%]	85,10	87,40	98,20	64,7	62,50	58,30	80,00	62,90	132,90
Skośność	2,78	1,62	5,12	1,46	0,43	0,77	0,92	0,72	2,99
Kurtoza	12,14	2,91	34,23	2,00	−0,91	0,89	−0,02	−0,01	8,89

* n = 67 próbek.

Tabela 38. Indeksy geokumulacyjne (Igeo) i klasy indeksów geokumulacyjnych miedzi, chromu, rtęci, ołowiu i cynku w wierzchniej warstwie osadów oczek pierwotnych organicznych, płytko zamulonych (G5)

Numer obiektu	Sposób zagospodarowania zlewni*	Cu		Cr		Hg		Pb		Zn	
		Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa
14	GW	0,97	1	0,33	1	0,67	1	2,75	3	1,12	2
22	GW	1,77	2	0,90	1	3,15	4	2,38	3	0,41	1
34	GW	1,93	2	0,94	1	2,66	3	2,18	3	1,53	2
37	GW	1,24	2	1,03	2	1,49	2	1,62	2	1,01	2
42	GW	1,46	2	–0,64	0	1,98	2	2,70	3	–0,04	0
43	GW	0,45	2	–0,05	0	1,86	2	2,15	3	0,78	1
59	GW	1,23	2	1,90	2	2,11	3	2,38	3	0,78	1
60	GW	1,09	2	1,94	2	2,34	3	2,36	3	1,09	2
61	GW	1,36	2	1,74	2	3,10	4	3,06	4	1,35	2
62	GW	1,96	2	1,23	2	2,46	3	2,39	3	0,50	1
62	GW	1,90	2	1,43	2	2,76	3	1,95	2	0,51	1
28	RI	1,05	2	0,19	1	2,36	3	2,67	3	0,45	1
5	O	1,43	2	0,69	1	2,45	3	2,35	3	1,13	2
65	O	–0,23	0	–0,18	0	1,47	3	1,33	2	–0,25	0

Objaśnienia jak pod tabelą 6.

Zawartość metali ciężkich wyrażona wartością mediany układa się w odmiennym szeregu niż we wcześniej omawianych grupach (oczek wtórnych właściwych i słabo wykształconych) – w osadach tych stwierdzono znacznie wyższe stężenia chromu (tab. 13 i 19). Szereg ten dla metali ciężkich jest następujący: Hg < Co < Cu < Ni < Pb < Cr < Zn < Mn < Fe (tab. 37).

Stężenia makroelementów w tych osadach oczek pierwotnych organicznych, płytko zamulonych mieszczą się w zakresach zawartości naturalnych podawanych dla gleb Polski (tab. 39) [Ostrowska i in., 1991]. Uszeregowanie makroskładników według wartości mediany: Na < P < Mg < Ca < S < K < N, i maksymalnej koncentracji: Na < P < Mg < Ca < S < N < K, jest bardzo zbliżone (różnią się jedynie stężenia ostatnich dwóch pierwiastków z szeregów azotu i potasu – dla szeregu wartości maksymalnych stwierdzono najwięcej potasu).

Współczynniki korelacji prostoliniowej Pearsona wyliczone dla tej grupy oczek (oczek pierwotnych organicznych płytko zamulonych) przedstawiono w tabeli 40. Wskazują

one na istnienie wielu zależności między zawartością metali ciężkich a zawartością materii organicznej (wyrażoną stratami na żarzeniu) oraz między pH KCl (tab. 40).

Tabela 39. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące zawartości makroskładników w badanych próbkach osadów* oczek pierwotnych organicznych płytko zamulonych (G5)

Parametry statystyczne	Ca	Mg	Na	K	P	N	S
$\bar{x}$ [g · kg^{-1}]	3,79	2,63	0,27	6,83	0,76	12,48	3,39
Me [g · kg^{-1}]	2,70	2,63	0,24	4,33	0,69	14,24	3,24
S [g · kg^{-1}]	2,93	1,36	0,16	11,96	0,46	6,33	2,22
x_{min} [g · kg^{-1}]	0,35	0,56	0,06	0,02	0,09	0,58	0,05
x_{max} [g · kg^{-1}]	11,30	6,50	0,80	79,60	2,10	24,90	11,30
Q_1 [g · kg^{-1}]	1,46	1,32	0,15	0,21	0,47	6,19	1,44
Q_3 [g · kg^{-1}]	5,54	3,45	0,36	7,48	1,00	16,82	5,03
CV [%]	77,30	51,9	59,30	175,00	60,30	50,70	65,30
Skośność	1,06	0,44	0,99	4,18	1,08	–0,27	0,77
Kurtoza	–0,02	–0,10	0,86	21,71	1,05	–0,79	1,08

* n = 67 próbek.

Tabela 40. Współczynniki korelacji liniowej między ogólną zawartością metali ciężkich i makroelementów a danymi morfometrycznymi zlewni, stratami na żarzeniu i pH badanych próbek* osadów (zalegających do głębokości 1) oczek pierwotnych organicznych, płytko zamulonych (G5)

Pierwiastek	Powierzchnia oczka [ha]	Średnie spadki w zlewni	Straty na żarzeniu	pH H_2O	pH KCl
		%			
Co	–0,18	–0,30	–0,18	–0,01	0,27
Cr	–0,29	–0,11	**–0,39**	–0,12	**0,40**
Cu	**–0,39**	–0,13	**–0,25**	–0,20	0,19
Hg	–0,22	–0,10	–0,13	–0,17	–0,10
Mn	**–0,40**	0,09	**0,41**	0,10	0,26
Ni	**–0,50**	0,13	**–0,40**	–0,13	0,13
Pb	–0,06	–0,09	**–0,47**	0,00	0,05
Zn	**–0,37**	–0,05	**–0,45**	0,03	0,16
Fe	**–0,46**	**0,49**	–0,10	0,15	0,15
C	0,10	–0,13	**0,99**	–0,02	–0,15
Ca	–0,07	0,11	**0,59**	0,05	–0,17
Mg	**–0,42**	0,05	**–0,65**	–0,08	0,16
Na	**–0,49**	0,07	0,04	0,14	**0,53**
K	**–0,44**	**0,46**	–0,17	0,08	0,18
P	–0,27	0,08	0,02	0,02	0,14
N	–0,04	–0,23	**0,84**	–0,09	–0,04
S	–0,24	–0,31	**0,52**	–0,18	–0,13

* n = 67 próbek. Podkreślono zależności istotne, na poziomie istotności α = 0,05, a czcionką pogrubioną oznaczono zależności wysoce istotne, na poziomie istotności α = 0,01.

Stwierdzono wysoko istotną dodatnią zależność między koncentracją manganu, azotu, siarki i wapnia a stratami na żarzeniu oraz ujemną chromu, niklu, ołowiu, cynku i magnezu. W grupie tej jest również istotna i wysoce istotna korelacja dodatnia między stężeniami kobaltu, chromu i sodu, a pH mierzonym w 1 M KCl.

Z analizy danych zawartych w tabeli 40 wynika ujemna zależność między występowaniem kobaltu, miedzi, manganu, niklu, cynku, żelaza, magnezu, sodu i potasu a po-

wierzchnią badanych obiektów – im większy obiekt, tym mniej tych składników dociera do jego centralnej części. Większość dużych obiektów należących do tej grupy oczek ma szeroką strefę ekotonową blokującą dopływ pierwiastków do ich środkowych części. Stwierdzono również, że im większe średnie spadki w zlewni, tym więcej kumuluje się w osadach potasu, a mniej kobaltu i siarki.

4.4.6. Charakterystyka geochemiczna osadów zdeponowanych w grupie oczek pierwotnych organicznych bez warstwy namułów (G6)

Misy oczek pierwotnych organicznych bez warstwy namułów (G6) są wypełnione osadami organicznymi i słabo zamulone, na co wskazuje wielkość strat na żarzeniu (68,5%). Osady wypełniające misy tych oczek są silnie zakwaszone (średnie wartości pH H_2O i mierzone w 1 M KCl wynoszą odpowiednio 4,11 i 3,59) – tabele 41 i 42, ponad 90% próbek ma odczyn kwaśny i silnie kwaśny.

Tabela 41. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące właściwości chemicznych osadów* organicznych oczek pierwotnych organicznych, bez warstwy namułów (G6)

Parametry statystyczne	Straty na żarzeniu [%]	C tot. [$g \cdot kg^{-1}$]	pH H_2O	pH w 1 M KCl
$\bar{x}$	64,9	331	4,11	3,59
Me	68,5	367	4,47	4,00
S	25,5	128	–	–
x_{min}	0,46	0,97	3,09	2,83
x_{max}	97,1	511	6,40	5,92
Q_1	56,4	273	–	–
Q_3	83,8	435	–	–
CV	39,3	38,7	–	–
Skośność	–0,97	–1,09	–	–
Kurtoza	0,50	0,65	–	–

* n = 38 próbek.

Tabela 42. Udział próbek* o określonym udziale wartości pH w 1 M KCl osadów oczek pierwotnych organicznych bez warstwy namułów (G6)

pH	Odczyn	Udział próbek [%]
< 4,5	silnie kwaśny	81,0
4,6–5,5	kwaśny	9,5
5,6–6,5	lekko kwaśny	9,5
6,6–7,2	obojętny	0,0
> 7,2	alkaliczny	0,0

* n = 38 próbek.

Określając stopień zanieczyszczenia osadów oczek pierwotnych organicznych, bez warstwy namułów metalami ciężkimi zgodnie z ustawą [DzU 2002, nr 55], należy uznać je za niezanieczyszczone (tab. 43). Odnosząc uzyskane koncentracje do wartości granicznych podawanych przez A. Kabatę-Penias i in. [1995], należy również ocenić zawartość metali w osadach tej grupy oczek w kategoriach odpowiadających zawartościom naturalnym (tab. 43).

Wyliczone dla tej grupy indeksy geokumulacji oraz odpowiadające im klasy wskazują na najmniejsze z wszystkich grup badanych oczek obciążenie miedzią, chromem, ołowiem i cynkiem wierzchniej warstwy osadów (tab. 44). Osady tej grupy oczek są praktycznie niezanieczyszczone chromem (0 klasa indeksu geokumulacyjnego) oraz słabo i średnio zanieczyszczone miedzią i cynkiem (klasy pierwsza i druga). Wszystkie oczka tej grupy (G6) mają powierzchniowe osady umiarkowanie silnie zanieczyszczone rtęcią (tab. 44). Osady oczek położonych w zlewniach użytkowanych przez rolników indywidualnych są praktycznie niezanieczyszczone ołowiem, lecz większe zróżnicowanie występuje w osadach oczek leżących w zlewniach zalesionych (tab. 44).

Tabela 43. Podstawowe parametry statystyczne dotyczące zawartości mikropierwiastków w badanych próbkach osadów oczek z grupy oczek pierwotnych organicznych bez warstwy namułów (G6)

Parametry statystyczne	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
$\bar{x}$ [mg · kg^{-1}]	2,76	8,33	18,63	0,149	165	9,11	25,26	58,64	5588
Me [mg · kg^{-1}]	2,55	6,14	13,49	0,146	145	7,30	20,74	58,28	4667
S [mg · kg^{-1}]]	1,57	7,32	18,92	0,080	94,85	6,61	19,66	37,38	4328
x_{min} [mg · kg^{-1}]	0,22	0,00	0,53	0,004	26	0,00	0,001	9,954	1068
x_{max} [mg · kg^{-1}]	7,00	29,43	93,37	0,318	354	25,80	65,6	166,9	20 171
Q_1 [mg · kg^{-1}]	1,59	2,86	6,51	0,076	74	4,44	6,75	28,70	2641
Q_3 [mg · kg^{-1}]	3,82	10,86	21,78	0,200	228	11,69	39,37	78,17	7077
CV [%]	57,03	87,78	101,56	54,04	57,58	72,58	77,84	63,75	77,45
Skośność	0,68	1,18	2,30	0,04	0,44	1,30	0,48	1,09	1,93
Kurtoza	0,45	0,77	6,22	–0,91	–0,78	1,00	–0,92	1,57	4,45

* n = 38 próbek.

Tabela 44. Indeksy geokumulacyjne (Igeo) i klasy indeksów geokumulacyjnych miedzi, chromu, rtęci, ołowiu i cynku w wierzchniej warstwie osadów oczek pierwotnych organicznych, bez namułów (G6)

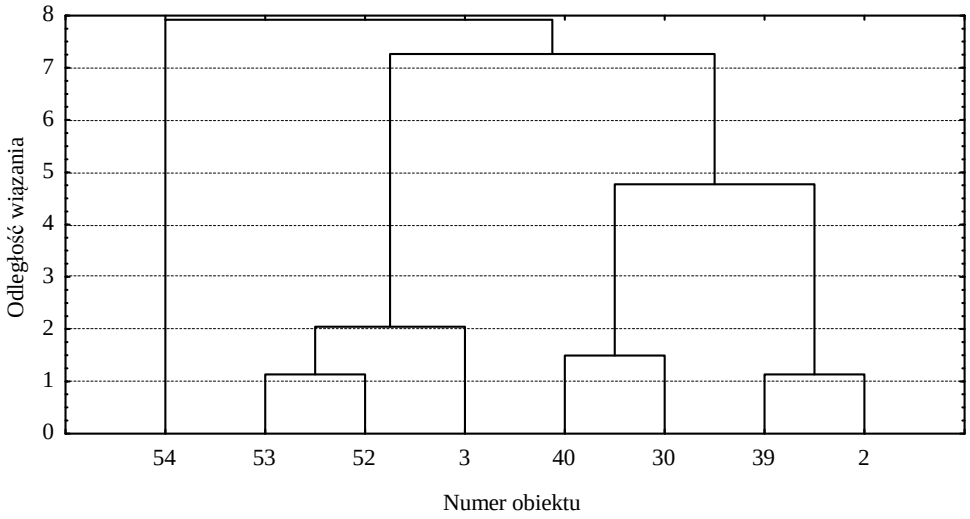
Numer obiektu	Użytek otaczający oczko*	Cu		Cr		Hg		Pb		Zn	
		Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa	Igeo	klasa
52	RI	0,92	1	–1,64	0	2,49	3	–0,94	0	0,37	1
53	RI	1,19	2	–1,72	0	2,46	3	–1,12	0	0,40	1
2	L	0,35	1	–1,77	0	2,65	3	2,85	3	0,46	1
3	L	0,94	1	–4,22	0	2,02	3	–0,41	0	0,33	1
30	L	1,23	2	–1,26	0	2,44	3	1,78	2	0,21	1
39	L	0,63	1	–1,18	0	2,90	3	2,61	3	0,05	1
40	L	1,00	1	–1,33	0	2,54	3	1,96	2	0,69	1
54	L	0,66	1	–1,78	0	2,66	3	2,46	3	–0,56	0

Objaśnienia jak pod tabelą 6.

Zawartość metali ciężkich w osadach wyrażona maksymalną koncentracją badanych pierwiastków ma inny rozkład niż wyznaczona dla mediany – stwierdzono znacznie wyższe stężenia kobaltu i miedzi (tab. 43). Szeregi te układają się w następujący sposób: dla mediany Hg < Co < Cr < Ni < Cu < Pb < Zn < Mn < Fe, a dla wartości maksymalnych Hg < Ni < Cr < Co < Pb < Cu < Zn < Mn < Fe (tab. 43). W przedstawionym szeregu zawartości metali ciężkich dla wartości maksymalnych widać zaburzenie koncentracji metali wskazujące na silną

antropopresję, mianowicie w osadach badanych oczek stwierdzono mniejszą koncentrację ołowiu, a wyższą miedzi. Podobne odstępstwa stwierdzili również E. Baršyt i D. Lovejoy [1999] oraz H. Özmen i in. [2004], zwłaszcza w rejonach o dużej antropopresji.

Analiza skupień oczek pierwotnych organicznych, bez warstwy namułów (G6), uwzględniająca zmienność stężenia wszystkich metali ciężkich i makroskładników w osadach pozwoliła wydzielić dwie grupy (rys. 34).



Rys. 34. Wyniki analizy skupień dla oczek pierwotnych organicznych, bez warstwy namułów – wszystkie metale ciężkie i makroskładniki w pierwszej warstwie osadów dennych badanych zbiorników (metoda Warda, odległość wiązania euklidesowa)

Największym podobieństwem pod względem geochemicznym charakteryzują się oczka leśne nr 30 i 40 oraz 39 i 2. Drugą grupę tworzą oczka leżące w zlewniach użytkowanych przez rolników indywidualnych (obiekty 52 i 53) oraz oczko leśne nr 3, mające największą zlewnię ze wszystkich oczek pierwotnych organicznych, bez warstwy namułów. Odmiennymi właściwościami geochemicznymi (wyrażonymi zmienną zawartością metali i makroskładników) charakteryzuje się obiekt leśny położony na obszarze Puszczy Goleniowskiej – 54. Zależność tę przedstawia wiązka z jednym obiektem oddzielającym się od pozostałych z grupy (rys. 34). Stężenia makroelementów w osadach oczek pierwotnych organicznych, bez warstwy namułów mieszczą się w zakresach podawanych dla polskich gleb (tab. 45) [Ostrowska i in. 1991].

Odmiennie kształtuje się uszeregowanie makroskładników (tab. 45) według wartości mediany: Na < P < K < Mg < S < Ca < N, i maksymalnej koncentracji: P < Na < K < Mg < S < N < Ca.

Współczynniki korelacji wyliczone dla osadów organicznych tej grupy małych zbiorników wodnych wskazują, że jedynie zawartość rtęci, azotu jest istotnie dodatnio zależna od wielkości strat na żarzeniu (tab. 46). Stężenia potasu są ujemnie skorelowane z większością analizowanych parametrów (ilością substancji organicznej, powierzchnią oczka i pH).

Tabela 45. Podstawowe parametry statystyczne zawartości makroskładników w osadach* oczek pierwotnych organicznych bez warstwy namułów (G6)

Parametry statystyczne	Ca	Mg	Na	K	P	N	S
$\bar{x}$ [g · kg^{-1}]	10,28	1,174	0,206	0,916	0,559	16,38	5,36
Me [g · kg^{-1}]	3,65	0,814	0,108	0,500	0,536	16,81	4,29
S [g · kg^{-1}]]	17,07	0,966	0,377	1,136	0,315	6,89	4,09
x_{min} [g · kg^{-1}]	0,090	0,206	0,013	0,013	0,042	0,165	0,00
x_{max} [g · kg^{-1}]	88,02	5,81	1,83	3,62	1,72	35,91	17,39
Q_1 [g · kg^{-1}]	2,53	0,64	0,07	0,059	0,401	13,07	2,29
Q_3 [g · kg^{-1}]	9,12	1,59	0,17	1,157	0,720	20,79	7,34
CV [%]	166,00	82,30	183,00	123,90	56,30	42,05	76,34
Skośność	3,24	3,18	3,94	1,49	1,23	–0,03	1,08
Kurtoza	11,81	13,89	15,02	1,03	3,78	1,45	0,83

* n = 38 próbek.

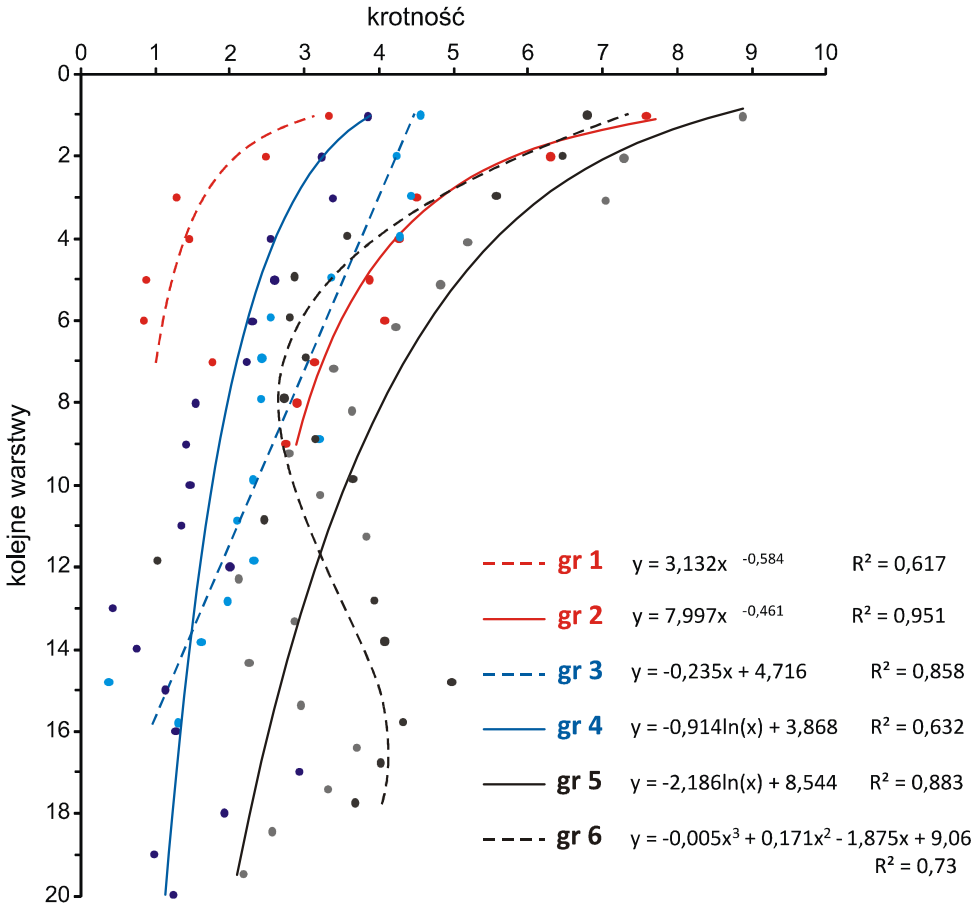
Tabela 46. Współczynniki korelacji liniowej między ogólną zawartością metali ciężkich i makroelementów a danymi morfometrycznymi zlewni, stratami na żarzeniu i pH badanych próbek* osadów

Pierwiastek	Powierzchnia oczka	Średnie spadki w zlewni	Straty na żarzeniu	pH H_2O	pH KCl
		%			
Co	–0,28	0,29	0,17	–0,14	–0,17
Cr	0,01	0,21	–0,26	0,03	–0,27
Cu	–0,10	–0,01	–0,19	0,22	–0,05
Hg	0,18	0,26	–0,07	**0,45**	–0,32
Mn	0,02	0,41	0,34	**0,45**	–0,11
Ni	–0,22	–0,15	0,00	0,14	–0,35
Pb	0,01	0,03	0,11	0,03	**–0,42**
Zn	0,14	0,12	–0,06	0,17	–0,19
Fe	–0,36	0,21	0,36	–0,20	–0,24
C	**0,53**	0,12	0,03	**0,96**	–0,16
Ca	–0,36	0,01	–0,40	–0,24	0,28
Mg	0,16	0,30	–0,06	0,15	–0,13
Na	–0,05	0,26	0,22	0,15	0,10
K	**–0,55**	–0,40	–0,13	**–0,45**	**–0,49**
P	0,05	–0,07	0,18	0,02	–0,32
N	0,35	–0,03	0,08	**0,60**	–0,17

* n = 38 próbek. Podkreślono zależności istotne, na poziomie istotności α = 0,05, a czcionką pogrubioną oznaczono zależności wysoce istotne, na poziomie istotności α = 0,01.

