

Anna Czaplicka, Zbigniew Ślusarczyk, Ewa Szarek-Gwiazda, Sonia Bazan

Rozkład przestrzenny związków żelaza i manganu w osadach dennych Jeziora Goczałkowickiego

Metale śladowe, w tym żelazo i mangan, dostają się w różnej postaci do środowiska wodnego zarówno w wyniku procesów naturalnych, jak i antropogenicznych, przy czym osady dennie zawierają wielokrotnie więcej związków tych metali niż wody powierzchniowe. Analiza składu chemicznego osadów dennych dostarcza cennych informacji o ogólnym stanie środowiska, nie tylko wodnego [1–4]. Należy podkreślić, że żelazo i mangan należą do pierwiastków biofilnych, niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, jednak w nadmiarze są szkodliwe [5], a występując w środowisku wodnym w formie tlenków i wodorotlenków sprzyjają adsorpcji innych metali śladowych [6].

Jezioro Goczałkowickie, będące zbiornikiem zaporowym powstałym przez spiętrzenie wód Wisły w Goczałkowicach-Zdroju (województwo śląskie), zostało oddane do użytku w 1956 r. Jego pojemność wynosi 168 mln m³, a średni czas wymiany wody określa się na 238 d [7]. Poza funkcją retencyjną i wyrównywaniem przepływów poniżej zapory, zbiornik ten zaopatruje w wodę przeznaczoną do spożycia oraz wodę przemysłową wiele miejscowości na obszarze Górnego Śląska. Na jego terenie prowadzona jest także gospodarka rybacka. W 2004 r., wraz z okolicznymi stawami, Jezioro Goczałkowickie – ze względu na występowanie siedlisk wielu cennych gatunków ptaków – zostało włączone do Europejskiej Sieci Ekologicznej Natura 2000. Jego ekosystem jest więc szczególnie wrażliwy na zanieczyszczenia.

W latach 1986–1989 na terenie Jeziora Goczałkowickiego przeprowadzono kompleksowe badania określające zawartość związków manganu zarówno w wodach, jak i osadach dennych, przy czym analizy wykonano na podstawie próbek pobranych jedynie w siedmiu punktach pomiarowych [8]. W latach 2007 i 2008 przeprowadzono natomiast analizę zawartości związków żelaza i manganu w osadach dennych pobranych z cieków dopływających do tego zbiornika zaporowego [9].

Celem niniejszej pracy była analiza osadów dennych zgromadzonych w Jeziorze Goczałkowickim pod względem zawartości związków żelaza i manganu oraz ich przestrzennego rozkładu w obrębie czaszy zbiornika. Przeprowadzono także statystyczną analizę zależności pomiędzy

zawartością żelaza i manganu a zawartością związków organicznych, poszczególnych frakcji granulometrycznych oraz zawartością innych metali śladowych (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn). Otrzymane wyniki porównano z wartościami tła geochemicznego, a także obliczono wartość wskaźnika geoakumulacji (I_{geo}) [10] oraz wskaźnika zanieczyszczenia (CF) [11]. Do określenia potencjalnie niekorzystnego wpływu związków żelaza i manganu zawartych w osadach na organizmy bentosowe użyto dwie wartości progowe – LEL (lowest effect level) oraz SEL (severe effect level) [12].