4.5. Wydzielenie serii warstw do oceny zawartości metali ciężkich i makroskładników

Porównanie wszystkich obiektów pod względem geochemicznym jest problemem z powodu dużego zróżnicowania litologicznego osadów oraz ich zmiennej miąższości. Ze wstępnej analizy zawartości mikro- i makropierwiastków w układzie pionowym wynika jednak pewna prawidłowość. Prawie we wszystkich oczkach występuje wyraźny wzrost ilości tych pierwiastków w poziomach wierzchnich (głównie w dwóch pierwszych warstwach w oczkach wtórnych lub trzech wierzchnich warstwach w pozostałych oczkach – rys. 35), które decydują o chemizmie całego obiektu. Szczególnym przypadkiem jest pierwsza warstwa (ok. 10 cm), najmniej zróżnicowana pod względem litologicznym, i (z wyjątkiem grupy 6) ilością materii organicznej.



Rys. 35. Zawartość metali ciężkich uśredniona w poszczególnych warstwach i wyrażona jako krotność w porównaniu ze skałami podłoża (tła geochemicznego) dla wydzielonych sześciu grup oczek wodnych

Porównanie poszczególnych grup oczek pod względem geochemicznym możliwe jest dopiero w grupach warstw (seriach) składających się z kilku warstw wydzielonych w trakcie badań terenowych. Materiał zdeponowany w oczkach można podzielić umownie na 4 serie warstw (rys. 36), które różnią się jakością zdeponowanego materiału i wiekiem powstania:

W1 – najbardziej powierzchniowy, w miarę jednorodny materiał, o małej miąższości (10–15 cm), względnie najmłodszy strop osadów zdeponowanych w oczku.

W2 – materiał starszy i głębiej zalegający w oczku, zależnie od grupy oczek tworzą go:

a) w grupie oczek wtórnych (G1 i G2), słabo wykształconych i właściwych są to osady wzbogacone w materię organiczną w stosunku do głębiej leżących;

b) w grupie oczek pierwotnych mineralno-organicznych (G3) jest to seria namułów przewarstwionych torfami lub utworami torfiastymi;

c) w grupie oczek pierwotnych organicznych, głęboko i płytko zamulonych (G4 i G5) są to namuły leżące na torfach;

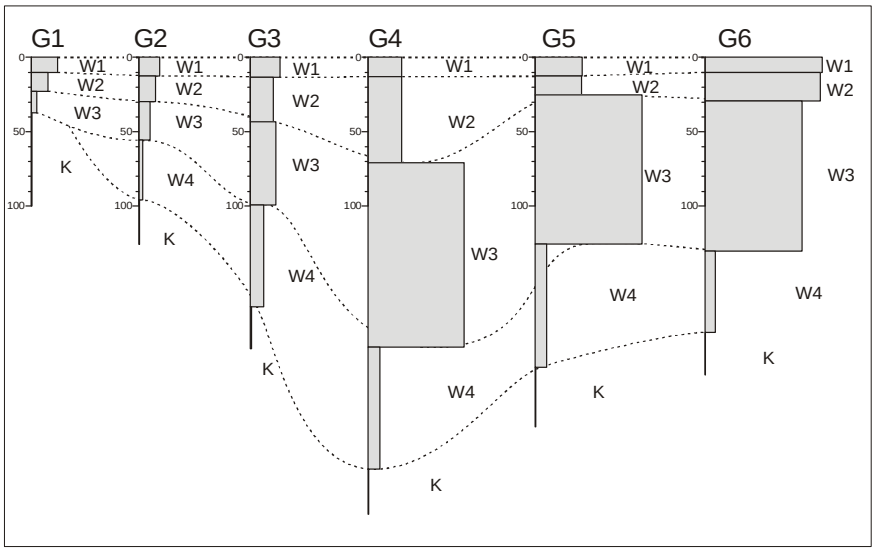
d) w grupie oczek pierwotnych organicznych, bez warstwy namułów (G6) jest to druga warstwa torfów.

Przeciętna miąższość warstwy W2 wynosi od 13 cm (G1) do ponad 50 cm w grupie G4 (rys. 36). Obie warstwy, W1 i W2, zawierają osady najbardziej wzbogacone w metale ciężkie (rys. 36).

W3 – tę serię warstw tworzą jeszcze starsze osady, o charakterze mineralnym (G1 i G2), mineralno-organicznym (G3) lub organicznym (G4, G5 i G6).

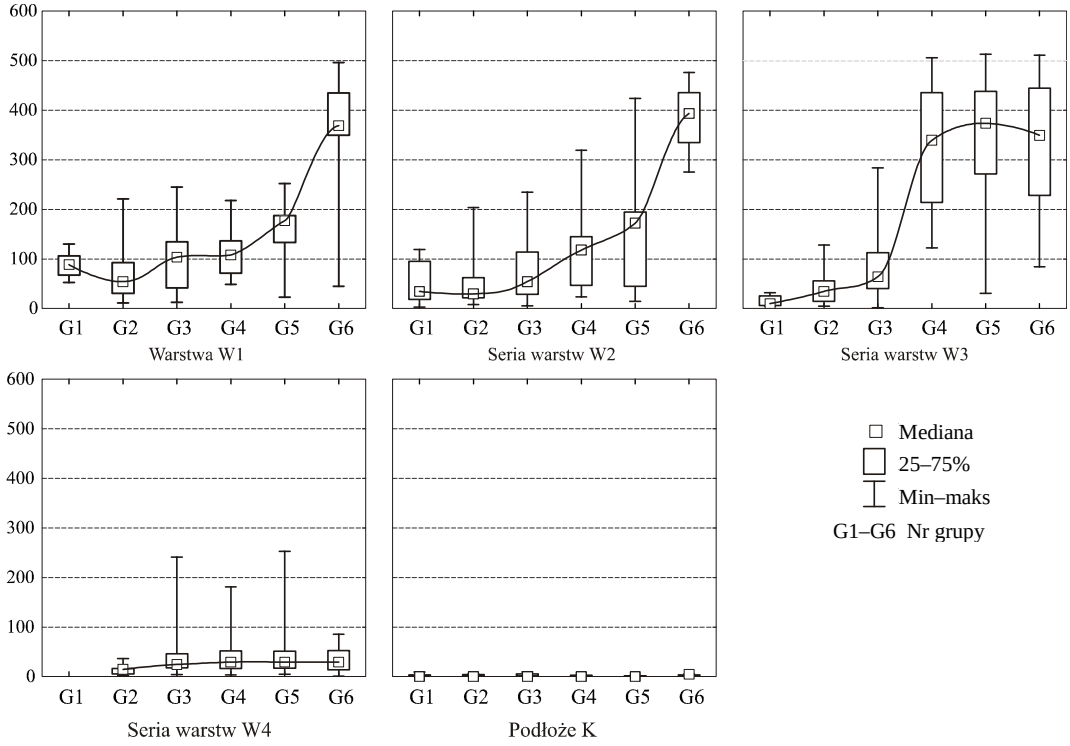
W4 – zawiera osady mineralne wodnego pochodzenia, bezpośrednio złożone na osadach podłoża (glinach lub piaskach zwałowych).

Warstwy W3 i W4 odpowiadają najgłębszym i najstarszym osadom w poszczególnych oczkach, które z reguły są najmniej zasobne w metale ciężkie (rys. 35).



Rys. 36. Schematyczny układ czterech serii warstw (od W1 do W4) poszczególnych grup oczek, które wydzielono do porównań geochemicznych; K – skały podłoża (tło geochemiczne)

Przedstawione serie warstw wydzielono z geoekologicznego punktu widzenia i częściowo nawiązują one do schematu genetycznej sekwencji osadów wyróżnionych na rysunku 22. Połączenie różnych genetycznie (i wiekowo) warstw jest uzasadnione ich podobną rolą geochemiczną w oczkach wodnych. Zawartość materii organicznej w wydzielonych warstwach dla wszystkich grup obiektów przedstawiono na rysunku 37.



Rys. 37. Zawartość materii organicznej wyrażonej procentową ilością węgla (C) w wydzielonych warstwach poszczególnych grup oczek

4.5.1. Ocena zawartości metali ciężkich w wydzielonych seriach warstw osadów

Analiza uzyskanych wyników pozwoliła wydzielić trzy grupy metali ciężkich kumulujących się w odmienny sposób w wyróżnionych seriach warstw geochemicznych w poszczególnych grupach:

a) pierwsza grupa to miedź, chrom, cynk i żelazo, których zawartość w kolejnych trzech seriach warstw (W1, W2, W3) jest podobna; ich stężenie jest bardzo zbliżone, na co wskazują mediany dla warstw oraz górne kwartale, a pojedyncze wysokie zawartości tych metali występują głównie w warstwach W2 i W3 (rys. 38–41);

b) druga grupa metali to rtęć, nikiel i ołów, których zawartość w kolejnych trzech warstwach (W1, W2, W3) i grupach wykazuje większe zróżnicowanie (rys. 42–44);

c) trzecia grupa to kobalt i mangan, które charakteryzują się największym zróżnicowaniem (rys. 45 i 46).

Jak przedstawiono podczas charakteryzowania wydzielonych grup pod względem geochemicznym (rozdz. 4.5), maksymalna zawartość wszystkich metali stwierdzona w warstwie osadów o miąższości do 1 m (licząc od stropu, co obejmuje kilka serii warstw, zależnie od grupy oczek – rys. 37) nie przekracza dopuszczalnych, prawnie obowiązujących norm zawartości metali w glebie i osadach dennych [Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2002a, 2002b]. Odnosząc uzyskane wyniki do klasyfikacji osadów wodnych na podstawie kryteriów geochemicznych podanej przez I. Bojakowską i G. Sokołowską [1998], odnotowano znacznie wyższe koncentracje w przypadku niektórych metali (Cu, Hg, Cr, Co) od naturalnej (tab. 47).

Tabela 47. Koncentracja metali ciężkich [$mg \cdot kg^{-1}$] w powierzchniowej warstwie osadów badanych oczek*

Pierwiastek	Wartość średnia	Mediana	Minimalne stężenie w osadach	Numer obiektu	Maksymalne stężenie w osadach	Numer obiektu
Kobalt	8,39	6,34	0,491	53	52,9[3]	14
Chrom	24,25	20,86	0,57	3	71,3[1]	56
Miedź	21,63	19,30	5,21	51	141,0[2,5]	50
Rtęć	0,168	0,151	0,024	7	0,660[2]	46
Mangan	270,0	236,0	37,5	46	838	47
Nikiel	14,9	15,9	1,98	55	31,9[1]	33
Ołów	39,3	38,2	4,13	53	116,6[1, 4]	41
Cynk	104,8	83,3	23,7	46	416,0[1, 4]	50
Żelazo	32323	18534	1068	52	246499	45

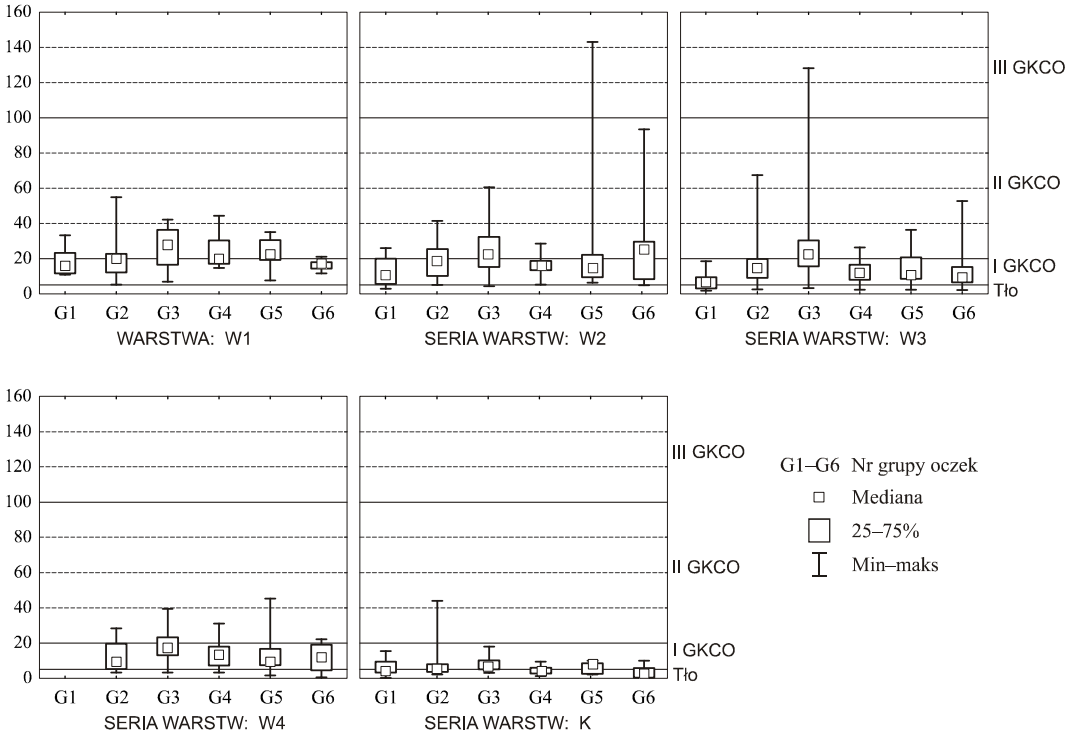
* n = 68 próbek. [1] Druga klasa czystości osadów wodnych. [2] Trzecia klasa czystości osadów wodnych. [3] Powyżej trzeciej klasy czystości osadów wodnych według kryteriów podanych przez I. Bojakowską i G. Sokołowską [1998]. [4] Pierwszy stopień zanieczyszczenia gleb według kryteriów podanych przez A. Kabatę-Pendias i in. [1995]. [5] Trzeci stopień zanieczyszczenia gleb według kryteriów podanych przez A. Kabatę-Pendias i in. [1995].

Stężenie miedzi w seriach warstw W1, W2 oraz W3, wyrażone wartością mediany (mały kwadrat w legendzie do rys. 38) dla osadów oczek wtórnych słabo wykształconych, nie osiągnęło przedziału drugiej klasy czystości osadów. Określając stężenie miedzi dolnym i górnym kwartylem (wartości dla 25% i 75% próbek), stwierdzono że 75% próbek osadów oczek wtórnych słabo wykształconych (G1) w warstwie W1 i 100% w serii warstw W2 należy zaliczyć do osadów o pierwszej klasie czystości pod względem zawartości miedzi. W warstwie W1 wyróżnia się grupa oczek pierwotnych organicznych, bez warstwy namułów, których ponad 75% próbek mieści się pierwszej klasie czystości osadów. Na tle wszystkich grup oczek negatywnie wyróżniają się oczka pierwotne mineralno-organiczne, których ponad 50% próbek zdeponowanych w serii warstw W1, W2 i W3 zakwalifikowano do drugiej klasy czystości osadów. Jednostkowe wartości stężeń w grupie oczek pierwotnych organicznych, płytko zamulonych (G5) i oczek pierwotnych mineralno-organicznych (G3) w serii warstw W2 i W3 są ekstremalnie wysokie i dlatego w zbiorze danych uzyskały trzecią klasę czystości osadów (rys. 38).

Klasyfikując badane osady pod względem stężenia miedzi według kryteriów podanych przez A. Kabatę-Pendias i in. [1995], należy podkreślić, że zdecydowaną ich większość należy zaliczyć do osadów o naturalnych zawartościach tego metalu. Pojedyncze wartości stężenia miedzi w osadach oczek z grup G2, G3 i G5 wskazują na podwyższone ilości tego metalu, klasyfikując je do pierwszego stopnia zanieczyszczenia gleb. W badaniach własnych najwyższą koncentrację miedzi (141,0 $mg \cdot kg^{-1}$) stwierdzono w osadzie oczka nr 62, należącego do grupy oczek pierwotnych organicznych, płytko zamulonych (G5), w 10-centymetrowej warstwie o charakterze iłu pylastego. Warstwy wyżej i niżej leżące wypełnia osad organiczny. Tak wysokie stężenie miedzi kwalifikuje próbkę do trzeciego stopnia skażenia gleby.

W środowisku wodnym miedź podlega sorpcji przez substancję organiczną oraz minerały ilaste, tworząc łatwo migrujące kompleksy z kwasami huminowymi i fulwowymi [Sholkovitz i Copland, 1986; Kabata-Pendias i Pendias, 1999]. Koncentrację miedzi w warstwie W1, podobną do obserwowanej w badaniach własnych, stwierdzili J. Cieślewicz i S. Różański

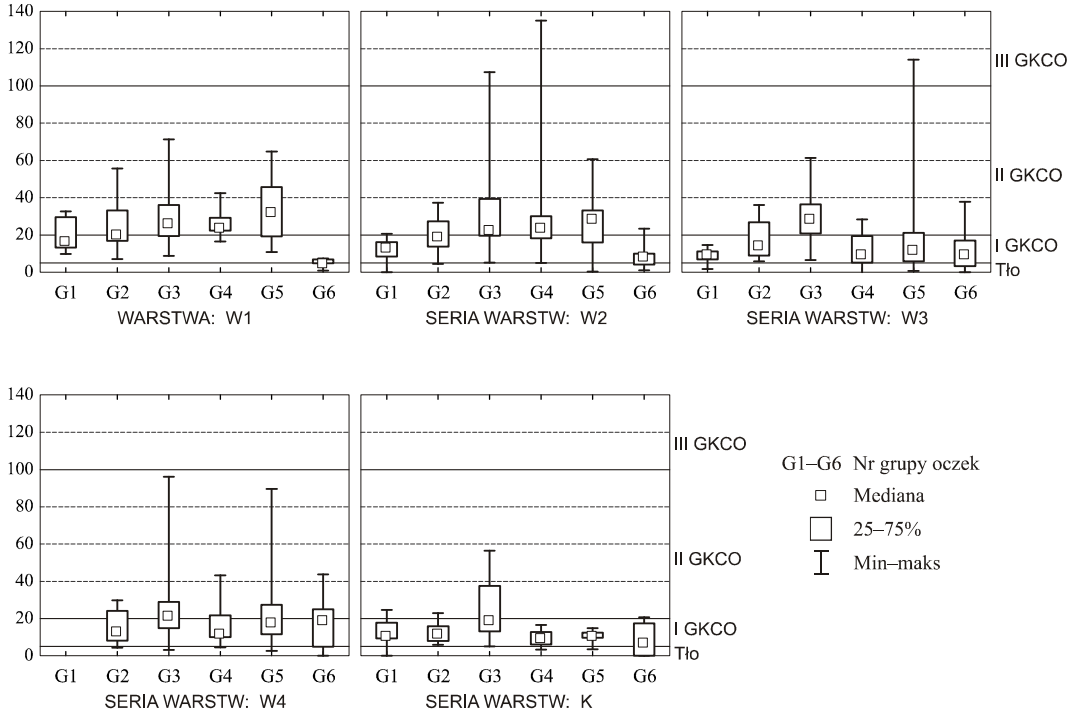
[2010] w jeziorach kaszubskich, w których stężenie tego metalu w osadach zakwalifikowano do pierwszej i drugiej klasy czystości osadów według kryteriów podanych przez I. Bojakowską i G. Sokołowską [1998] oraz I. Bojakowską [2001].



Rys. 38. Zawartość miedzi [$mg \cdot kg^{-1}$] w wydzielonych seriach warstw poszczególnych grup oczek: tło – tło geochemiczne, I GKCO – wartość graniczna pierwszej geochemicznej klasy czystości osadów według I. Bojakowskiej i G. Sokołowskiej [1998], II GKCO – wartość graniczna drugiej geochemicznej klasy czystości osadów, III GKCO – wartość graniczna trzeciej geochemicznej klasy czystości osadów

Znacznie niższe wartości podają M. Madeyski i in. [2006] dla stawu (10,5–23 $mg \cdot kg^{-1}$), T. Sobczyński i J. Siepak [2005] dla 11 jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego (2,9–26,0 $mg \cdot kg^{-1}$), B. Gałka [2010] dla stawów parkowych (14,7–28 $mg \cdot kg^{-1}$), K. Obolewski i K. Glińska-Lewczuk [2006] dla meandrów Słupi (2,8–30,9 $mg \cdot kg^{-1}$), K. Szafran [2003] dla jezior syczyńskich (8,92 $mg \cdot kg^{-1}$) oraz J. Podlasińska i H. Siwek [2006] dla małych zbiorników wodnych Pomorza Zachodniego (4,2–17,3 $mg \cdot kg^{-1}$). Stwierdzona w badaniach własnych ekstremalnie wysoka koncentracja miedzi była znacznie niższa od maksymalnych wartości podawanych przez J.R. Graneya i T.M. Eriksona [2004] oraz N. Belzile'a i in. [2004] dla jezior (do 200 $mg \cdot kg^{-1}$).

Zawartość chromu w wydzielonych seriach warstw geochemicznych osadów badanych oczek pozwala na wydzielenie grup oczek odmiennie kumulujących ten metal (rys. 39). W seriach warstw górnych (W1 i W2) wyróżnia się grupa oczek pierwotnych organicznych, bez warstwy namułów, w których stężenie chromu w 50% próbek najmłodszych warstw osadów jest w granicach zawartości naturalnej. Pozostałe, blisko 50%, próbki warstwy najmłodszej (W1) klasyfikują się do pierwszej klasy czystości osadów.



Rys. 39. Zawartość chromu [mg · kg^{-1}] w wydzielonych seriach warstw poszczególnych grup oczek; objaśnienia jak pod rysunkiem 38

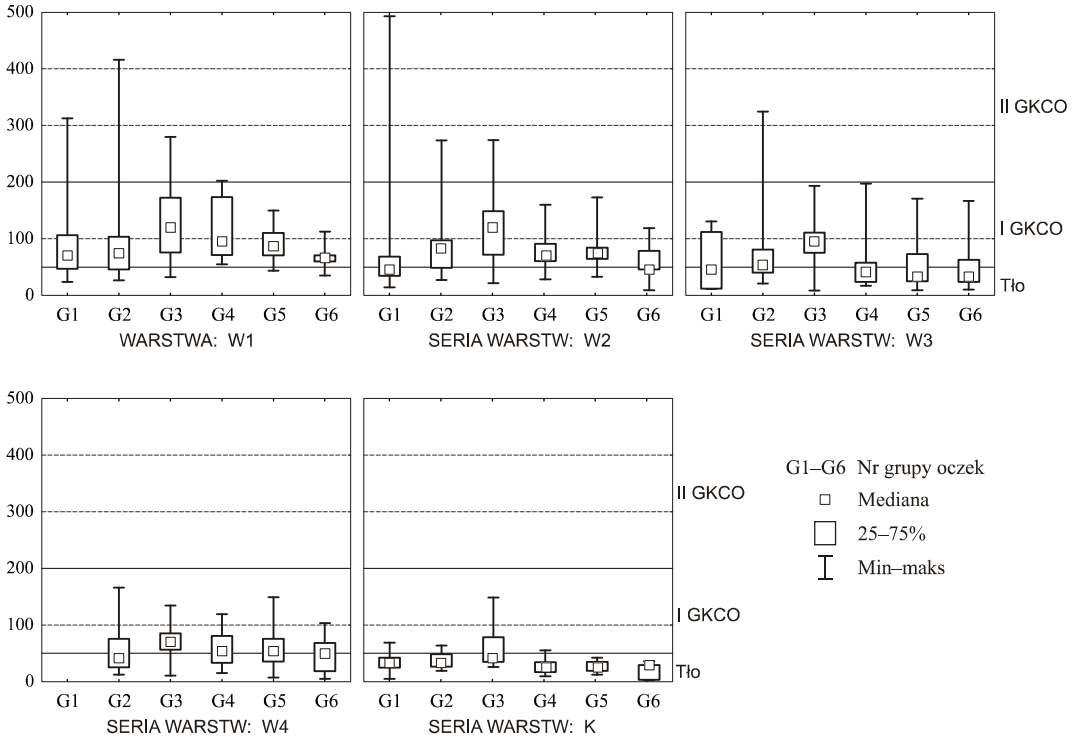
Drugą charakterystyczną grupą oczek są oczka pierwotne organiczne, płytko zamulone, w których ponad 75% próbek osadów z warstwy W1 i ponad 50% próbek osadów z serii warstw W2 należy zakwalifikować do drugiej klasy czystości osadów pod względem koncentracji chromu. Decydujący wydaje się fakt, że oczka te zawsze miały otwarte lustro wody w okresie badań (z wyjątkiem obiektów 22 i 14), a ich wierzchnią warstwą są utwory mineralne o charakterze pyłowym (mułków) i iłów pylastych oraz silnie zamulone torfy. Jak podają A. Kabata-Penias i H. Pendias [1999], w naturalnych środowiskach wodnych chrom nie utrzymuje się długo w stanie rozpuszczonym, ponieważ jest wytrącany w postaci zawiesiny (głównie wodorotlenków i związków organicznych) oraz bioakumulacji.

Spośród wszystkich wydzielonych grup oczek wyróżnia się grupa oczek pierwotnych mineralno-organicznych, w której ponad 75% próbek osadów, zarówno z serii warstw najmłodszych, jak i starszych (W1–W3) należy zaliczyć do drugiej klasy czystości osadów pod względem zawartości chromu (rys. 39).

Do trzeciej klasy czystości osadów pod względem zawartości w nich chromu należy zakwalifikować pojedyncze próbki osadów oczek pierwotnych mineralno-organicznych oraz płytko i głęboko zamulonych, odłożone w głębszych seriach warstw (W2 i W3) – rysunek 39. Podobne stężenia chromu do obserwowanych w badaniach własnych w osadach oczek pierwotnych organicznych, bez warstwy namułów w warstwie W1 (0,91–21,3 mg · kg^{-1}) dla osadów jeziornych stwierdzili J.E. Graney i T.M. Erikson [2004] (8 mg · kg^{-1}), T. Sobczyński i J. Siepak [2005] dla 11 jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego (średnio 11,3 mg · kg^{-1}) oraz J. Podlasińska i H. Siwek [2006] dla małych zbiorników wodnych Pomorza Zachodniego (8,0–19,3 mg · kg^{-1}). Znacznie wyższe zakresy stężeń chromu w osadach pozostałych grup oczek (zwłaszcza oczek pierwotnych mineralno-organicznych – G3, i oczek pierwotnych or-

ganicznych, płytko zamulonych – G5), odpowiednio 8,7–71,3 i 10,8–64,8 mg · kg^{-1}, zbliżone są do zawartości tego składnika w osadach stawów – 20,9–31,0 mg · kg^{-1} [Madeyski i in., 2005]. M. Madeyski i M. Tarnowski [2006] oraz B. Gałka [2010] podają dla Zbiornika Rybickiego oraz stawów parkowych blisko dwukrotnie wyższe stężenia chromu niż stwierdzone w badaniach własnych (odpowiednio: 1,4–140 i 52–116,7 mg · kg^{-1}).

Zawartość cynku nieprzekraczająca wartości tła (przedział zawartości naturalnych) w warstwie W1 wystąpiła jedynie w około 13% próbek osadów oczek pierwotnych mineralno-organicznych oraz pierwotnych organicznych, słabo zamulonych, w około 28% próbek osadów oczek pierwotnych organicznych, bez warstwy namułów i słabo wykształconych oraz blisko 50% pierwotnych organicznych bez warstwy namułów (rys. 40).



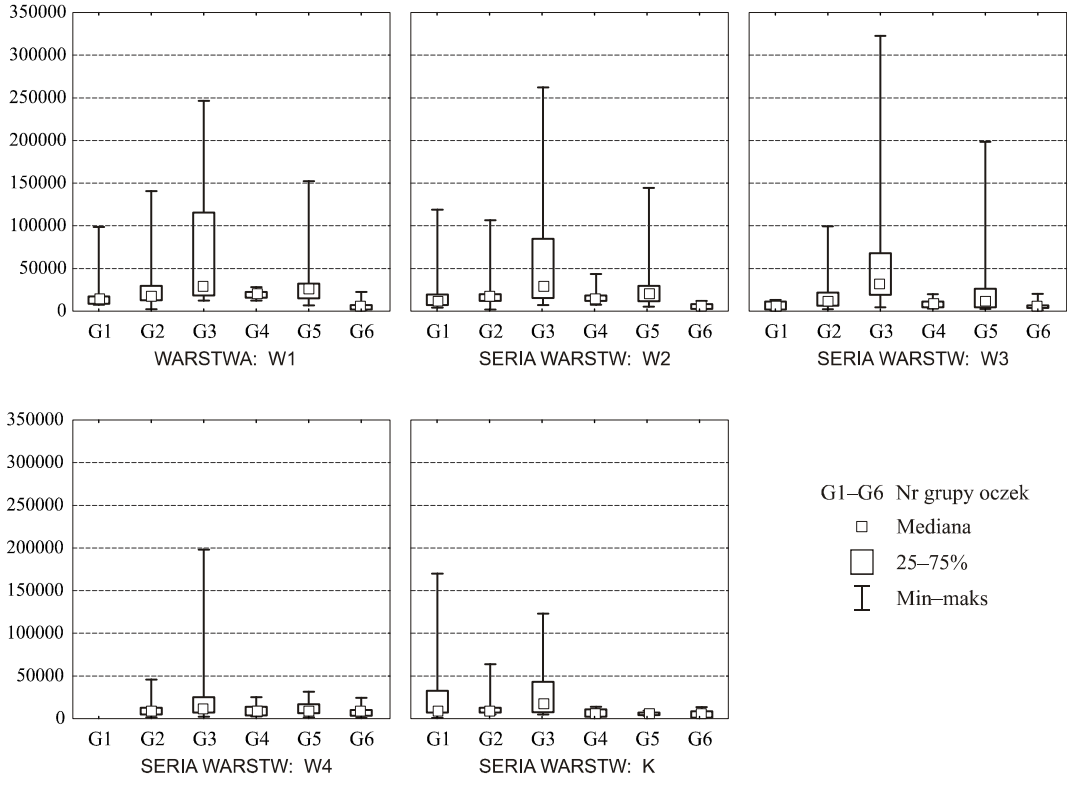
Rys. 40. Zawartość cynku [mg · kg^{-1}] w wydzielonych seriach warstw poszczególnych grup oczek; objaśnienia jak pod rysunkiem 38

Większość próbek osadów zdeponowanych w warstwie W1 badanych oczek pod względem zawartości cynku zaklasyfikowano do pierwszej klasy czystości osadów według I. Bojakowskiej i G. Sokołowskiej [1998]. Spośród wszystkich wydzielonych grup oczek wyróżnia się grupa 4 – oczek pierwotnych organicznych, głęboko zamulonych, której prawie 100% osadów mieści się w pierwszej klasie czystości osadów. Pojedyncze koncentracje tego pierwiastka w osadach W1, W2 i W3 oczek wtórnych właściwych i słabo wykształconych oraz oczek pierwotnych mineralno-organicznych klasyfikują się do drugiej klasy czystości osadów według I. Bojakowskiej i G. Sokołowskiej [1998] oraz do pierwszego stopnia zanieczyszczenia gleb według kryteriów podanych przez A. Kabatę-Pendias i in. [1995].

Podobne stężenie cynku do obserwowanego w badaniach własnych w warstwie W1 stwierdzili J. Cieślewicz i S. Różański [2010] w jeziorach kaszubskich, w których stężenie

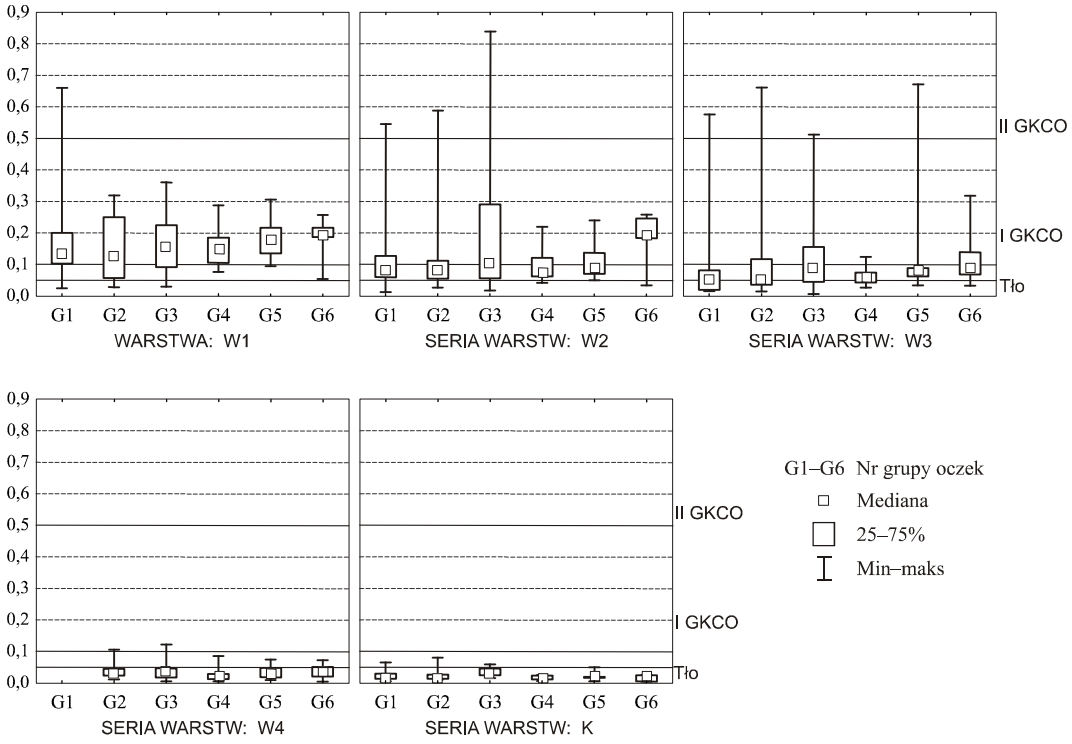
tego pierwiastka w osadach zakwalifikowano do pierwszej klasy czystości osadów według kryteriów podanych przez I. Bojakowską i G. Sokołowską [1998] oraz I. Bojakowską [2001]. Zbliżoną koncentrację cynku podają również M. Madeyski i in. [2005] dla stawu (60–190 $mg \cdot kg^{-1}$), T. Sobczyński i J. Siepak [2005] dla 11 jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego (13,0–160,0 $mg \cdot kg^{-1}$), B. Gałka [2010] dla stawów parkowych (62–142 $mg \cdot kg^{-1}$), a znacznie niższą K. Obolewski i K. Glińska-Lewczuk [2006] dla meandrów Słupi (7,4–18,8 $mg \cdot kg^{-1}$) oraz K. Szafran [2003] dla jezior syczyńskich (49,97 $mg \cdot kg^{-1}$). Stwierdzone w badaniach własnych wysokie koncentracje cynku, klasyfikujące badane osady do drugiej klasy czystości według I. Bojakowskiej i G. Sokołowskiej [1998], są zbliżone do maksymalnych stężeń cynku w osadach jezior podawanych przez J.R. Graneya i T.M. Eriksona [2004], U. Seliga i T. Leipe'a [2008], N. Belzile'a i in. [2004] dla jeziora Bell oraz są znacznie niższe od maksymalnej wartości podanej przez N. Belzile'a i in. [2004] dla jeziora Acid (do 700 $mg \cdot kg^{-1}$).

Żelazo również należy do pierwiastków występujących w dużych ilościach w osadach dennych. T. Sobczyński i J. Siepak [2005] jako średnią jego zawartość w osadach 11 jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego podają 8800 $mg \cdot kg^{-1}$, a maksymalną 15 000 $mg \cdot kg^{-1}$ (w osadach Jeziora Góreckiego). W badaniach własnych mediany koncentracji żelaza w powierzchniowym osadzie (W1) oczek pierwotnych organicznych bez warstwy namułów (G6) i oczek pierwotnych mineralno-organicznych (G3) nie przekracza 12 000 mg $Fe \cdot kg^{-1}$ (rys. 41). Największa rozpiętość w zawartości żelaza występuje w grupie oczek pierwotnych mineralno-organicznych, w których 50% próbek zawiera ponad 25 000 mg $Fe \cdot kg^{-1}$.



Rys. 41. Zawartość żelaza [$mg \cdot kg^{-1}$] w wydzielonych seriach warstw poszczególnych grup oczek; objaśnienia jak pod rysunkiem 38

W drugiej grupie pierwiastków, których zawartość w kolejnych trzech seriach warstw (W1, W2, W3) i w grupach jest silnie zróżnicowana, znalazły się rtęć, nikiel i ołów (rys. 42–44). Klasyfikując osady pod względem stężenia rtęci w wierzchniej warstwie (W1) poszczególnych grup oczek do klas czystości osadów według I. Bojakowskiej i G. Sokołowskiej [1998], należy stwierdzić, że zawartość rtęci nieprzekraczająca wartości tła (przedział zawartości naturalnych) w warstwie W1 stwierdzono jedynie w pojedynczych próbkach osadów oczek wtórnych właściwych i słabo wykształconych oraz oczek pierwotnych organiczno-mineralnych (rys. 42). Równie nieliczne są próbki osadów klasyfikujących się do pierwszej klasy czystości. Ponad 50% próbek osadów oczek wtórnych właściwych oraz ponad 75% osadów pozostałych grup (oczek wtórnych słabo wykształconych; oczek pierwotnych organicznych, bez warstwy namułów; oczek pierwotnych organicznych płytko i głęboko zamulonych oraz oczek pierwotnych mineralno-organicznych) pobranych próbek osadów W1 należy zakwalifikować do drugiej klasy czystości osadów (rys. 42). W kolejnych seriach warstw (W4 i K) ponad 75% badanych osadów charakteryzuje się naturalnym zakresem stężeń rtęci (< 0,1 $mg \cdot kg^{-1}$).



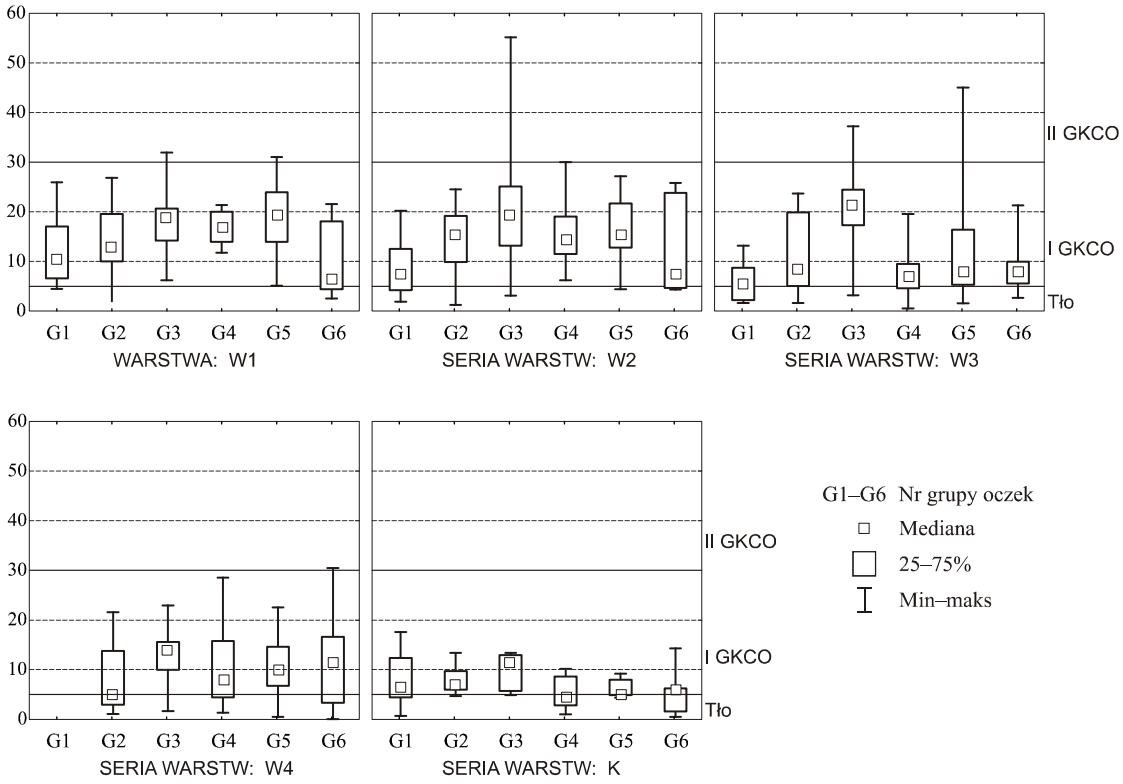
Rys. 42. Zawartość rtęci [$mg \cdot kg^{-1}$] w wydzielonych seriach warstw poszczególnych grup oczek; objaśnienia jak pod rysunkiem 38

Do trzeciej klasy czystości osadów pod względem zawartości w nich rtęci należy zakwalifikować pojedyncze osady zdeponowane w serii warstw geochemicznych W1, W2 i W3 oczek wtórnych, słabo wykształconych, oraz w serii warstw W2 oczek wtórnych właściwych i oczek pierwotnych mineralno-organicznych, a także w serii warstw W3 i oczek pierwotnych organicznych słabo zamulonych (rys. 42).

Stężenie rtęci wyższe, nawet do 30 razy w wierzchnich warstwach osadów badanych oczek w stosunku do tła, wskazuje na jego antropogeniczne pochodzenie. Niższą maksymalną koncentrację rtęci w osadach jezior podają J. Cieślewicz i S. Różański [2010], B. Gałka [2010] oraz L. Mielnik i J. Podlasińska [2011] (maksymalnie do 0,144 mg · kg^{-1}).