Materiały i metody

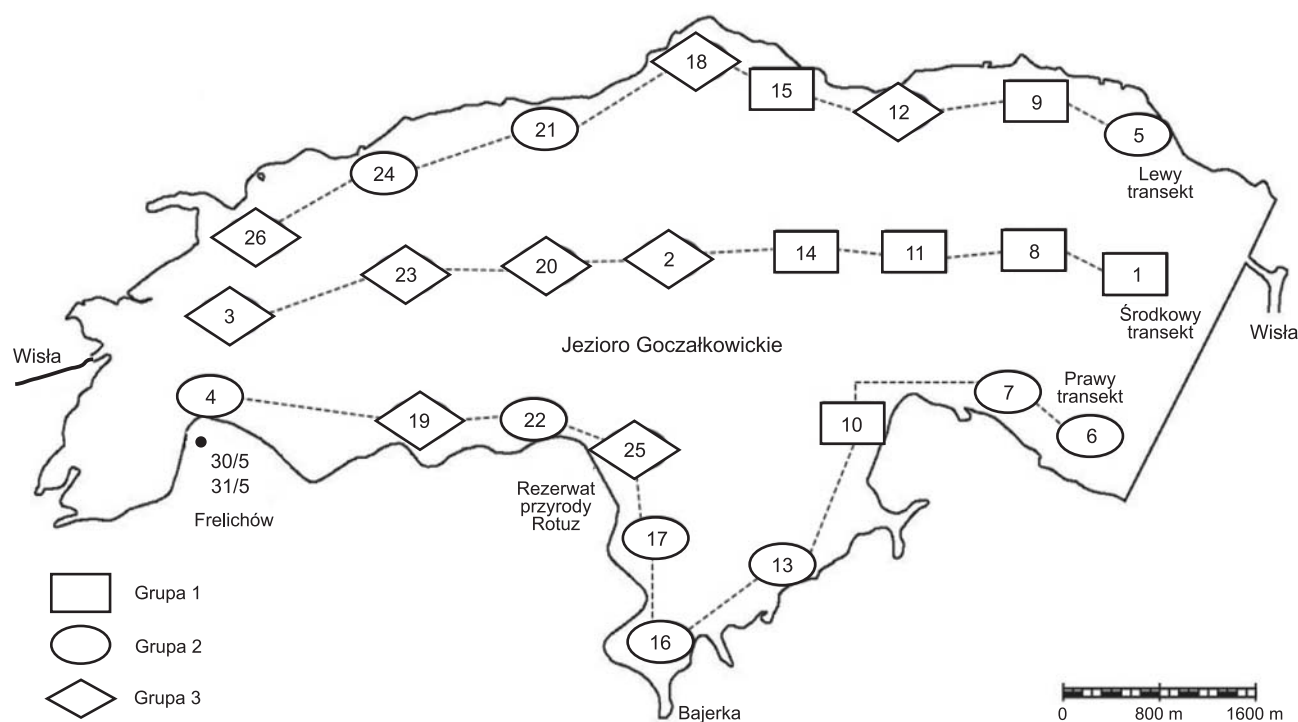
Próbki osadów dennych pobrano w sierpniu 2010 r. wzdłuż trzech transektów (lewy, środkowy i prawy) w 26 punktach pomiarowych w obrębie czaszy Jeziora Goczałkowickiego (rys. 1). Dodatkowo pobrano dwie próbki osadów dennych na dopływie do przepompowni w miejscowości Frelichów, zlokalizowanej na południowym brzegu tego zbiornika zaporowego. Wszystkie próbki zostały pobrane z powierzchniowej warstwy osadów czerpakiem typu Ekman (miąższość pobranej serii próbek wynosiła 5 cm).

Próbki osadów, przed analizą na zawartość metali śladowych (Fe, Mn, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn), zostały wysuszone w temperaturze 105°C, rozdrobnione i przesiane przez sito o średnicy oczek 0,2 mm. Zawartość metali oznaczono w każdej próbce (w dwóch powtórzeniach) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) w Instytucie Ochrony Przyrody Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, z zastosowaniem spektrofotometru absorpcji atomowej Varian Spektra AA-20 z atomizacją zachodzącą w płomieniu acetylenowo-powietrznym. Granica wykrywalności tej metody w przypadku żelaza wynosiła 0,006 gFe/m³, a manganu – 0,002 gMn/m³. Analiza została poprzedzona mineralizacją próbek w mineralizatorze mikrofalowym Digestion System 12 firmy TECATOR (z zastosowaniem 10 cm³ 65% HNO₃).