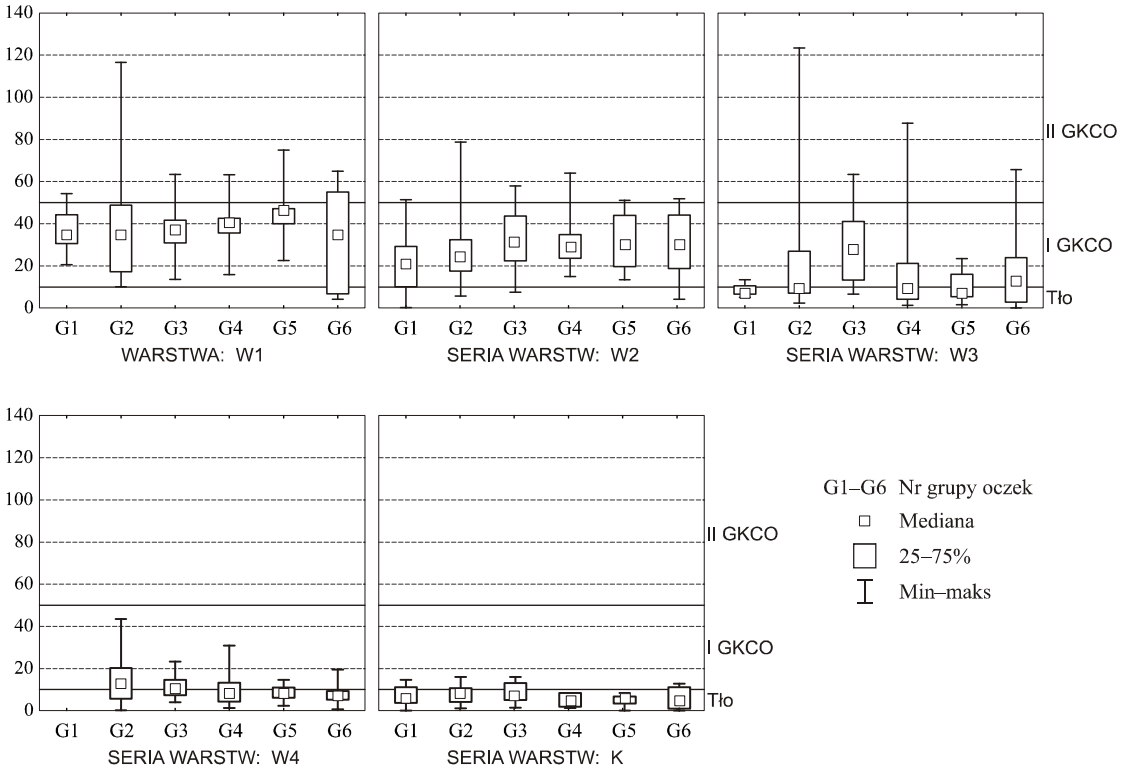
Badania innych autorów wykazały, że spośród wszystkich składników osadów i gleb wiążących rtęć największą rolę odgrywa materia organiczna [Wallschläger i in., 1998a; Wallschläger i in., 1998b]. Mimo że zarówno rozpuszczalne w wodzie kwasy fulwowe, jak i wielkocząsteczkowe kwasy huminowe i huminy biorą udział w wiązaniu rtęci, to większą rolę odgrywają kwasy huminowe [Driscoll i Evans, 2000; Henderson i in., 1998]. Kompleksy rtęci z kwasami huminowymi należą do bardzo trwałych połączeń [Schlüter i Gäth, 1997; Wang i in., 1997], które wiążąc się z koloidami mineralnymi, mogą przekształcać się w jeszcze trwalsze kompleksy rtęciowo-próchniczno-mineralne [Biester i in. 2002].

Zawartość niklu i ołowiu w warstwie W1 profili osadów dennych badanych małych zbiorników wodnych pozwala na zaklasyfikowanie ich do pierwszej klasy czystości (rys. 43−44). Wyjątkiem jest 1/4 próbek osadów warstwy W1 oraz pojedyncze próbki osadów serii warstw głębszych, W2 i W3, oczek wtórnych właściwych, które pod względem zawartości ołowiu kwalifikują się do drugiej klasy czystości geochemicznej osadów. W przypadku niklu do drugiej klasy czystości osadów zakwalifikowano mniej niż 10% osadów oczek pierwotnych mineralno-organicznych i oczek pierwotnych organicznych, słabo zamulonych (rys. 42), zdeponowanych w wierzchniej warstwie osadów (W1), oraz około 20% próbek osadów zdeponowanych w warstwach głębszych oczek pierwotnych mineralno-organicznych (W2 i W3) i oczek pierwotnych organicznych słabo zamulonych (W3).



Rys. 43. Zawartość niklu [mg · kg^{-1}] w wydzielonych seriach warstw poszczególnych grup oczek; objaśnienia jak pod rysunkiem 38

Podobne stężenie niklu w osadach stawów, zbiornika zaporowego i jezior stwierdzili M. Madeyski i in. [2005], T. Sobczyński i J. Siepak [2005], R.E. Graney i T.M. Erikson [2004], M. Madeyski i M. Tarnowski [2006], J. Cieślewicz i S. Różański [2010], B. Gałka [2010] oraz J. Podlasińska i H. Siwek [2006].

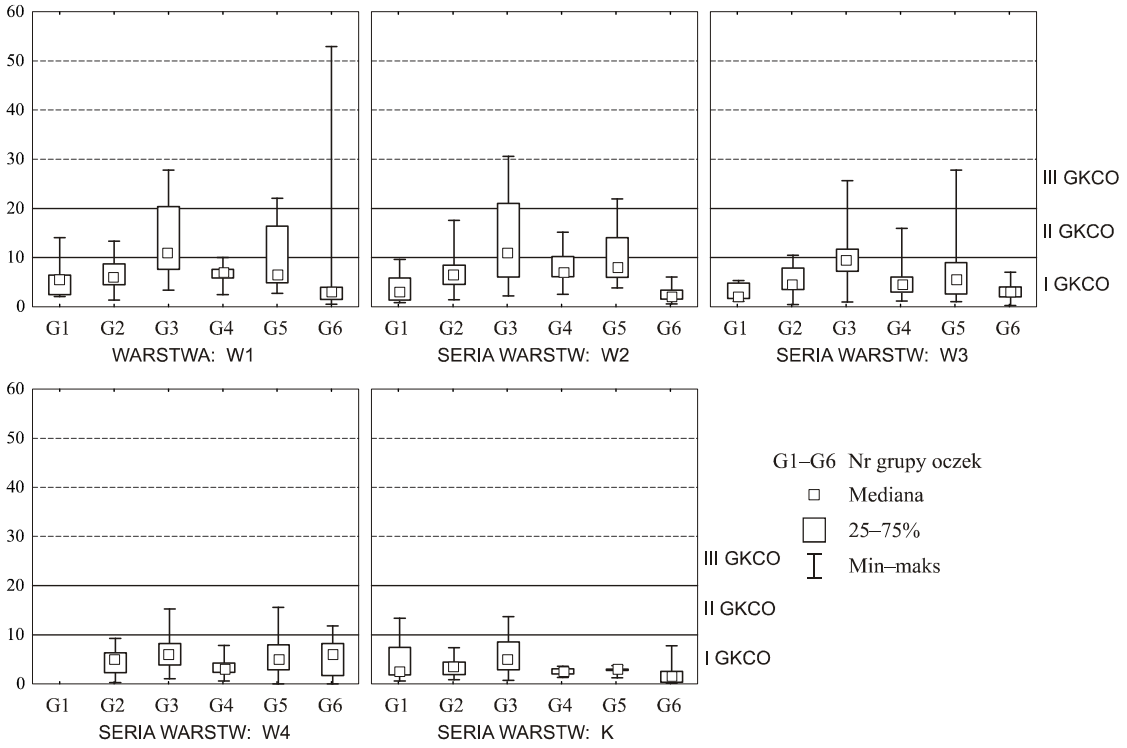


Rys. 44. Zawartość ołowiu [mg · kg^{-1}] w wydzielonych seriach warstw poszczególnych grup oczek; objaśnienia jak pod rysunkiem 38

Zbliżoną do stwierdzonych w badaniach własnych koncentrację ołowiu (z wyjątkiem pojedynczych wartości ekstremalnych) w osadach stawów i jezior podają K. Szafran [2003], T. Sobczyński i J. Siepak [2005], M. Madeyski i in. [2005], J. Cieślewicz i S. Różański [2010], B. Gałka [2010] oraz J. Podlasińska i H. Siwek [2006]. J.R. Graney i T.M. Erikson [2004], M. Madeyski i M. Tarowski [2006] oraz N. Belzile i in. [2004] podają natomiast koncentrację ołowiu w osadach jezior zbliżoną do maksymalnych wartości obserwowanych w badaniach własnych.

Trzecią wydzieloną grupą metali jest kobalt i mangan (rys. 45 i 46). Większość badanych osadów oczek można zakwalifikować do drugiej klasy czystości osadów pod względem zanieczyszczenia kobaltem. Jednak 50% próbek osadów zdeponowanych w warstwach wierzchnich o najwyższych współczynnikach wzbogacenia w metale (W1 i W2) oczek pierwotnych mineralno-organicznych klasyfikuje się do drugiej klasy czystości osadów, a 25% próbek − do trzeciej klasy. Ponad 30% próbek osadów oczek pierwotnych organicznych, płytko zamulonych, zdeponowanych w seriach warstw W1 i W2, również należy do drugiej klasy czystości osadów (rys. 45).

Na tle wyników zawartości kobaltu w badanych oczkach wyróżnia się oczko nr 14 należące do oczek pierwotnych organicznych, o płytkim zamuleniu, którego powierzchniowa warstwa (genetycznie najmłodsza) o miąższości zaledwie 10 cm zawiera 53,6 $mg \cdot kg^{-1}$ kobaltu. Tak wysoka zawartość tego pierwiastka kwalifikuje ten osad poza górną wartością graniczną trzeciej klasy czystości osadów według klasyfikacji zaproponowanej przez I. Bojakowską i G. Sokołowską [1998]. Szukając przyczyn tak dużego wzbogacenia w kobalt osadów oczka nr 14, należy wziąć pod uwagę, że obiekt ten ma dużą powierzchnię (0,72 ha) i małe średnie spadki zlewni (3,60%) – tabela 6. Ponadto charakteryzuje go zwarta powierzchnia, otoczona wyraźnymi skarpami, powstałymi przez naoranie, które dodatkowo przechwytują większość transportowanego materiału grubszego, a do części środkowej oczka docierają przeważnie tylko najdrobniejsze cząstki. Wynikiem tego w centrum oczka zakumulowała się 10-centymetrowa warstwa pyłu ilastego, mająca wysokie zdolności sorpcyjne.

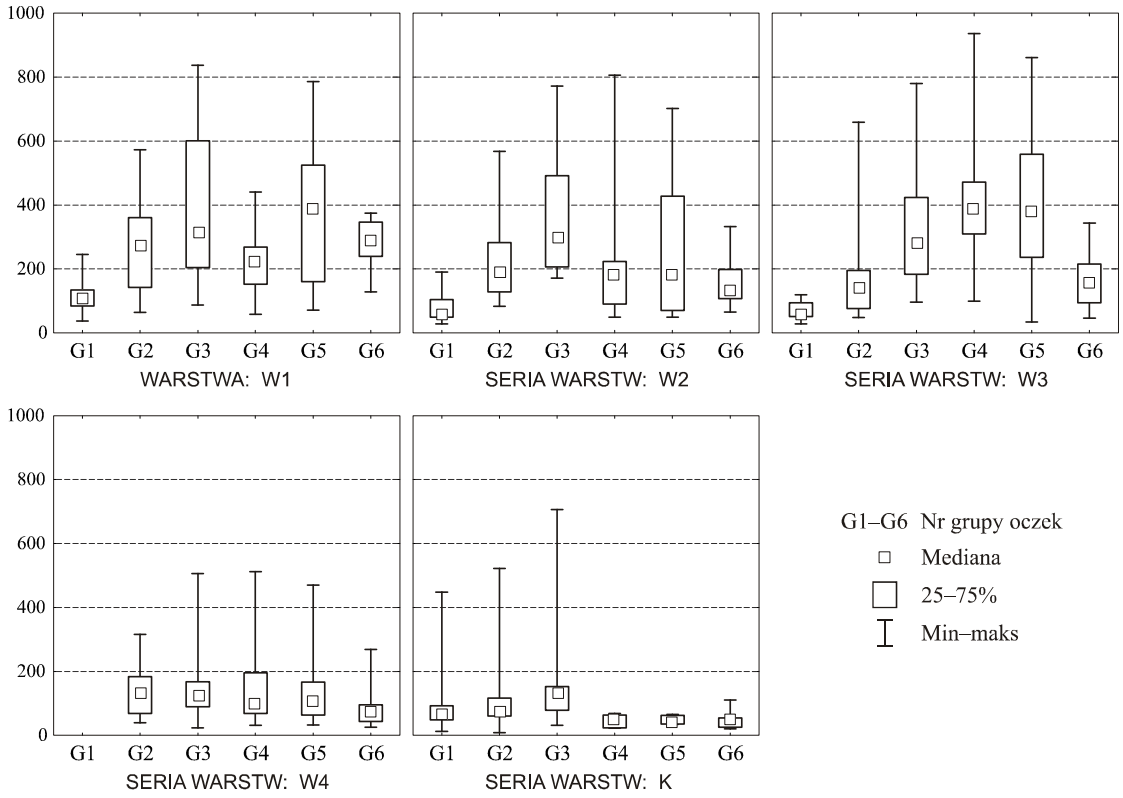


Rys. 45. Zawartość kobaltu [$mg \cdot kg^{-1}$] w wydzielonych seriach warstw poszczególnych grup oczek. Tło geochemiczne dla kobaltu, wynoszące 2,0 $mg \cdot kg^{-1}$, nie zostało zaznaczone na rysunku z powodu technicznego (praktycznie by się pokrywało z osią OX); objaśnienia jak pod rysunkiem 38

Metalem o największym zakresie zmienności w kolejnych, wydzielonych seriach warstw geochemicznych (W1, W2, W3 i W4) badanych oczek jest mangan (rys. 46), którego koncentracja w osadach dennych jest bardzo duża. K. Kucharzewski i in. [1991] jako naturalną jego zawartość w namułach Odry podają 770 $mg \cdot kg^{-1}$. Gleby piaszczyste zawierają mniej manganu niż gliniaste. W porównaniu z innymi metalami mangan jest słabo wiązany przez substancję organiczną i charakteryzuje się względną mobilnością w glebach organicznych [Kabata-Pendias i Pendias 1999]. Potwierdzają to wyniki badań własnych, w których najniższe stężenia manganu w osadach stwierdzono w grupie oczek wtórnych, słabo wykształco-

nych, charakteryzujących się bardziej gruboziarnistym materiałem mineralnym, oraz w grupie oczek pierwotnych organicznych bez warstwy namułów, której osady wypełniają torfy. W wydzielonej geochemicznej warstwie W1 50% próbek osadów oczek pierwotnych mineralno-organicznych zawiera od 200 mg · kg^{-1} do 600 mg · kg^{-1} tego metalu, a w grupie oczek pierwotnych organicznych, słabo zamulonych – od 400 mg · kg^{-1} do 530 mg · kg^{-1} (rys. 46).

T. Sobczyński i J. Siepak [2005] w osadach 11 jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego stwierdzili od 78 mg Mn · kg^{-1} do 830 mg Mn · kg^{-1} (średnio 538 mg · kg^{-1}); wartości te odpowiadają 3/4 próbek pierwszej warstwy osadów w oczkach pierwotnych mineralno-organicznych (G3) oraz pierwotnych organicznych, płytko zamulonych (G5). Koncentracja manganu w pozostałych grupach oczek nie przekracza maksymalnej wartości (830 mg · kg^{-1}) podawanej przez T. Sobczyńskiego i J. Siepak [2005].



Rys. 46. Zawartość manganu [mg · kg^{-1}] w wydzielonych seriach warstw poszczególnych grup oczek; objaśnienia jak pod rysunkiem 38

4.5.2. Zawartość makroskładników w wydzielonych seriach warstw osadów

Zawartość makroskładników (N, P, K, Ca, Mg, Na i S) w wydzielonych seriach warstw osadów przedstawiono w tabeli 48.

Koncentracja azotu całkowitego, wyrażona wartością mediany w warstwie powierzchniowej (W1) oczek, wzrastała w kolejnych grupach zbiorników i wyniosła od 2,75 g · kg^{-1} do 18,13 g · kg^{-1}, odpowiednio w grupie oczek wtórnych słabo wykształconych i oczek pierwotnych organicznych bez warstwy namułów (tab. 48). Wraz z głębokością zalegania osadów koncentracja azotu wzrastała do serii warstw W2 w grupach oczek wtórnych (G1 i G2)

i oczek pierwotnych mineralno-organicznych (G3), natomiast w oczkach pierwotnych organicznych płytko i głęboko zamulonych (G4 i G5) oraz pierwotnych organicznych bez warstwy namułów koncentracja azotu w osadach wzrastała do serii warstw W3. Najniższe zawartości azotu stwierdzono w warstwie K w skałach podłoża oraz serii warstw W4 w osadach mineralnych wodnego pochodzenia, bezpośrednio złożonych na osadach podłoża; wyniosły one odpowiednio 0,21−0,35 i 0,91−2,18 $g \cdot kg^{-1}$ (tab. 48). Zbliżone wartości koncentracji azotu w osadach oczek śródpolnych i śródleśnych podaje U. Szyperek [2005a] – 1,77 $g \cdot kg^{-1}$, maksymalnie − 15,1 $g \cdot kg^{-1}$. Znacznie wyższe wyniki zawartości azotu od uzyskanych w badaniach własnych podają T. Sobczyński i J. Siepak [2005] dla 11 jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego (15,0−19,6 $g \cdot kg^{-1}$, maksymalnie 32,5 $g \cdot kg^{-1}$dla osadów jeziora Skrzynka).

Zawartość fosforu w stropie osadów zakumulowanych w oczkach (W1) różniła się w poszczególnych grupach, osiągając najwyższą wartość mediany (1,24 $g \cdot kg^{-1}$) w powierzchniowej warstwie oczek wtórnych właściwych (G2) i najniższą (0,52 $g \cdot kg^{-1}$) w oczkach pierwotnych organicznych, bez warstwy namułów (G6) − tabela 48. Koncentracja fosforu, podobnie jak azotu, malała wraz z głębokością zalegania osadów, osiągając najniższe wartości w warstwie K (w skałach podłoża). Podobne ilości fosforu ogólnego w osadach oczek śródpolnych i śródleśnych zlokalizowanych na Pojezierzu Olsztyńskim odnotowała U. Szyperek [2005a] – 0,1–1,2 $g \cdot kg^{-1}$.

W przypadku zawartości potasu w seriach wydzielonych warstw osadów wyższe koncentracje tego makroskładnika (wyrażone medianą) są charakterystyczne dla drugiej serii warstw (W2) w porównaniu z warstwą stopową osadów (W1) w grupach oczek G1, G2 G4 i G5, zbliżone w grupie G3 i nieco wyższe (o 0,2 $g \cdot kg^{-1}$) w grupie G5 – tabela 48. Podobnie jak w przypadku rozmieszczenia w pionie azotu i fosforu koncentracja potasu malała wraz z głębokością zalegania osadów. Największe zróżnicowanie zawartości potasu w profilach osadów badanych zbiorników stwierdzono w oczkach pierwotnych mineralno-organicznych (G3), a najwyższą wartość mediany w tej grupie oczek (8,39 $g \cdot kg^{-1}$) w warstwie W3 (zbudowanej z osadów o charakterze mineralno-organicznym). Większość oznaczonych w badaniach własnych koncentracji jest zbliżona do wyników podawanych przez U. Szyperek [2005a]. Maksymalne zawartości tego składnika są do 11 razy wyższe od podawanych przez tę autorkę.

Najwyższe koncentracje magnezu (mediana oraz wartości maksymalne) w badanych osadach występują w serii warstw położonych głębiej (W2) w grupie oczek pierwotnych (G3−G6) oraz w warstwie W3 w grupie oczek wtórnych właściwych (G1). Jedynie w grupie oczek wtórnych słabo wykształconych (G1) najwyższe zawartości magnezu występują w warstwie powierzchniowej (W1).

Przeciętna zawartość magnezu występująca w próbkach osadów badanych oczek jest do 1,8 razy wyższa od podawanych przez U. Szyperek [2005b; 2005c] dla oczek śródpolnych i śródleśnych.

Koncentracja wapnia ogółem, podobnie jak magnezu, jest wysoka (zarówno wyrażona wartością mediany, jak i wartością maksymalną) w serii warstw położonych głębiej (W3) w grupie oczek pierwotnych (G3−G6), w warstwie W2 w grupie oczek wtórnych słabo wykształconych (G1) oraz w warstwie W4 w grupie oczek wtórnych właściwych (G1) − tabela

48. Ponad połowa próbek osadów badanych oczek charakteryzuje się zawartością wapnia niższą od maksymalnej (2,96 $g \cdot kg^{-1}$) podawanej przez U. Szyperek [2005b] dla oczek śródpolnych i śródleśnych.

Tabela 48. Podstawowe parametry statystyczne (mediana i maksimum) charakteryzujące zawartość makroskładników [$g \cdot kg^{-1}$] w wydzielonych seriach warstw (W1−W4, K) w poszczególnych grupach badanych oczek (G1−G6)

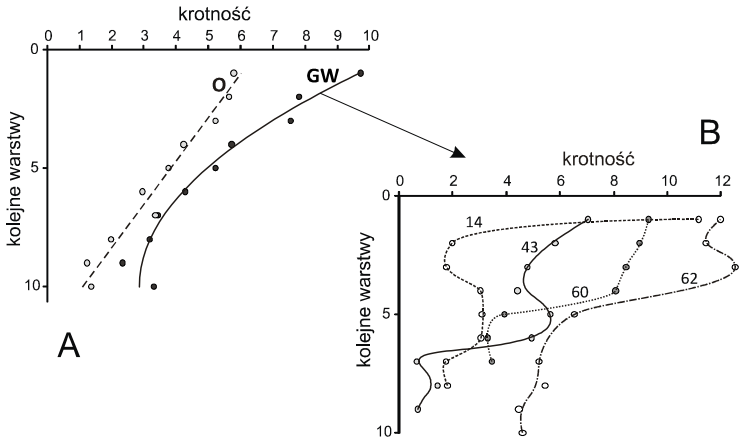
Pierwiastek	Grupa oczek	Mediana					Maksimum				
		W1	W2	W3	W4	K	W1	W2	W3	W4	K
N	G1	2,75	7,20	0,99	−	0,21	9,32	10,20	2,05	−	0,57
	G2	3,26	6,20	2,63	0,91	0,33	18,86	14,25	8,95	1,81	0,71
	G3	4,75	10,21	5,19	2,18	0,35	17,95	16,35	17,01	17,68	0,77
	G4	7,54	8,84	12,44	2,10	0,27	14,36	16,15	25,13	12,13	0,35
	G5	12,27	11,90	15,58	2,05	0,21	18,65	19,16	25,50	11,32	0,27
	G6	18,13	20,83	14,95	2,00	0,24	27,21	24,88	35,91	6,11	0,39
P	G1	0,77	0,96	0,46	−	0,48	1,70	1,95	1,06	−	1,02
	G2	1,24	0,93	0,85	0,65	0,69	2,33	2,03	2,67	1,43	1,23
	G3	1,11	1,03	0,84	0,73	0,28	3,37	2,71	2,79	1,87	0,68
	G4	0,97	1,05	0,48	0,59	0,43	6,66	5,22	1,75	1,25	0,77
	G5	0,69	0,63	0,70	0,56	0,58	2,14	1,58	1,94	1,71	0,98
	G6	0,52	0,71	0,44	0,19	0,12	1,07	0,99	1,72	0,25	0,39
K	G1	3,57	3,62	2,36	−	4,50	55,90	38,36	4,33	−	67,02
	G2	5,11	6,00	4,38	5,03	3,58	39,72	25,22	30,39	20,33	23,56
	G3	7,88	7,87	8,39	4,11	6,96	82,05	64,85	83,60	81,95	45,90
	G4	2,09	4,27	0,76	1,81	1,31	6,23	8,18	5,67	8,86	4,80
	G5	5,64	5,41	2,16	3,72	2,96	43,87	27,08	79,60	11,02	4,18
	G6	0,52	0,67	0,26	0,16	0,35	2,00	3,35	3,62	13,36	5,15
Ca	G1	1,24	1,76	1,14	−	1,08	11,91	9,78	2,04	−	2,89
	G2	2,16	1,85	1,73	2,75	1,16	13,08	10,26	22,39	6,01	15,53
	G3	2,60	2,77	3,01	1,81	1,41	17,05	18,32	28,62	60,38	5,22
	G4	2,04	1,73	3,29	1,44	1,08	9,77	12,81	8,63	3,66	1,20
	G5	1,80	1,98	3,91	1,45	0,67	5,03	10,17	11,67	3,86	2,15
	G6	2,84	2,86	4,92	1,67	1,20	39,32	49,03	88,02	13,49	7,08
Mg	G1	2,12	1,97	1,27	−	2,59	4,88	3,56	1,97	−	4,97
	G2	3,19	3,42	1,97	2,01	1,89	6,10	5,89	6,88	7,30	5,44
	G3	3,21	3,65	4,86	2,88	3,71	5,71	5,94	7,56	6,03	6,87
	G4	3,15	3,58	1,19	1,84	1,62	4,86	5,67	4,02	7,19	3,29
	G5	3,02	3,05	1,40	2,57	2,10	6,48	5,83	4,98	4,68	2,34
	G6	0,67	0,78	1,38	3,20	1,90	1,96	1,20	7,68	8,92	4,24
Na	G1	0,09	0,13	0,06	−	0,10	0,63	0,50	0,21	−	1,11
	G2	0,16	0,23	0,15	0,17	0,10	0,59	0,48	0,55	0,79	0,78
	G3	0,27	0,27	0,25	0,20	0,13	0,47	0,53	0,67	0,41	0,28
	G4	0,22	0,20	0,15	0,10	0,06	0,34	0,34	0,31	0,43	0,09
	G5	0,19	0,24	0,23	0,15	0,09	0,78	0,62	0,69	0,43	0,12
	G6	0,13	0,10	0,14	0,12	0,09	0,25	0,24	1,83	0,30	0,17
S	G1	0,61	1,84	0,18	−	0,03	4,76	4,41	0,28	−	0,24
	G2	0,74	1,48	0,51	0,25	0,03	13,55	4,95	2,70	2,09	0,15
	G3	1,78	4,98	1,54	0,31	0,08	11,42	18,66	17,32	3,96	0,13
	G4	1,59	4,15	2,01	0,26	0,00	14,23	8,22	7,07	2,02	0,10
	G5	2,66	4,25	3,30	0,31	0,02	7,36	7,67	11,31	1,55	0,07
	G6	4,63	4,74	2,29	0,31	0,03	8,81	12,24	17,39	5,91	0,04

Sód należy do makroskładników, których zawartość w pionowym rozkładzie profili osadów wypełniających misy badanych oczek jest zbliżona. W grupie oczek wtórnych (G1 i G2) oraz oczek pierwotnych organicznych, płytko zamulonych (G5), sód jest bardziej skoncentrowany w warstwie głębiej zalegającej (W2), wzbogaconej w materię organiczną, niż w leżących pod nią warstwach W3 i W4. Ponad 50% próbek osadów badanych oczek charakteryzuje się blisko 2 razy mniejszą zawartością sodu od podawanej przez U. Szyperek [2005b], a pojedyncze maksymalne koncentracje sodu w poszczególnych grupach oczek i wydzielonych seriach warstw są zbliżone do maksymalnej wartości podawanej przez tę autorkę.

Zawartość siarki w osadach badanych oczek kształtuje się podobnie do wartości strat na żarzeniu – wzrasta wraz z zawartością materii organicznej w wydzielonych grupach oczek, osiągając wartości od 0,61 $g \cdot kg^{-1}$ do 4,63 $g \cdot kg^{-1}$ w warstwie powierzchniowej grupy, odpowiednio oczek wtórnych słabo wykształconych oraz pierwotnych organicznych bez warstwy namułów. W drugiej serii warstw (W2) w materiale starszym i głębiej zalegającym w oczkach koncentracja siarki osiąga wyższe wartości (1,5−2,2 razy) − tabela 48. Serie warstw (W3 i W4) leżące głębiej i zawierające mniej materii organicznej są również uboższe w siarkę (tab. 48).

4.6. Wpływ zmieniających się warunków sedymentacji materiału w małych zbiornikach wodnych na skład chemiczny osadów

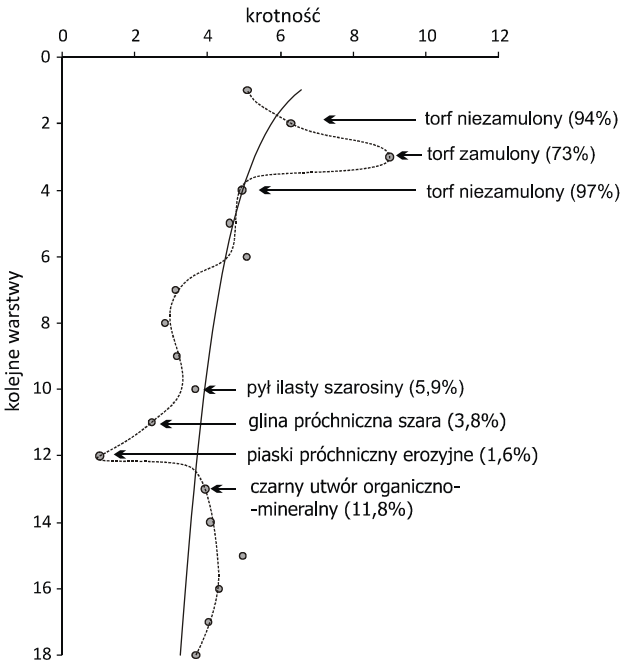
Powszechnie jest podkreślana rola oczek wodnych jako miejsc wpływających na bioróżnorodność. Jak wynika z poprzednich rozdziałów, mają one także duże znaczenie geochemiczne, ponieważ zatrzymują wiele pierwiastków migrujących w zlewni. Szczególnie duże znaczenie ma zatrzymywanie pierwiastków szkodliwych dla środowiska, jak metale ciężkie lub biogeny. Jest to wyraźnie widoczne w wierzchnich warstwach. Ukazane na rysunku 47 linie odchylają się w prawo w kilku pierwszych warstwach. Jednak przedstawiono na nim wartości uśrednione dla całej populacji oczek w danej grupie. Dla konkretnych obiektów przebieg linii krotności może być inny, ale o podobnej tendencji.



Rys. 47. Schematyczne ujęcie wzbogacenia osadów w metale ciężkie w stosunku do tła geochemicznego dla obiektów z G5 – oczek pierwotnych organicznych, płytko zamulonych: A − w rozbiciu na obszary z gospodarką wielkotowarową (GW) i obszary odłogowane (O); B − przykłady konkretnych oczek (nr 43, 14, 60 i 62) z obszarów GW

W grupie oczek pierwotnych organicznych, płytko zamulonych (G5), których zlewnie są użytkowane przez intensywną gospodarkę wielkotowarową, pierwsze trzy warstwy zawierają średnio od 7,5 razy do 9,0 razy więcej metali ciężkich niż w osadach podłoża (rys. 47A). W pojedynczych przypadkach wzrost akumulacji metali wykazuje większy rozrzut − od 5 do ponad 12 razy. Wyjątkiem jest obiekt 14, który jedynie w pierwszej warstwie wykazuje 11-krotne wzbogacenie w metale, a w pozostałych warstwach ich zawartość oscyluje w okolicy tła geochemicznego (rys. 47B).

Pojedyncze, ponadprzeciętne zjawiska erozyjne mogą wpłynąć zarówno na zwiększenie, jak i zmniejszenie kumulacji metali ciężkich w osadach oczek (rys. 48). Zależy to od kilku dodatkowych czynników. Wyraźne zmniejszenie zawartości metali ciężkich w warstwie nr 12 jest związane z bardzo intensywnym procesem erozyjnym, gdyż do środka stosunkowo dużego obiektu dotarły osady gruboziarniste (piaski). Ze względu na małą zdolność sorpcyjną piasków metale, które dostały się z osadami erozyjnymi, prawdopodobnie zostały przemieszczone w dół, do sąsiedniej warstwy, i tam związane. Ponadto na małą ilość metali wpłynęło też to, że proces ten miał miejsce na początku holocenu, jeszcze przed fazą narastania torfów, w czasach przed wpływami antropogenicznymi.

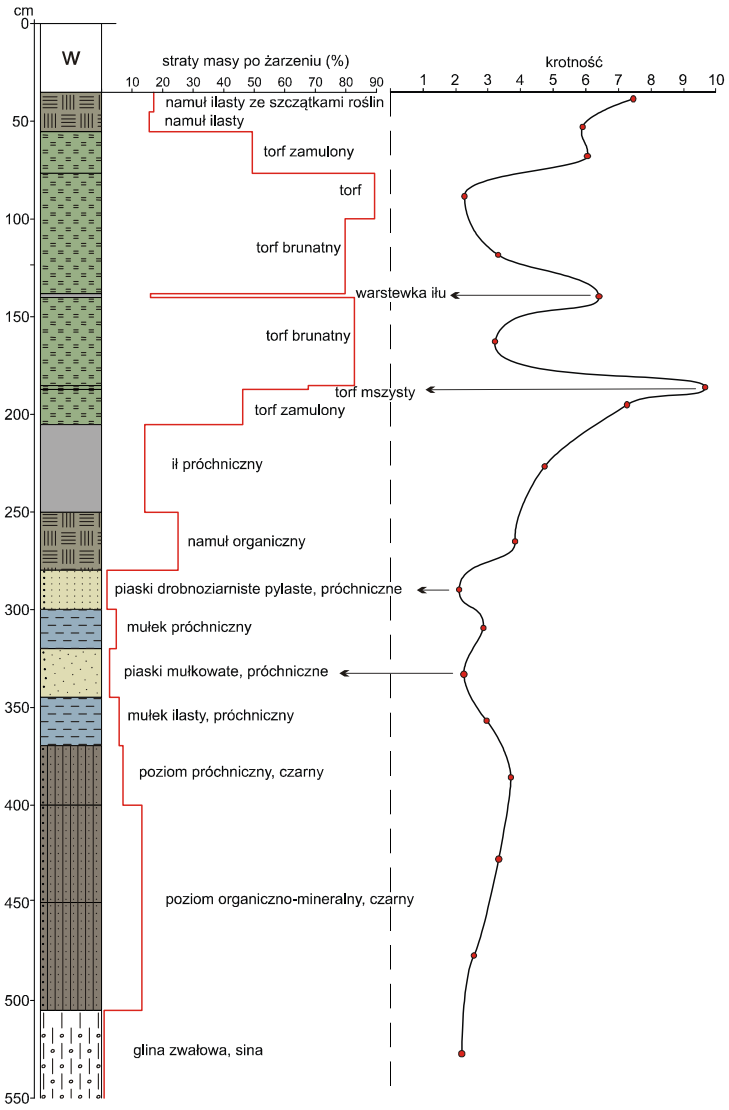


Rys. 48. Wpływ pojedynczych zjawisk erozyjnych na zawartość metali ciężkich osadach na przykładzie obiektu 53 (G6); w nawiasie podano wielkość strat na żarzeniu

Dziewięciokrotny wzrost kumulacji metali w porównaniu z ich zawartością w skałach podłoża w warstwie nr 3 również jest związany ze zjawiskami erozyjnymi. Na głębokości 30−50 cm zaznacza się wyraźny wzrost zamulenia torfów (rys. 48). Ze względu na charakter osadów (bardzo drobnoziarniste) zamulających stosunkowo miąższą warstwę torfu (20 cm) należy ją wiązać ze wzrostem zjawisk erozyjnych, ale w pewnym przedziale czasu (np. kilkunastu lat). Pojedyncze zjawisko najczęściej pozostawia po sobie jedną warstwę iłów lub pyłów ilastych, co często było obserwowane w innych badanych obiektach. Połączenie kolo-

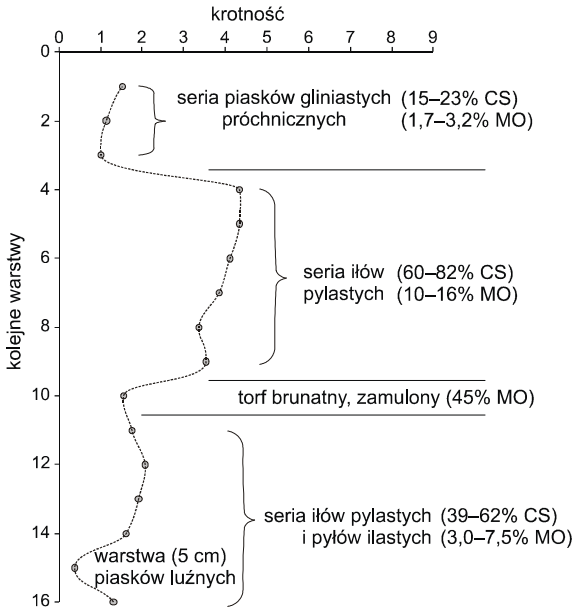
idów mineralnych pochodzących ze zjawisk erozyjnych oraz materii organicznej zgromadzonej w torfach spowodowało ponadto powstanie bariery dla przesiąkających wód z dwóch wierzchnich warstw niezamulonego torfu, co dodatkowo mogło wpłynąć na kumulację metali.

Podobnie wygląda kwestia wpływu denudacji w innych grupach, zwłaszcza w G4 i G5 (rys. 49). Obiekt 28 jest jednym z najgłębszych, a otaczające go gleby są dość mocno zerodowane. Ze względu na wydłużony kształt i przez to krótką drogę transportu do części środkowej oczka jest szczególnie wrażliwy na każde większe zjawisko erozyjne zachodzące w jego zlewni. Widać to w postaci wielu warstw mineralnych przewarstwiających osady wodnego pochodzenia. Podobnie jak w oczku nr 53 piaski dostarczane do niego mają niską zawartość metali, a osady ilaste przewarstwiające torfy – wysoką. Ciekawostką jest fakt silnej kumulacji metali ciężkich w cienkiej warstwie lekko zamulonego torfu mszystego. Może to być związane z materiałem zamulającym (iłem) lub silnymi zdolnościami do kumulacji metali przez mchy, które są uważane za bioindykatory środowiska.



Rys. 49. Wzbogacenie osadów w metale ciężkie wyrażone jako krotność w stosunku do tła geochemicznego na przykładzie obiektu 28 (G5)

W przeszłości oczka wodne często były zasypywane, gdyż przeszkadzały w uprawach polowych, jednak obiekty położone w naturalnych obniżeniach zawsze będą podtapiane. Przykładem takiego oczka jest obiekt 24 (rys. 50).



Rys. 50. Zdolności akumulacji metali ciężkich w oczkach przekształconych erozyjnie i antropogenicznie na przykładzie obiektu 24 (G3)

Trzy pierwsze warstwy o miąższości 85 cm nie mają charakteru osadów wodnego pochodzenia, lecz przypominają uziarnieniem materiał glebowy z otaczających obszarów (od piasków gliniastych lekkich do gliny lekkiej spiaszczonej). Zostały one najprawdopodobniej celowo wprowadzone do istniejącego oczka w celu jego zasypania. Pomimo tego zabiegu, w obniżeniu nadal okresowo gromadzi się woda, więc obiekt został dodatkowo zmeliorowany. Dziś w wierzchnich poziomach zawartość metali ciężkich jest podobna do tła geochemicznego, natomiast leżące pod nimi osady wodnego pochodzenia zakumulowały 3–4-krotnie więcej tych pierwiastków. Ukazuje to rolę małego zbiornika wodnego w obiegu pierwiastków i jej zmianę w wyniku ingerencji człowieka.

5. Podsumowanie

5.1. Geneza i klasyfikacja oczek

Badania własne 68 małych zbiorników wodnych (oczek śródpolnych i śródleśnych) wykazały ich zróżnicowaną budowę wewnętrzną. Różniły się one pod względem miąższości osadów, rodzaju osadów zdeponowanych w warstwie do jednego metra, licząc od stropu (organiczne, mineralne, mieszane), oraz miąższością osadów zdeponowanych na torfach. Uwzględnienie tych parametrów pozwoliło na wyodrębnienie w kategorii oczek pierwotnych i wtórnych dodatkowych podkategorii. Wśród grupy najmłodszych oczek – wtórnych − wyróżniono kategorię oczek wtórnych właściwych oraz słabo wykształconych, a w grupie oczek pierwotnych – pierwotne, organiczne bez namułów oraz oczka pierwotne organiczne, płytko i głęboko zamulone.

Wśród badanej populacji oczek wystąpiły także takie, których nie można było zakwalifikować do żadnej z wymienionych grup. Jest to najciekawsza i zarazem najtrudniejsza do scharakteryzowania grupa ze względu na znacznie bardziej skomplikowaną budowę (uwarstwienie osadów w profilu pionowym), świadczącą o zmiennych warunkach towarzyszących ich rozwojowi oraz zapisie wielu zdarzeń ekstremalnych związanych z erozją. Wszystko to wpływa na niejednorodność obiektów klasyfikowanych do tej grupy (oczek pierwotnych mineralno-organicznych), która łączy w sobie cechy oczek pierwotnych z oczkami wtórnymi i może być dalej dzielona na podgrupy w zależności od obecności torfów lub występowania tylko namułów organicznych.

5.2. Małe zbiorniki wodne w krajobrazie młodoglacjanym

Mały zbiornik wodny – oczko − jako centralny punkt mikrozlewni jest wystawiony na działanie co najmniej dwóch procesów: dostawy danego pierwiastka z obszaru zlewni i utrzymywania go w osadzie oczka (rys. 51). Dostawa jest zależna od użytkowania terenu i czynników zewnętrznych, na przykład atmosferycznych, natomiast w mniejszym stopniu od jakości gleby, gdyż ta na ogół powinna być zbliżona właściwościami do tła geochemicznego. Utrzymywanie pierwiastków w osadach zależy od jakości materii − jeśli jest bogata w sorbenty powinna z większą siłą utrzymywać pierwiastki. Między tymi procesami mogą zachodzić następujące współzależności:

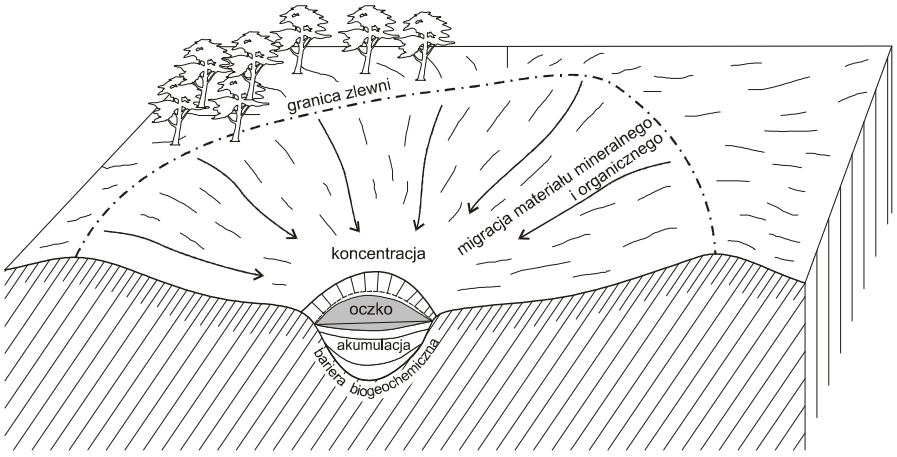
a) przy osadzie bogatym w sorbenty (koloidy) i o obfitej dostawie z powierzchni zlewni do oczka dostarczane jest dużo pierwiastków i są one silniej utrzymywane (są w nim gromadzone);

b) przy osadzie bogatym w sorbenty, ale o małej dostawie ze zlewni (zlewnia jest „czysta”), w oczku nie gromadzi się większa ilość pierwiastków;

c) przy osadzie mało zasobnym w sorbenty, lecz o dużej dostawie (ze zlewni), w oczku gromadzą się dostarczone składniki, które są jednak słabiej zatrzymywane, ale nie

migrują, gdyż oczko jest barierą na drodze ich migracji; gdyby przełamać barierę geochemiczną danego oczka, pierwiastki te mogłyby migrować dalej, szczególnie w głąb z wodą;

d) przy osadzie ubogim i o niewielkiej dostawie oczko nie gromadzi większej ilości pierwiastków.



Rys. 51. Schematyczny przekrój przez oczko wodne i jego zlewnię; obieg materii i rola w krajobrazie przyrodniczym

Dla utrzymania jasności tego wywodu pominięto interakcję materii w samym osadzie, która, jak wiadomo, zachodzi i może powodować dalsze przemiany. W jej wyniku może nastąpić proces uwsteczniania pierwiastków, co jeszcze bardziej będzie wzmagać funkcje bariery biogeochemicznej oczka, lub mogą zachodzić procesy mobilizacyjne (uruchamiające), które spotęgują wzrost migracji do wód wgłębnych, jeśli bariera będzie osłabiona lub „złamana".

Mając bogatą bazę danych na temat chemizmu oczek, przedstawione zależności można przyjąć lub odrzucić. W podjęciu decyzji będą pomocne współczynniki korelacji pierwiastków z cechami zlewni i oczek (tab. 49 i 50). Mikropierwiastki te są dokładnie omówione ze względu na charakter ich oddziaływania na środowisko, w tym często ze skutkami toksycznymi dla biocenozy i czystości wód [Bartfield i in., 1997; Zauke i in., 1998; Baršyt i Lovejoy, 1999; Belzile i in., 2004].

5.3. Zależności pomiędzy warunkami siedliskowymi a zawartością pierwiastków w małych zbiornikach wodnych

W tabelach 49 i 50 przedstawiono korelację mikro- i makroskładników ze stratami na żarzeniu. Korelacje te wykazują niską współzależność obydwu cech, co oznacza, że materia organiczna w osadzie nie kumuluje pierwiastków. Taka ocena jest błędna.

Nadanie zlewniom oczek wartości zgodnie ze wzrastającym obciążeniem w zależności od ich lokalizacji (od najczystszych występujących w lasach, do najbardziej obciążonych we wsiach) i odniesienie ich do zawartości mikropierwiastków spowodowało, że zależność między materią a koncentracją pierwiastków jest bardziej oczywista i istotna (tab. 49, wiersz 7, rys. 52, 53). Przy wysokiej wartości obciążenia zlewni i wyższej zawartości pierwiastka

w osadzie, co podporządkowuje się przypadkowi opisanemu w punkcie a – sorbenty i obfita dostawa − wskazują że korelacja jest dodatnia i wysoce istotna. Badanie tej zależności przy niewłaściwym uwzględnieniu wartości użytkowej zlewni znosiło tę oczywistą zależność.

Tabela 49. Współczynniki korelacji liniowej między zawartością metali ciężkich ogółem a wybranymi cechami przyrodniczymi i glebowymi*

Lp.	Wyszczególnienie	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe
1.	Straty na żarzeniu [%]	–0,06	**–0,15**	0,07	**0,14**	**0,38**	–0,08	–0,01	–0,09	**–0,15**
2.	Wielkość obiektu	–0,03	0,00	–0,03	0,00	–0,09	–0,03	0,04	–0,05	**–0,19**
3.	Powierzchnia lustra wody [m^2]	0,14	**0,24**	**0,17**	0,09	**0,26**	0,11	**0,18**	**0,23**	**–0,21**
4.	Obecność wody	**0,19**	**0,31**	0,12	0,06	**0,18**	0,09	0,08	0,08	**–0,21**
5.	Numer grupy	0,07	0,04	0,11	0,04	**0,27**	0,08	0,06	–0,09	–0,07
6.	Głębokość zalegania warstwy [cm]	**–0,16**	–0,11	**–0,18**	**–0,33**	–0,01	**–0,19**	**–0,46**	**–0,26**	–0,06
7.	Sposób użytkowania zlewni	**0,29**	**0,33**	**0,25**	0,09	**0,25**	**0,37**	**0,17**	**0,33**	**0,20**
8.	Powierzchnia zlewni [ha]	–0,14	**–0,15**	–0,06	–0,07	0,02	–0,12	0,06	–0,10	–0,04
9.	Średnie spadki w zlewni [%]	–0,06	–0,13	–0,02	0,02	0,04	0,07	0,01	0,02	0,10

* n = 341 próbek. Podkreśleniem oznaczono zależności istotne, na poziomie istotności α = 0,05, a czcionką pogrubioną − zależności istotne, na poziomie istotności α = 0,01.

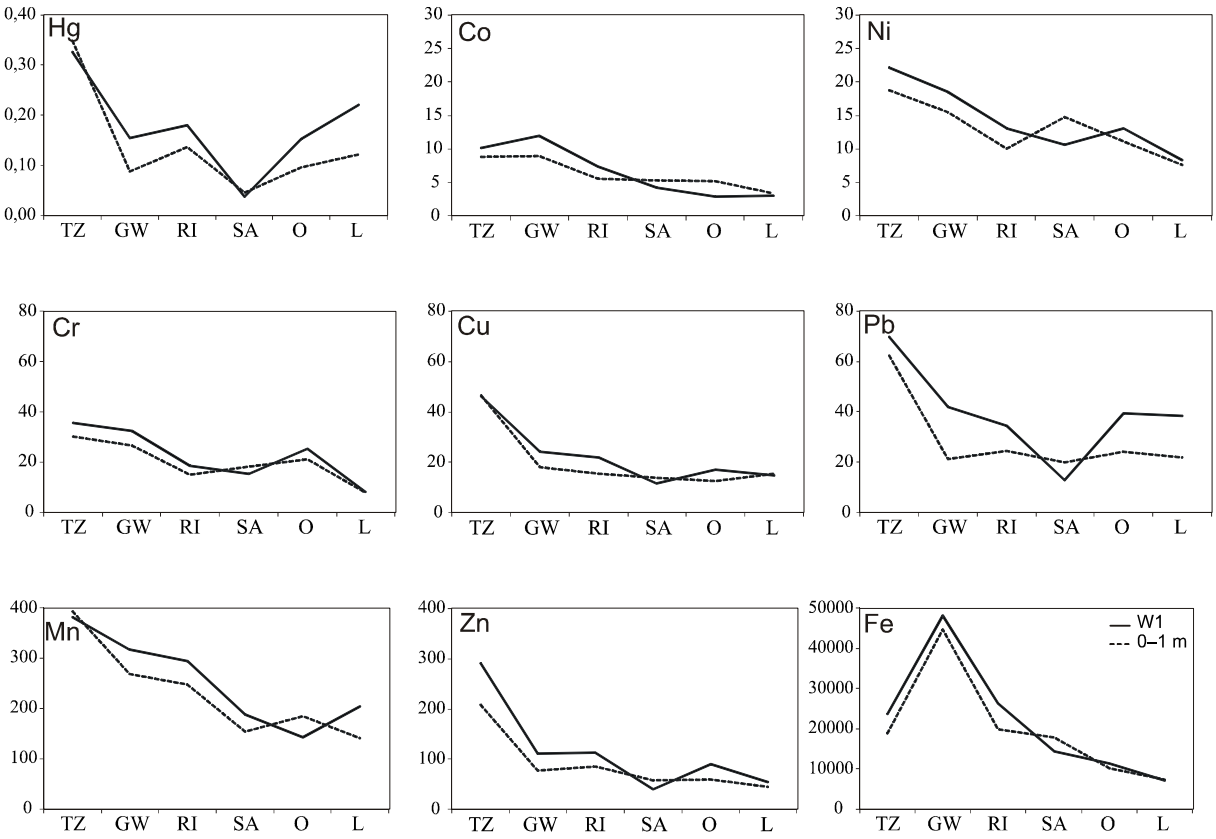
Tabela 50. Współczynniki korelacji liniowej między zawartością makroskładników ogółem a wybranymi cechami przyrodniczymi i glebowymi*

Lp.	Wyszczególnienie	Ca	Mg	Na	K	P	C	N	S
1.	Straty na żarzeniu [%]	**0,22**	**–0,33**	0,13	**–0,19**	–0,04	**0,99**	**0,89**	**0,54**
2.	Wielkość obiektu	–0,06	0,04	–0,01	**–0,21**	0,03	0,12	0,14	**0,15**
3.	Powierzchnia lustra wody [m^2]	0,05	**0,14**	**0,22**	**–0,22**	0,10	0,12	**0,14**	**0,22**
4.	Obecność wody	0,00	0,09	**0,22**	**–0,25**	–0,01	**0,17**	**0,22**	**0,20**
5.	Numer grupy	**0,24**	**–0,16**	0,12	–0,11	–0,08	**0,70**	**0,67**	**0,43**
6.	Głębokość zalegania warstwy [cm]	0,02	–0,06	0,02	–0,03	**–0,18**	0,06	–0,09	**–0,14**
7.	Sposób użytkowania zlewni	–0,10	**0,49**	**0,19**	**0,22**	**0,25**	**–0,24**	**–0,20**	**–0,19**
8.	Powierzchnia zlewni [ha]	–0,03	–0,08	–0,07	–0,09	–0,14	**0,16**	0,10	0,12
9.	Średnie spadki w zlewni [%]	–0,04	–0,07	**0,16**	0,03	0,04	**0,21**	**0,20**	**0,16**

* n = 341 próbek. Podkreśleniem oznaczono zależność istotną, na poziomie istotności α = 0,05, a czcionką pogrubioną − zależność istotną, na poziomie istotności α = 0,01.

Ponadto zależność między materią organiczną a występowaniem pierwiastków w małym zbiorniku wodnym, oceniana na podstawie analizy statystycznej, może ulec osłabieniu z powodu włączenia do analizy wszystkich oczek. Starsze osady, leżące głębiej w oczkach wtórnych, są mniej zasobne w materię organiczną i jednocześnie uboższe w pierwiastki. W oczkach pierwotnych organicznych bez warstwy namułów starsze osady są bogate w materię organiczną, lecz ubogie w pierwiastki. W takiej sytuacji wartości te poddane analizie statystycznej niwelują rolę materii organicznej, gdyż sprowadza się ją do wartości uśrednionej.

Wyliczenie współczynników korelacji linowej Pearsona nie dla całej populacji próbek, lecz z rozbiciem na grupy oczek – oczka pierwotne i wtórne − wskazuje na występowanie wysoce istotnych dodatnich korelacji pomiędzy stężeniami wszystkich badanych mikroskładników oraz większości makroskładników (z wyjątkiem Mg i K) w grupie oczek wtórnych (tab. 51). Wysoce istotne wartości współczynników korelacji między stratami na żarzeniu a stężeniami większości mikro- i makroskładników świadczą o zależności ujemnej, co wynika z niskiej zawartości tych składników w głębiej zdeponowanych warstwach torfu (tab. 51).



Rys. 52. Zawartość rtęci, kobaltu, niklu, chromu, miedzi, ołowiu, manganu, cynku i żelaza [mg · kg^{-1}] w warstwie W1 (0−10 cm) oraz średnia zawartość tych pierwiastków w warstwie 0−100 cm w zależności od sposobu zagospodarowania zlewni (TZ – teren zabudowany, GW – gospodarka wielkoobszarowa, RI – rolnictwo indywidualne, SA − sady, O – odłogi, L − lasy)

Tabela 51. Współczynniki korelacji liniowej między zawartością mikro- i makroskładników ogółem a stratami na żarzeniu

	Grupa oczek	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Straty na żarzeniu [%]	oczka wtórne	**0,25**	**0,45**	**0,58**	**0,52**	**0,29**	**0,41**	**0,63**	**0,41**
	oczka pierwotne	**–0,26**	**–0,39**	–0,08	0,12	**0,29**	**–0,36**	**–0,31**	**–0,30**
	Grupa oczek	C	N	S	Ca	Mg	Na	K	P
Straty na żarzeniu [%]	oczka wtórne	**0,91**	**0,90**	**0,58**	**0,29**	0,21	**0,27**	0,06	**0,59**
	oczka pierwotne	**0,98**	**0,81**	**0,36**	0,14	**–0,55**	0,06	–0,17	–0,12

Pogrubioną czcionką oznaczono zależności wysoce istotne, na poziomie istotności α = 0,01.

Podsumowując, należy stwierdzić, że materia organiczna jest dobrym sorbentem i ma duże zdolności zatrzymywania oraz akumulowania pierwiastków krążących w zlewni, a także może się przyczyniać do wzrostu ich ilości, jeżeli będzie ich odpowiednia dostawa, na co wskazują wyniki badań licznych autorów w różnych regionach Polski i świata [Davis, 1984; Hirner i in., 1990; Życzyńska-Bałoniak i in., 1990; Zerbe i in., 1995; Borgmann i in., 1998; Kabata-Pendias i Pendias, 1999; Sanei i in., 2000; Bilali i in., 2002; Kainz i in., 2003; Szafran, 2003; Graney i Eriksen, 2004; Gołębiowska i in., 2005; Madeyski i Tarnawski, 2006; Sanei i Goodarzi, 2006].

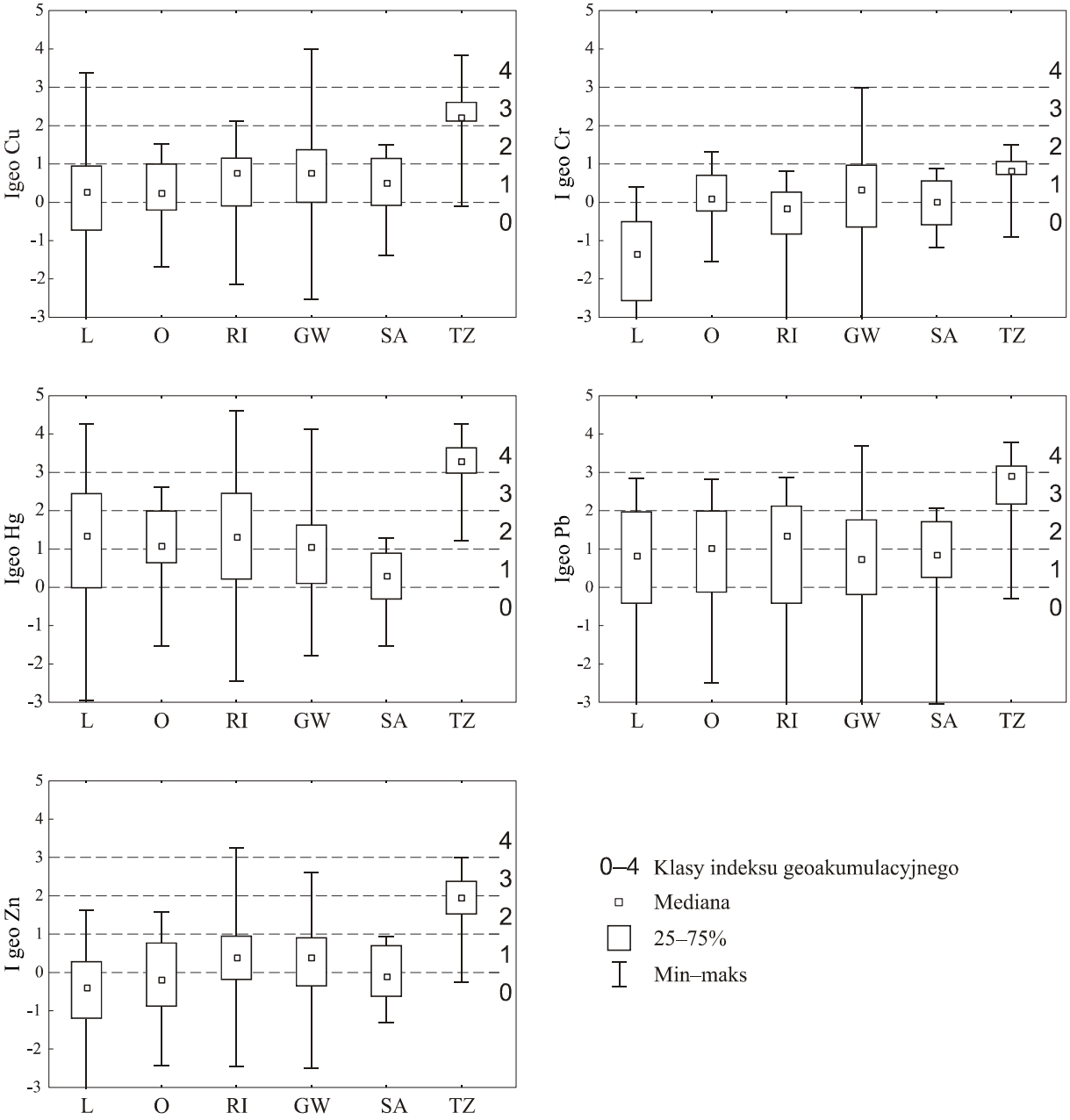
Na dostawę materiału ze zlewni do oczka powinien wywierać wpływ jej średni spadek, co wiąże się z siłą transportu erozyjnego oraz odległością przemieszczania frakcji grubych i drobnych. Zależnie od energii płynącej wody piasek może być deponowany bliżej − w obniżeniach (spłaszczeniach), lub docierać dalej, do oczka. Przy słabszym działaniu wód opadowych przemieszczaniu ulegają tylko frakcje drobne i lżejsze, które mogą docierać do oczek. Wobec tych współzależności zlewnie o niższym przeciętnym spadku mogą zasilać oczka w osad bogatszy w sorbenty i pierwiastki, a zlewnie o większych spadkach, a zwłaszcza podczas zjawisk ekstremalnych (obfite opady burzowe), w osady wzbogacone o grubsze frakcje (piaszczyste). Dostawa frakcji piaskowych „rozcieńcza" osady próchniczno-ilaste i zmniejsza ilość pierwiastków w osadzie. Wobec tego badanie korelacji między spadkiem zlewni a obecnością pierwiastków (tab. 49) napotyka duże trudności i na ogół nie potwierdza współzależności tych parametrów (tab. 49 wiersz 9). Ten brak współzależności tłumaczy zaburzenia osadów oczka powodowane warunkami sedymentacji i sposób użytkowania zlewni (obecność roślin, brak roślin, hamowanie erozji i inne).

Oczka można scharakteryzować jeszcze innymi parametrami, takimi jak wielkość (powierzchnia), obecność wody w oczku i powierzchnia, jaką woda zajmuje w oczku. Podkreślenie obecności wody charakteryzuje samo oczko, które może być stale wypełnione wodą lub okresowo przesychać. Cechy te poddano analizie statystycznej. Według danych zawartych w tabeli 49 (wiersze od 2 do 4), najmniej istotną cechą w charakterystyce oczka jest jego powierzchnia. Analiza nie wykazała żadnych zależności, co oznacza, że zawartość pierwiastków w oczku nie jest limitowana jego powierzchnią. Obecność wody oraz jej brak i jej powierzchnia wpływają na stężenie metali ciężkich w osadach. Obecne badania nie upoważniają do wyjaśnienia tej zależności, jednak można wskazać na rolę wód gruntowych zasilających te oczka (w tym systemy drenarskie).

Oczka charakteryzują się także różną głębokością i tym samym miąższością osadów, co głównie dotyczy wieku osadu. Im głębiej zalega osad, tym jest starszy i odłożony w naturalnych warunkach, a im płytszy, tym silniejsze są jego związki z oddziaływaniem człowieka.

W analizie statystycznej uwzględniono badanie zależności zawartości metali ciężkich od głębokości zalegania warstwy osadów (tab. 49). Problem ten zasygnalizowano w rozdziale 4.5, gdzie wykazano bardzo charakterystyczny układ linii trendów obrazujący wyraźny wzrost stężeń metali w warstwach powierzchniowych. Właściwość tę potwierdzają także wysoce istotne ujemne współczynniki korelacji, z wyjątkiem manganu, który występuje w osadach w podobnych stężeniach niezależnie od głębokości zalegania warstwy do 1 m. Podobne rozkłady zawartości metali w profilach osadów jezior uzyskali między innymi M. Klavinš i in. [1995], N. Belzile i in. [2004], J.R. Graney i T.M. Eriksen [2004], L. Evenset i in. [2007], W. Tylmann i in. [2007] oraz V. Selig i T. Leipe [2008].

Zagadnienie gromadzenia się makropierwiastków w oczkach jest regulowane także innymi czynnikami, na przykład świadomym ich wprowadzaniem przez człowieka, często w niemałych ilościach. Inne jest też znaczenie przyrodnicze tych pierwiastków, głównie sprawców eutrofizacji wód lub osadów. Ich toksyczne oddziaływanie w środowisku raczej nie jest podkreślane.



Rys. 53. Indeksy geokumulacji miedzi, chromu, rtęci, ołowiu i cynku w powierzchniowej serii warstw (W1) osadów badanych oczek przedstawionych pod względem sposobu zagospodarowania zlewni

Oczka leżące w zlewniach użytkowanych rolniczo na ogół są wzbogacone (poza wapniem) we wszystkie makroskładniki. Korelacja jest dodatnia, wysoce istotna dla magnezu, sodu, potasu i fosforu, natomiast dla węgla, azotu i siarki ujemna, gdyż bilans materii organicznej na użytku rolnym jest na ogół ujemny (niedostateczne nawożenie organiczne), a w lesie − dodatni (ściółka leśna jest stałym dostarczycielem związków organicznych) − tabela 50. Ponadto zakumulowana materia w oczkach leśnych podlega procesowi torfotwórczemu i nie jest zamulana w odróżnieniu od gruntów rolnych. Z materią organiczną wiążą się dwa następne pierwiastki – azot i siarka, które wykazały podobną korelację jak węgiel.

L. Gao i in. [2005] twierdzą, że stężenie fosforu całkowitego w osadach Jeziora Dianchi, przekraczające 3 $g \cdot kg^{-1}$, jest wskaźnikiem silnej antropopresji. Określane w badaniach własnych stężenia fosforu z reguły mieszczą się poniżej 3 g $P \cdot kg^{-1}$, z wyjątkiem koncentracji fosforu całkowitego w pierwszej i drugiej warstwie osadów (W1 i W2 odpowiednio 5,2 i 6,7 $g \cdot kg^{-1}$) obiektu 36, zaliczonego do grupy oczek pierwotnych organicznych, głęboko zamulonych. Oczko to, leżące w zlewni użytkowanej przez gospodarkę wielkoobszarową, charakteryzuje się stromymi skarpami, dużymi średnimi spadkami zlewni oraz stałym występowaniem lustra wody.

Indeksy geokumulacji całej populacji badanych małych zbiorników wodnych z podziałem na sposób zagospodarowania zlewni wskazują również, że największe obciążenie ich osadów powoduje zabudowa wiejska, następnie gospodarka wielkotowarowa i rolnictwo indywidualne (rys. 53).

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Badania własne 67 oczek śródpolnych i śródleśnych wykazały zróżnicowanie ich budowy wewnętrznej pod względem rodzaju i miąższości osadów zdeponowanych w warstwie do jednego metra, licząc od stropu (organiczne, mineralne, mieszane) oraz miąższości osadów zdeponowanych na torfach. Uwzględnienie tych parametrów pozwoliło na wyodrębnienie następujących kategorii i podkategorii oczek:

- wtórnych
  - słabo wykształconych,
  - właściwych,
- pierwotnych mineralno-organicznych,
- pierwotnych organicznych
  - głęboko zamulonych,
  - płytko zamulonych,
- pierwotnych organicznych, bez warstwy namułów.

2. Wyniki badań udokumentowały, że w mikrozlewniach pełnią one funkcję basenów sedymentacyjnych, w których akumuluje się materiał deponowany z powierzchni zlewni.

3. Charakter osadów (uziarnienie, przemieszanie warstw organicznych i mineralnych) i ich ułożenie w stratygrafii oczka pełnią funkcje bariery biogeochemicznej, niezmiernie istotnej w zachowaniu bioróżnorodności i czystości środowiska przyrodniczego.

4. Analiza zawartości pierwiastków w wydzielonych warstwach osadów wykazała wyraźne wzbogacenie w mikroelementy i metale ciężkie (średnio do dziesięciu, a nawet dwudziestu razy) pierwszych serii warstw (W1 i W2) w stosunku do ich zawartości w warstwach najgłębiej położonych, przyjętych za poziom tła geochemicznego. Wzbogacenie najmłodszych warstw świadczy o antropogenicznym pochodzeniu mikroelementów i metali ciężkich.

5. Na kumulację mikroelementów i metali ciężkich w osadach wpływają następujące czynniki: sposób użytkowania zlewni, powierzchnia lustra wody i odczyn odłożonych osadów. Czynnikiem antropogenicznym najsilniej oddziałującym na chemizm osadów jest bliskość zabudowy wiejskiej.

6. Zawartość metali ciężkich w osadach dennych pozwala stwierdzić, że:

a) osady te są niezanieczyszczone według kryteriów podanych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [2002a] dotyczących oceny zanieczyszczenia urobku pochodzącego z pogłębiania zbiorników wodnych, stawów i cieków naturalnych;

b) zawartość metali ciężkich jest naturalna lub podwyższona, a tylko niektóre osady są słabo zanieczyszczone, uwzględniając liczby graniczne podane w pracy A. Kabaty-Pendias i in. [1995];

c) w przeważającej części osady odpowiadają drugiej klasie czystości (sporadycznie trzeciej klasie) według oceny geochemicznej osadów wodnych zaproponowanej przez I. Bojakowską i G. Sokołowską [1998].

Literatura

ARCZYŃSKA-CHUDY E. 1990. *Ekologia małego, przeżyźnionego stawu.* II. *Zmiany zróżnicowania i produkcja makrolitów*. W: *Charakterystyki ekologiczne wybranych elementów krajobrazów rolniczych*. SGGW−AR Warszawa: 18−28.

ASTEL A., MAZERSKI J., POLKOWSKA Z., NAMIEŚNIK J. 2004. Application of PCA and time series analysis in studies of precipitation in Tricity (Poland). *Adv. Environm. Res.* 8: 337–349.

AXTMANN E.V., LUOMA S.N. 1991. Large-scale distribution of metal contamination in the fine-grain sediments of the Clark Fork River, Montana, USA. *Appl. Geochem.* 6: 75−88.

BARŠYT Ė., LOVEJOY D. 1999. Heavy metal concentrations in water, sediments and mollusc tissues. *Acta Zool. Lituanica. Hydrobiol.* 9 (2): 12–20.

BARTFIELD B.J., TOLLNER E.W., HAYES J.C. 1997. Filtration of sediment by simulated vegetation: 1. Steady-state flow with homogenous sediment. *Trans. ASAE* 22: 540−545.

BELZILE N., CHEN Y., GUNN J.M., DIXIT S.S. 2004. Sediment trace metal profiles in lakes of Killarney Park, Canada: from regional to continental influence. *Environm. Poll.* 130: 239–248.

BIELECKA J. 2009. *Oczka wodne*. W: *Woda na obszarach wiejskich*. Red. W. Mioduszewski, W. Dembek. Falenty, IMUZ: 133−137.

BIESTER H., MÜLLER G., SCHÖLER H.F. 2002. Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emission from chlor-alkali plants. *Sci. Tot. Environm.* 284: 191–203.

BILALI L.EL., RASMUSSEN P.E., HALL G.E.M., FORTIN D. 2002. Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments. *Appl. Geochem.* 17: 1171−1181.

BOJAKOWSKA I. 2001. Kryteria oceny zanieczyszczenia osadów wodnych. *Przegl. Geolog.* 49 (3): 213−218.

BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G. 1997. Akumulacja pierwiastków śladowych w osadach jeziornych w zależności od strefy ich sedymentacji. *Przegl. Geolog.* 45 (5): 505−508.

BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G. 1998. Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. *Przegl. Geolog.* 46 (1): 49−54.

BORGMANN U., JACKSON T.A., REYNOLDSON T.B., ROSA F. 1998. *Interim report on the effects of atmospheric deposition of metals from the Sudbury smelters on aquatic benthic ecosyctems.* Nat. Water Research Inst., Contribution: 98−230: 1−148.

BOROWIEC S., ZABŁOCKI Z. 1988. Rolnicze zanieczyszczenia obszarowe wód odpływowych ze zlewni rolniczych i działów drenarskich północno-zachodniej Polski. *Zesz. Nauk. AR w Szczecinie. Roln.* 45 (134): 27−57.

BORÓWKA R.K. 1992. *Przebieg i rozmiary denudacji w obrębie śródwysoczyznowych basenów sedymentacyjnych podczas późnego vistulianu i holocenu*. Wyd. UAM w Poznaniu, Ser. Geog., 54 (rozpr. habilit.): 1−177.

CHOLEWIŃSKI A., BŁAUCIAK R. 1995. Oczka wodne Pomorza Zachodniego i ocena zawartości wybranych składników chemicznych w ich wodach. *Wszechświat* 96 (5): 124−127.

CHUDECKI Z., NIEDŹWIECKI E. 1987. Akumulacja składników mineralnych w Zalewie Szczecińskim. *Roczn. Glebozn.* 38 (1): 85−90.

CIEŚLEWICZ J., RÓŻAŃSKI S. 2010. Metale ciężkie w osadach dennych jezior. *Ochr. Środ. i Zasobów Natur.* 42: 72−82.

COOPER C.M., KNIGHT S.S. 1990. Nutrient trapping efficiency of a small sediment detention reservoir. *Agr. Water. Manag.* 18: 149−158.

CZARNOWSKA K. 1996. Ogólna zawartość metali ciężkich w skałach macierzystych jako tło geochemiczne dla gleb. *Rocz. Glebozn.* 47, Supl.: 43−50.

DAVIS J.A. 1984. Complexation of trace metals by absorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 679−692.

DRWAL L., LANGE W. 1985. Niektóre limnologiczne odrębności oczek. Geneza i rozmieszczenie oczek. *Zesz. Nauk. Uniw. Gd., Geografia* 14: 69−83.

DRWAL L., LANGE W., KUROWSKA K. 1976. Znaczenie retencji w bilansie wodnym obszarów bezodpływowych na terenach młodoglacjalnych. *Zesz. Nauk. Uniw. Gd.* 6: 57.

DURKOWSKI T., WORONIECKI T. 2001. Jakość wód powierzchniowych obszarów wiejskich Pomorza Zachodniego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 476: 365−371.

ERIKSSON L., HERMENS J.L.M. 1995. *A multivariate approach to QSAR*. W: *Chemometrics in Environmental Chemistry Applications*, vol. 2 Part H. Red. J.W. Einax, Springer, Berlin–Heidelberg: 135–169.

EVENSET A., CHRISTENSEN G.N., CARROLL J., ZABORSK A.A., BERGER U., HERZKE D., GREGOR D. 2007. Historical trends in persistent organic pollutants and metals recorded in sediment from Lake Ellasjøen, Bjørnøya, Norweg. Arctic. *Environm. Poll.* 146: 196–205.

FRIELINGHAUS M. 1995. Entstehung, funktion und Schutz von Soellen in der Agrarlandschaft, Beitr. Forstwirtsch. u. Landsch. *Oekol.* 29 (1): 1−4.

FRIELINGHAUS M., VAHRSON W.G. 1998. Soil translocation by water erosion from agricultural cropland into wet depressions (morainic kettle holes). *Soil & Till. Res.* 46 (1): 23−30.

GAŁCZYŃSKA M., GAMRAT R. 2007. An attempt to evaluate the influence of selected water and rush plants on the physicochemical properties of several mid-field ponds. *Polish J. Environm. Stud.* 16 (3B): 119−124.

GAŁKA B. 2010. Ocena stopnia zanieczyszczenia i możliwości zagospodarowania osadów dennych z małych obiektów wodnych w Parku we Wrocławiu-Pawłowicach. *Ochr. Środ. Zas. Natur.* 42: 233−239.

GAO L., ZHOU J.M., YANG H., CHEN J. 2005. Phosphorus fractions in sediment profiles and their potential contributions to eutrophication in Dianchi Lake. *Environm. Geol.* 48: 835−844.

GOŁĘBIOWSKA D., OSUCH M., MIELNIK L., BEJGER R. 2005. Optical characteristics of humic acids from bottom sediments of lakes with different mictic types. *Electronic J. Pol. Agric. Univ.* 8: 2.

GOŁĘBIOWSKI R. 1976. *Osady denne jezior raduńskich*. Zakład Nar. im. Ossolińskich, Gdańsk, 88.

GONET S.S., CIEŚLEWICZ J. 1997. Metale ciężkie w osadach dennych wybranych jezior województwa pilskiego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 448a: 125–129.

GRANEY J.R., ERIKSEN T.M. 2004. Metals in pond sediments as archives of anthropogenic activities: a study in response to health concerns. *Appl. Geochem.* 19: 1177−1188.

HELIOS-RYBICKA E., WARDAS M. 1989. Metale ciężkie w dolinie Wisły i jej dopływów w rejonie Krakowa. *Przegl. Geol.* 6: 327−329.

HENDERSON P.J., MC MARTIN I., HALL G.E., PERCIV AL J.B., WALKER D.A. 1998. The chemical and physical characteristics of heavy metals in humus and till in the vicinity of the base metal smelter at Flin Flon, Manitoba, Canada. *Environm. Geol.* 34: 39–58.

HIRNER A., KRITSOTAKIS K., TOBSCHALL H. 1990. Metal-organic associations in sediments and sediments affected by anthropogenic pollution. *Appl. Geochem.* 5: 491−506.

HUISMAN D.J., VERMEULEN F.J.H., BAKER J., VELDKAMP A., KROONENBERG S.B., KLAVER G.T.H. 1997. A geological interpretation of heavy metal concentrations in soils and sediments in the southern Nederlands. *J. Geochem. Explor.* 59: 163−174.

JANKE V., JANKE W. 1970. Zur Entstehung und Verbreitung der Kleinge-waesser im nordostmeklenburgischen Grundmoraenenbereich. *Arch. Naturschutz. und Landschaftsforsch* 10 (1): 3−18.

JANUSZKIEWICZ T. 1978. Studia nad metodą analizy chemicznej składu współczesnych osadów dennych jezior. *Zesz. Nauk. ART w Olsztynie* 8: 1−29.

JASNOWSKA J., JASNOWSKI M., MARKOWSKI S. 1993. Kociołki polodowcowe koło Trzcińska Zdroju jako użytki ekologiczne. *Chrońmy Przyr. Ojczystą* 49 (1): 23−28.

JESCHKE L. 1987. Unsere Ackersoelle und ihre Funktion in der Landschaft. *Naturschutzabeit in Mecklenburg* 1/2: 29−33.

JUSZCZAK R., KĘDZIORA A. 2003. Threats to and Deterioration of Small Water Reservoirs Located within Wyskoć Catchment. *Pol. J. Environm. Stud.* 12 (5): 567−573.

KABATA-PENDIAS A., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK T., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., FILIPIAK K., KRAKOWIAK A., PIETRUCH CZ. 1995. *Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA.* Biblioteka Monitoringu Środowiska: 1−35.

KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.

KAINZ M., LUCOTTE M., PARRISH C.C. 2003. Relationships between organic matter and methyl mercury content of offshore and carbon-rich littoral sediments in an oligotrophic lake. *Can. J. Fis. Aquat. Sci.* 60: 888−896.

KALBARCZYK R. 2003. Oczka wodne w agroekosystemach. *Aura* 12: 24−25.

KALETTKA T. 1996. *Die Problematik der Soelle (Kleinhohlformen) im Jungmo-raenengebiet Nordost deutschland, Naturschutz und Landschaftspflege in Brandenburg*. Sonderheft: 4−12.

KALETTKA T. 1999. *Landschaftspfege in verschiedenen Lebensräumen – Sölle.* W: *Handbuch Naturschultz und Landschaftspfelege* XIII–7.20: 1−8.

KALETTKA T., RUDAT C. 2006. Hydrogeomorphic types of glacially created kettle holes in North-East Germany. *Limnologica* 36: 54–64.

KLAFS G., JASCHKE L., SCHMIDT H. 1973; Genese und Systematic wasser fuehren der Ackerhohlformen in den Nordbezirken der DDR. *Arch. Natursch. Landschaftsforsch.* 13 (4): 287–302.

KLAVINŠ M., BRIEDE A., KLAVIN A.I., RODINOM V. 1995. Metals in sediments of lakes in Latvia. *Environm. Internat*. 21 (4): 451–458.

KOBIERSKI M. 2004. Zawartość miedzi, cynku, manganu i żelaza w glebach sadów jabłoniowych w 27 i 30 roku ich użytkowania. *Acta. Sci. Pol., Hortorum Cultus* 3 (2): 161−170.

KOC J., POLAKOWSKI B. 1990. *Charakterystyka zagłębień bezodpływowych na Pojezierzu Mazurskim w aspekcie przyrodniczym, urządzeniowo-rolnym, i rolniczym*. W: *Użytki ekologiczne w krajobrazie rolniczym*. Wyd. SGGW–AR, Warszawa: 25−57.

KOC J., NOWICKI Z. 1997. *Czynniki kształtujące chemizm wód oczek w środowisku rolniczym*. II Ogólopol. Konf. Nauk. „Przyrodnicze i techniczne problemy ochrony i kształtowania środowiska rolniczego". Poznań: 91−97.

KOC J., SZYPEREK U. 2002. Znaczenie szaty roślinnej zlewni i przybrzeżnych pasów roślinności w ochronie śródpolnych oczek wodnych. *Wiad. Melior. Łąk.* 2: 64–68.

KOC J., CYMES I., SKWIERAWSKI A., SZYPEREK U. 2001. Znaczenie ochrony małych zbiorników wodnych w krajobrazie rolniczym. *Zesz. Prob. Post. Nauk Roln.* 476: 397−407.

KOC J., SKWIERAWSKI A. 2004. Uwarunkowania jakości wody małych zbiorników na obszarach wiejskich. *Zesz. Prob. Post. Nauk Roln.* 499: 121−128.

KOC J., SOBCZYŃSKA-WÓJCIK K., SKWIERAWSKI A. 2008. Magnesium concentrations in the Waters of re-naturised reservoirs in rural areas. *J. Elementol.* 13 (3): 329−340.

KOCHANOWSKA R., BOROWIEC S., WOŁEJKO L. 1996. Różnorodność śródpolnych użytków ekologicznych na Pomorzu Szczecińskim. *Przegl. Nauk. Wydz. Melior. Inżyn. Środ.* 10: 25−32.

KOCHANOWSKA R., PIEŃKOWSKI P., WOŁEJKO L. 1997. Śródpolne oczka wodne w krajobrazie Pomorza Szczecińskiego. *IMUZ* 39: 230−236.

KOCHANOWSKA R., PIEŃKOWSKI P., PODLASIŃSKI M. 1998. Characteristics of intrafield water holes in Western Pomerania in relation to differention of the young-glacial landscape and human impact. *J. Water Land Develop.* 2: 85–101.

KOCHANOWSKA R., RANISZEWSKA M. 1999; Jak chronić śródpolne i śródleśne oczka wodne? *Przegl. Przyr.* 10 (3−4): 69−76.

KONDRACKI J. 2002. *Geografia regionalna Polski*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.

KOSTURKIEWICZ A., FIEDLER M. 1994. Bilans wodny śródpolnego oczka wodnego na terenie zmeliorowanym. *Zesz. Nauk. AR Wrocł.* 246 (2): 133−144.

KOSTURKIEWICZ A., FIEDLER M. 1995; Oczka wodne w eksploatacji systemów drenarskich na terenach bogato urzeźbionych. *Zesz. Nauk. AR Wrocł.* 266: 191.

KOSTURKIEWICZ A., MUSIAŁ W. 1982. Wahania stanów wód w śródpolnych oczkach wodnych na terenach zdrenowanych. *Pr. Komis. Nauk Rol. Komis. Nauk Leś. PTPN* 53: 159−172.

KRAFT J., KOWALIK C., EINAX J.W. 2003. *Statistical evaluation of river pollution data examplified by the Elbe river system*. W: *Chemometrics. Methods and Applications*. Red A. Parczewski, II Conference, 16–19 October. Zakopane: 40–49.

KUCHARSKI L., SAMOSIEJ L. 1990; *Szata roślinna zagłębień śródpolnych Kujaw Południowych*. *Użytki ekologiczne w krajobrazie rolniczym*. SGGW–AR, Warszawa 68–81.

KUCHARSKI L., SAMOSIEJ L. 1993. Wyznaczanie optymalnej sieci zagłębień śródpolnych w celu ochrony zasobów gatunków dziko rosnących w krajobrazie rolniczym. *Acta. Univ. Lodz., Folia Bot.* 10: 109−121.

KUCHARZEWSKI K., BORKOWSKI J., KUCHARZEWSKI A. 1991. *Zawartość metali ciężkich w namułach i madach rzecznych Odry*. W: *Geologiczne aspekty ochrony środowiska*. Mat. konf. Kraków: 172−176.

KURZAWA M. 1993. *Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski 1: 50 000, Arkusz Żelisławiec (266)*. Państw. Inst. Geolog. Warszawa.

LITYŃSKI T., JURKOWSKA H., GORLACH E. 1976. *Analiza chemiczno-rolnicza*. *Przewodnik metodyczny do analizy gleby i nawozów*. PWN, Warszawa: 1−330.

LOSKA K., WIECHUŁA D., PECIAK G. 2002. Metody wyznaczania przeciętnej zawartości pierwiastków w osadach zanieczyszczonych zbiorników. *Przegl. Geolog*. 50 (8): 701−704.

LUTHARD V., DREGER F. 1996. *Ist-Zustands-Analyse und Bewertung der Vegetation von Soellen in der Uckermark. Naturschutz und Landschaftspflege ib Brandenburg*, Sonderheft: 31–38.

MADEYSKI M., TARNAWSKI M. 2006. Ocena stanu ekologicznego osadów dennych wybranych małych zbiorników wodnych. *Infrastr. i Ekol. Teren. Wiejskich, Kom. Techn. Infrastr. Wsi PAN w Krakowie* 4/3: 107−116.

MARKUSZEWSKA I. 2002. Śródpolne oczka wodne w rolniczym krajobrazie ziemi krotoszyńskej. *Aura* 6/2002: 14−15.

MATSCHULLAT J., OTTENSTEIN R., REIMANN C. 2000. Geochemical background – can we calculate it? *Environm. Geol*. 39: 990−1000.

MATUSIAK R. 1996. Zbiorowiska roślinne oczek wodnych oraz zagłębień mokradłowych na Równinie Wełtyńskiej. *Zesz. Nauk. AR Szczecin* 173: 72–77.

MARENGO E., GENNARO M.C., GIACOSA D., ABRIGO C., SAINI G., AVIGNONE M.T. 1995. How chemometrics can helpfully assist in evaluating environmental data Lagoon water. *Anal. Chim. Acta* 317: 53–63.

MAZERSKI J. 2006. Chemometria w analityce chemicznej. Cz. III – Analiza rozpoznawcza. *Analityka* 1: 4−12.

MIELNIK L., PODLASIŃSKA J. 2011. Zawartość rtęci w osadach dennych wybranych jezior lobeliowych Pomorza Zachodniego. *Gaz, Woda, Technika* 10: 382–384.

MIODUSZEWSKI W. 1999. *Ochrona i kształtowanie zasobów wodnych w krajobrazie rolniczym*. IMUZ, Falenty: 1−165.

MIODUSZEWSKI W. 2006. *Małe zbiorniki wodne*. Falenty, IMUZ: 14−18.

MÜLLER G. 1981. Die Schwermetallbelastung der Sedimenten des Neckars und Seiner Nebenflüsse. *Chemiker-Zeitung* 6: 157–164.

MÜLLER H.W., SCHWAIGHHOFER B., KALMAN W. 1994. Heavy metals contents in river sediments. *Water, Air and Soil Poll*. 72 (1/4): 191−203.

MUSCUTT A.M., HARRIS G.L., BAILEY S.W., DAVIES D.B. 1993. Buffer zones to improve water quality: a review of their potential use in UK agriculture. *Agric., Ekosyst., Environm*. 45: 57−77.

NICHOLSON F.A., SMITH S.R., ALLOWAY B.J., CARLTON-SMITH C., CHAMBERS B.J. 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Sci. Tot. Environm.* 311: 205−219.

NIEDŹWIECKI E., WOJCIESZCZUK T., POLESZCZUK G., MELLER E., MALINOWSKI R., SAMMEL A. 2007. Skład chemiczny osadów dennych zbiorników wodnych Rusałka i Słoneczne aglomeracji szczecińskiej i możliwości ich wykorzystania. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln*. 520: 353–362.

OBOLEWSKI K., GLIŃSKA-LEWCZUK K. 2006. Contents of heavy metals in bottom sediments of oxbow lakes and the Słupia River. *Pol. J. Environm. Stud*. 15 (2a): 440−443.

OKRUSZKO H. 1988. Zasady podziału gleb hydrogenicznych na rodzaje oraz łączenia rodzajów w kompleksy. *Roczn. Gleb*. 39 (1): 127–152.

OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI S., SZCZUBIAŁKA Z. 1991. *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin*. IOŚ Warszawa.

ÖZMEN H., KÜLAHCI F., ÇUKUROVALI A., DOĞRU M. 2004. Concentrations of heavy metal and radioactivity in surface water and sediment of Hazar Lake (Elazığ, Turkey). *Chemosph*. 55: 401–408.

PANSTAR K.M., MUJUNEN S.P., HATZIMIHALIS G., KOUTOUFIDES P., MINKKINEN P., WILKIE P.J., CONNOR M.A. 1999. Multivariate data analysis of key pollutants in sewage samples: a case study. *Anal. Chim. Acta* 393: 181–191.

PIEŃKOWSKI P. 1996. Przekształcenia oczek wodnych na przykładzie północnej części Równiny Wełtyńskiej. *Zesz. Nauk. AR Szczecin* 173, *Roln*. 63: 37−41.

PIEŃKOWSKI P. 2000. Disappearance of pounds in the younger pleistocene landscape of Pomerania. *J. Water Land Develop*. 4: 55−68.

PIEŃKOWSKI P. 2004. Analiza rozmieszczenia oczek wodnych oraz zmian w ich występowaniu na obszarze Polski północno-zachodniej. *Rozpr. Akad. Roln. w Szczecinie* 222.

PIEŃKOWSKI P., PODLASIŃSKI M. 2001. Podział i geneza oczek wodnych na przykładzie wybranych obiektów w strefie moreny czołowej Pomorza Zachodniego. *Folia Univ. Agric. Stetin* 221 *Agricultura* 88: 223−230.

PODLASIŃSKA J., PODLASIŃSKI M. 2004. Zawartość wybranych metali ciężkich w osadach oczek śródpolnych na Równinie Wełtyńskiej. *Zesz. Prob. Post. Nauk Roln*. 501: 389−396.

PODLASIŃSKA J., SIWEK H. 2006. Seasonal changes of some trace elements in bottom sediments of midfield kettle holes located in areas of different agriculture use. *Pol. J. Environm. Stud*. 15, 2A, II: 459−462.

PODLASIŃSKI M. 2008. Erozja wodna na polu ornym po intensywnym opadzie w 2007 roku w Daleszewie na Pomorzu Zachodnim. *Przegl. Nauk., Inż. Kszt. Środ*. Rocz. 17, 2/40: 43−49.

RIPPE Y.B., ROSE N., YANG H., HARRAD S., ROBSON M., TRAVERS S. 2008. An assessment of toxicity in profundal lake sediment due to deposition of heavy metals and persistent organic pollutants from the atmosphere. *Environm. Internat*. 34: 345–356.

ROEPKE W. 1929; Untersuchungen ueber die Soelle in Mecklenburg Rostock. *Mitt. Geogr. Ges*. 18/19: 78−156.

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002a w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony. DzU nr 55; poz. 498.

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002b w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. DzU nr 165; poz. 1359.

Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 21 marca 2002 w sprawie dopuszczalnych stężeń metali ciężkich zanieczyszczających glebę. DzU nr 37; poz. 344.

RYSZKOWSKI L., BARTOSZEWICZ A., MARCINEK J. 1990. *Bariery biogeochemiczne. Obieg wody i bariery biogeochemiczne w krajobrazie rolniczym*. UAM: 167−181.

RYSZKOWSKI L., KĘDZIORA A. 1990. *Ekologiczne zasady kształtowania krajobrazu rolniczego celem kontroli zanieczyszczeń wody i melioracji bilansu cieplnego i wodnego. Obieg wody i bariery biogeochemiczne w krajobrazie rolniczym*. UAM: 183−187.

SALOMONS W., FÖRSTNER U. 1984. *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag, New York.

SANEI H., GOODARZI F., SNOWDOWN L.R., STASIUK L.D., VAN DER FLIER-KELLER E. 2000. Characterizing the recent sediments from Pigeon Lake Alberta as related to anthropogenic and natural fluxes. *Environm. Geosci*. 7: 177−189.

SANEI H., GOODARZI F. 2006. Relationship between organic matter and mercury in recent lakes sediment: The physical-geochemical aspects. *Appl. Geochem*. 21: 1900−1912.

SAPEK A., SAPEK B. 1997. *Metody analizy chemicznej gleb organicznych*. Wyd. IMUZ, Falenty.

SCHLÜTER K., GÄTH S. 1997. Modelling leaching of inorganic Hg(II) in a S Scandinavian iron-humus podzol-validation and long-term leaching under various deposition rates. *Water, Air Soil Poll*. 96: 301–320.

SELIG U., LEIPE T. 2008. Stratrigraphy of nutrients and metals in sediment profiles of two dimictic lakes in North-Eastern Germany. *Environm. Geol*. 55: 1099–1107.

SHOLKOVITZ E.R., COPLAND D. 1986. The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic ACIDS an a River water. *Geoch. Cosmochim. Acta* 45: 181−189.

SIMEONOV V., EINAX J.W., STANIMIROVA I., KRAFT J. 2002. Environmetric modeling and interpretation of river water monitoring data. *Anal. Bioanal. Chem*. 374: 898–905.

SKWIERAWSKI A., SZYPEREK U. 2002. Wpływ rolnictwa na jakość wody w małych zbiornikach wodnych Pojezierza Olsztyńskiego. *Frag. Argon*. 19 (2): 74.

SKWIERAWSKI A. 2003. Skład chemiczny osadów dennych małych zbiorników wodnych jako odzwierciedlenie nasilania procesów antropopresji w krajobrazie rolniczym. *Chem. Inż. Ekol.* 10 (S1): 159−169.

SKWIERAWSKI A. 2004. Akumulacja fosforu w wodzie i osadach dennych jako wskaźnik poziomu degradacji stawów wiejskich i oczek śródpolnych. *Prace Nauk. AE Wrocł.* 1017: 183−192.

SOBCZYŃSKI T., ELBANOWSKA H., ZERBE J., SIEPAK J. 1996. Mineralizacja próbek osadów dennych jako etap poprzedzający oznaczanie ogólnej zawartości metali ciężkich w wodzie. *Gosp. Wod*. 56 (6): 173−176.

SOBCZYŃSKI T., SIEPAK J. 2005. Badanie kumulacji związków biogenicznych i specjacji metali w osadach dennych jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego. *Probl. Osadów Ściek. In.*: 265−290.

SOLARSKI H., NOWICKI Z. 1993. Hydrogeniczne i ekologiczne znaczenie oczek wodnych i mokradeł na Pojezierzu Mazurskim. *Zesz. Nauk. PAN* 6: 175−180.

SURMACKI A. 1998. Zagrożenia małych zbiorników śródpolnych na Pomorzu Zachodnim. *Chron. Przyr. Ojcz*. 54 (6): 61−69.

SZAFRAN K. 2003. Metale ciężkie w osadach dennych trzech płytkich jezior łęczyńsko-włodawskich. *Acta Agrophys*. 1 (2): 329–337.

SZYPEREK U. 2004. Zawartość i akumulacja składników biogennych w osadach dennych oczka wodnego w zlewni intensywnie użytkowanej rolniczo. *Naw. i Nawoż*. 2 (19): 146−157.

SZYPEREK U. 2005a. Wpływ zagospodarowania zlewni na skład chemiczny osadów dennych oczek wodnych Cz. I. Zawartość i akumulacja azotu, fosforu i potasu. *J. Elementol*. 10 (2): 411−419.

SZYPEREK U. 2005b. Wpływ zagospodarowania zlewni na skład chemiczny osadów dennych oczek wodnych Cz. II. Zawartość i akumulacja sodu, magnezu i wapnia. *J. Elementol*. 10 (2): 421−426.

SZYPEREK U. 2005c. Rola oczek wodnych jako bariery biogeochemicznej dla spływów wapnia i magnezu ze środowiska rolniczego. *J. Elementol*. 10 (4): 1083−1090.

TUREKIAN K.K., WEDEPOHL K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.* 72: 175−192.

TYLMANN W., GOŁĘBIEWSKI R., WOŹNIAK P.P., CZARNECKA K. 2007. Heavy metals in sediments as evidence for recent pollution and quasi-estuarine processes: an ex ample from Lake Druzno. *Pol. Environm. Geol*. 53: 35–46.

WALLSCHL ÄGER D., DES AI M.V.M., SPENGLER M., WILKEN R. 1998a. Mercury speciation in floodplain soil and sediments along a contaminated river transect. *J. Environm. Qual*. 27: 1034 –1044.

WALLSCHL ÄGER D., DES AI M.V.M., SPENGLER M., WINDM ÖLLER C.C., WILKEN R. 1998b. How humic substances dominate mercury geochemistry in contaminated floodplain soils and sediments. *J. Environm. Qual*. 27: 1044–1054.

WANG D.Y., QING C.L., GUO T.Y., GOU Y.T. 1997. Effects of humic acid on transport and transformation of mercury in soil-plant system. *Water, Air Soil Poll*. 95: 35–43.

WARD J.H. 1963. Hierarchical grouping to optimize an objective function. *J. Americ. Statist. Assoc*. 58: 236–244.

WILDI W., DOMINIK J., LOIZE AU J.-L., THOM AS R.L., FAVARGER P.-Y., HALLER L., PERROUD A., PEYTREMANN CH. 2004. River, reservoir and lake sediment contamination by heavy metals downstream from urban areas of Switzerland. *Lakes & Reserv.: Res. Managm*. 9: 75–87.

ZAUKE G.P., BOEHLKE J., ŻYTKOWICZ R., NAPIÓRKOWSKI P., GIZIŃSKI A. 1998. Trace metals in trypton, zooplankton, zoobentos, reeds and sediments of selected lasek in north-central Poland. *Intern. Rev. Hydrobiol*. 83: 501–526.

ZERBE J., SOBCZYŃSKI T., SIEPAK J. 1995. Metale ciężkie w osadach dennych, ich specjacja na drodze ekstrakcji sekwencyjnej. *Ekol. i Techn*. 3 (15): 7−12.

ZHOU Y., CAO X., SONG C., LI J., CHEN J., PENG J. 2007. Variations in kinetics od alkaline phosphate in sediments of eutrophic, shallow, Chinese lakes. *Hydrobiol*. 581: 109−116.

ŻYCZYŃSKA-BAŁONIAK I., SZPAKOWSKA B., PEMPKOWIAK J. 1990. *Związki organiczne rozpuszczone w wodach i ich rola w obiegu materii w krajobrazie rolniczym*. W: *Obieg wody i bariery biogeochemiczne w krajobrazie rolniczym*. UAM w Poznaniu: 143–157.

Differentiation and chemistry of bottom sediments of small water bodies in morainic landscape

Summary

The main aim of this work was to demonstrate the diversity of kettle ponds because of their origin and quality of deposits, to determine the concentrations of accumulated elements (selected heavy metals and macronutrients) and their impact on the quality of the natural environment. The study were conducted on 67 small kettle ponds – 55 mid-field ponds and 12 mid-forest ones, located on the area of north-western part of Pomerania Region. Sampling was made once during the winter when ice layer occurred on the surface of ponds. Mineral deposit samples were taken by usage of Ejkelkamp probe's and peat deposits by usage of Instorf probe. Drilling was performed in the central part of the ponds, assuming that this is also the place of their greatest depth and finest deposits sedimentation. The objects have been drilled from the surface sediment to a depth of up to 600 cm, depending on the number of layers – organic or mineral. The total number of collected sediments samples were 514. Following methods commonly used in soil science [Litynski et al. 1976; Ostrowska et al. 1991, Sobczyński et al. 1996] were employed for samples analysis: texture of sediments by the Cassagrande' method modified by Pruszyński (in mineral samples), pH in H_2O and in 1 M KCl – potentiometrically, carbon, nitrogen and total sulfur by usage of Costech CHNS-O elemental analyzer, organic matter content as losses on ignition at 550°C [Januszkiewicz 1978], the total mercury by usage of AMA apparatus 254, the content of macro-and microelements after etching 0.5 g of soil material in 6 ml of concentrated HNO_3 + $HClO_4$ acid (ratio 5 : 1 with the addition of 1 ml H_2O_2) in a Milestone microwave oven.

The research provided on 67 small water reservoirs (mid-field and mid-forest ones), showed the diversity of their internal structure, in terms of type and thickness of sediments deposited in a one meter layer (organic, mineral, mixed) and the thickness of sediments deposited on the peat. Inclusion of the above parameters allowed to define the following categories and subcategories of the kettle holes: a) pseudo kettle holes poorly developed, b) pseudo kettle holes properly developed, c) true kettle holes with mineral-organic deposits, d) true kettle holes with deep mud layer, e) true kettle holes with shallow mud layer, f) true kettle holes without a mud layer. The results also revealed that in their microcatchments they play functions of sedimentary basins and accumulate the material from the catchment area. The nature of sediments (occurrence of organic and mineral layers, texture) and their stratigraphic position in the pond also play the function of biogeochemical barrier, which is extremely important in maintaining biodiversity and high quality of environment. Analysis of elements in separate layers of the sediments showed an enrichment in trace elements and heavy metals (on average to 10, maximum to 20 times) in the first series of layers (W1 and W2), relative to their content in the deepest layers, taken as geochemical background levels. The enrichment of the youngest layers of sediments indicates on anthropogenic origins of trace elements and

heavy metals. The accumulation of trace elements and heavy metals in sediments depends mainly on following factors: the usage of a water catchment area, the area of water surface in pond and reaction of deposited sediments. The most strongly anthropogenic factor influencing the sediments chemistry was the proximity of rural settlements. Depending on the different regulation and limits the contamination of sediments by heavy metals can be considered as contaminated by the criteria set out in the Regulation of the Minister of Environment [2002 a] for the assessment of pollution spoils from dredging reservoirs, ponds and natural water courses. Regarding to the limits given by Kabata-Pendias et al. [1995] the heavy metals content is the natural or elevated, and only in some cases weakly contaminated. According to the geochemical evaluation of sediments proposed by Bojakowska and Sokołowska [1998] the majority of samples belongs to IInd purity class and occasionally same samples to IIIrd purity class.

Differenzierung und Chemismus der Ablagerungen kleiner Wasserreservoiren in einer jungglazialen Landschaft

Zusammenfassung

Das Ziel der Habilitationsschrift war ein Nachweis der Söllendifferenzierung in der Abhängigkeit von ihrer Genese und Ablagerungsmaterialqualität sowie eine Bestimmung der Menge von den angesammelten Elementen (ausgewählter Schwermetalle und Makrobestandteile) und derer Einfluss auf natürliche Umweltqualität. Insgesamt wurden 67 kleine Wasserreservoire (55 Ackersölle und 12 Waldsölle) untersucht. Die Proben wurden einmalig in der Winterzeit unter der Ausnutzung von der Eisdecke auf den Sölleoberflächen genommen. Die Proben von den Mineralablagerungen wurden mit einem Riefeprobegerät der Firma Ejkelkamp und von den Torfablagerungen mit einer Instorfsonde genommen. Die Bohrungen wurden im zentralen Sölleteil,begründet durch ihre maximalen Tiefen und Sedimentation von feinsten Ablagerungen angefertigt. Es wurde angenommen, dass einzelne extreme Erosionserscheinungen im Einzugsgebiet, die einmalige Lieferung vom grobkörnigen Mineralmaterial verursachen, nehmen an solchen stellen den geringsten Einfluss auf den Chemismus der Ablagerungen. Die Objekte wurden von der Ablagerungsoberfläche bis zu maximaler Tiefe von 600 cm abhängig von der Anzahl der organischen oder mineralen Schichten durchgebohrt. Insgesamt wurden 514 Proben der Grundablagerungen genommen. In den Untersuchungsproben wurde anhand der in der Bodenkunde üblichen Methoden [Lityński u. Mitarb, 1976; Ostrowska u. Mitarb, 1991; Sobczyński u. Mitarb, 1996]: die Kornzusammensetzung der Ablagerungen mit der Methode von Casagrande und einer Modifikation von Prószyński (in Mineralproben), elektrometrisch pH im Wasser und im 1M KCl, Kohle- und Stickstoffgehalt sowie Schwefelgesamtgehalt unter Anwendung von der CHNS-O Elementaranalysator der Firma Costech, Gehalt an organischer Materie als Glühverluste bei der Temperatur von 550°C [Januszkiewicz 1978], Quecksilbergesamtgehalt in den Festproben nach der Zersetzung in der Temperatur von 700°C mit der Absorptionsspektrophotometriemethode (ASA) anhand des Apparats AMA 254, Gehalt an Makro- und Mikrobestandteilen in einer Annährung am Gesamtgehalt nach dem Ätzen vom 0,5 g Bodenmaterial in einer Mischung (6 ml) von den konzentrierten Säuren HNO_3+$HClO_4$ (im Verhältnis 5:1 mit einer Zugabe von 1 ml H_2O_2) im Mikrowelleofen der Firma Milestone.

Eigene Untersuchungen von den 67 Acker- und Waldsöllen haben eine Differenzierung ihrer Innenstruktur hinsichtlich der Art und Mächtigkeit der Ablagerungen in der Schicht bis zu einem Meter von der Oberfläche (organische, mineralische und gemischte) sowie der Mächtigkeit der Ablagerungen auf den Moorstandorten gezeigt. Die Berücksichtigung der o.g. Parameter ermöglichte die Aussonderung der folgenden Sölleklassen und -unterklassen: a) schwach ausgebildete sekundäre Sölle, b) richtige sekundäre Sölle, c) primäre mineralisch-organische Sölle, d) primäre organische tief verschlämmte Sölle, e) primäre organische flach verschlämmte Sölle, f) primäre organische Sölle ohne Anschwemmungsschicht. Die Untersu-

chungsergebnisse haben auch bewiesen, dass sie in den Mikroeinzugsgebieten eine Funktion von Sedimentationsbecken haben, in denen das Material von der Einzugsfläche sedimentiert. Der Ablagerungscharakter (Kornzusammensetzung, die Vermischung der organischen und mineralischen Schichten) und ihre Lage in der Söllestratigraphie erfüllen außerdem die Funktionen der biogeochemischen Barriere, die für die Einhaltung der Biodiversität und Reinhaltigkeit der Naturumwelt außerordentlich wesentlich ist. Die Analyse der Elementsgehalte in absonderten Ablagerungsschichten hat eine deutliche Anreicherung an Mikroelementen und Schwermetallen (im Mittel 10-fach und sogar 20-fach) von den ersten Schichtserien (W1 und W2) im Verhältnis zu ihren Gehalten in den tiefsten Schichten, die als Niveau vom geochemischen Grund angenommen wurden, nachgewiesen. Die Anreicherung der jüngsten Schichten deutet auf anthropogene Herkunft von den Mikroelementen und Schwermetallen hin. Die Kumulation von den Mikroelementen und Schwermetallen in den Ablagerungen beeinflussen folgende Faktoren: Bewirtschaftungsweise vom Einzugsgebiet, Wasserspiegelfläche und Reaktion der sedimentierten Ablagerungen. Der größte anthropogene Faktor, der den Chemismus von den Ablagerungen beeinflusst, ist die Nähe der Dorfbebauung. Der Schwermetallengehalt in den Grundablagerungen lässt sie als unverunreinigte, laut den Kriterien einer Verordnung vom Umweltminister [2002a] zur Verunreinigungseinschätzung des Baggerguts bei der Vertiefung von den Wasserbecken, Teichen und natürlichen Wasserläufen, bezeichnen. Bei der Berücksichtigung von Grenzzahlen nach Kabata-Pendias u. Mitarb, [1995] weisen sie auf natürliche oder erhöhte Gehalte und nur einige auf schwache Verunreinigung hin. Nach einer geochemischen Einschätzung der Wasserablagerungen, die durch Bojakowska und Sokołowska vorgeschlagen wurde [1998], entsprechen sie im überwiegenden Teil der II. Reinigungsklasse (sporadisch der III. Klasse).