Aby określić skład granulometryczny próbki osadu i zawartość w niej substancji organicznych przesiano ją przez sito o średnicy oczka 1,0 mm. Następnie cząstki mniejsze od 1,0 mm poddano analizie areometrycznej Bouyoucosa-Casagrande w modyfikacji Prószyńskiego [13], dzięki czemu otrzymano zawartość trzech następujących frakcji – piaskowej (o średnicy ziaren 1,0÷0,063 mm), pylastej (0,063÷0,002 mm) i ilastej (<0,002 mm). Zawartość związków organicznych oznaczono metodą wagową. Próbki osadów wyżarzano w piecu muflowym w temperaturze

Dr inż. A. Czaplicka, dr Z. Ślusarczyk, mgr inż. S. Bazan: Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Wodociągów, Kanalizacji i Monitoringu Środowiska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków anna.czaplicka@pk.edu.pl

Dr hab. E. Szarek-Gwiazda: Polska Akademia Nauk, Instytut Ochrony Przyrody, Zakład Biologii Wód, al. Adama Mickiewicza 33, 31-120 Kraków



Rys. 1. Rozmieszczenie punktów pomiarowych w obrębie Jeziora Goczałkowickiego (podział punktów na klastry otrzymane w wyniku analizy skupień)

Fig. 1. Distribution of measuring points within the Goczałkowice dam reservoir basin (divided into clusters obtained by cluster analysis)

550°C aż do uzyskania ich stałej masy. Oznaczenie składu granulometrycznego i zawartości związków organicznych, a także analizę statystyczną uzyskanych wyników, przeprowadzono na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Krakowskiej.

W celu oceny stopnia zanieczyszczenia osadów dennych metalami śladowymi obliczono wartość wskaźnika geoakumulacji (I_{geo}) na podstawie wzoru [10]:

$$I_{geo} = \log_2(C_e/1,5[BG]) \quad (1)$$

w którym:

C_e – zawartość analizowanego pierwiastka w próbce, mg/g
 BG – tło geochemiczne analizowanego pierwiastka, mg/g (przyjęto wartości 0,5 mgMn/g oraz 20 mgFe/g [14])

Jako drugi element oceny akumulacji metali śladowych w osadach dennych wykorzystano wskaźnik zanieczyszczenia (CF – contamination factor) obliczony ze wzoru [11]:

$$CF = C_i/C_n \quad (2)$$

w którym:

C_i – średnia zawartość pierwiastka w próbce, mg/g
 C_n – zawartość pierwiastka w czasie przedprzemysłowym (w tym wypadku tło geochemiczne), mg/g

Wartość CF mniejsza od 1 sugeruje niewielkie zanieczyszczenie, natomiast wartość większa od 6 oznacza bardzo silne zanieczyszczenie.

Do oceny toksyczności analizowanych osadów w stosunku do organizmów bentosowych posłużono się kryterium ekotoksykologicznym z wykorzystaniem wartości progowych LEL oraz SEL. Poniżej poziomu LEL nie obserwuje się toksycznego wpływu osadu na organizmy bentosowe, natomiast po przekroczeniu poziomu SEL wpływ ten jest widoczny i osad uznawany jest za zanieczyszczony. W przypadku żelaza przyjęto wartość LEL równą 20 mgFe/g, a wartość SEL – 40 mgFe/g, a w przypadku manganu odpowiednio 0,46 mgMn/g oraz 1,1 mgMn/g [12].

W analizie statystycznej wyników wykorzystano testy istotności i współczynnik korelacji oraz zastosowano analizę skupień do identyfikacji grup podobnych. Do weryfikacji hipotez o równości wielu średnich zastosowano nieparametryczny test Kruskala-Wallisa, natomiast w przypadku dwóch średnich posłużono się testem Manna-Whitneya [15]. W obliczeniach współczynników korelacji wykorzystano wzór na współczynnik korelacji rang Spearmana [15]. Wybór nieparametrycznej wersji został podyktowany tym, że w przypadku niektórych obliczanych parametrów ich rozkład okazał się daleki od rozkładu normalnego. Do klasyfikacji danych użyto hierarchiczną analizę skupień [16]. Odległość pomiędzy dwoma punktami była określana za pomocą miary euklidesowej. Każdy punkt scharakteryzowany został przez dwie współrzędne – unormowaną zawartość żelaza oraz unormowaną zawartość manganu w próbce osadu dennego w danym punkcie pomiarowym. Jako kryterium łączenia skupień w skupienia większe przy budowie dendrogramu użyto średniej odległości między skupieniami.

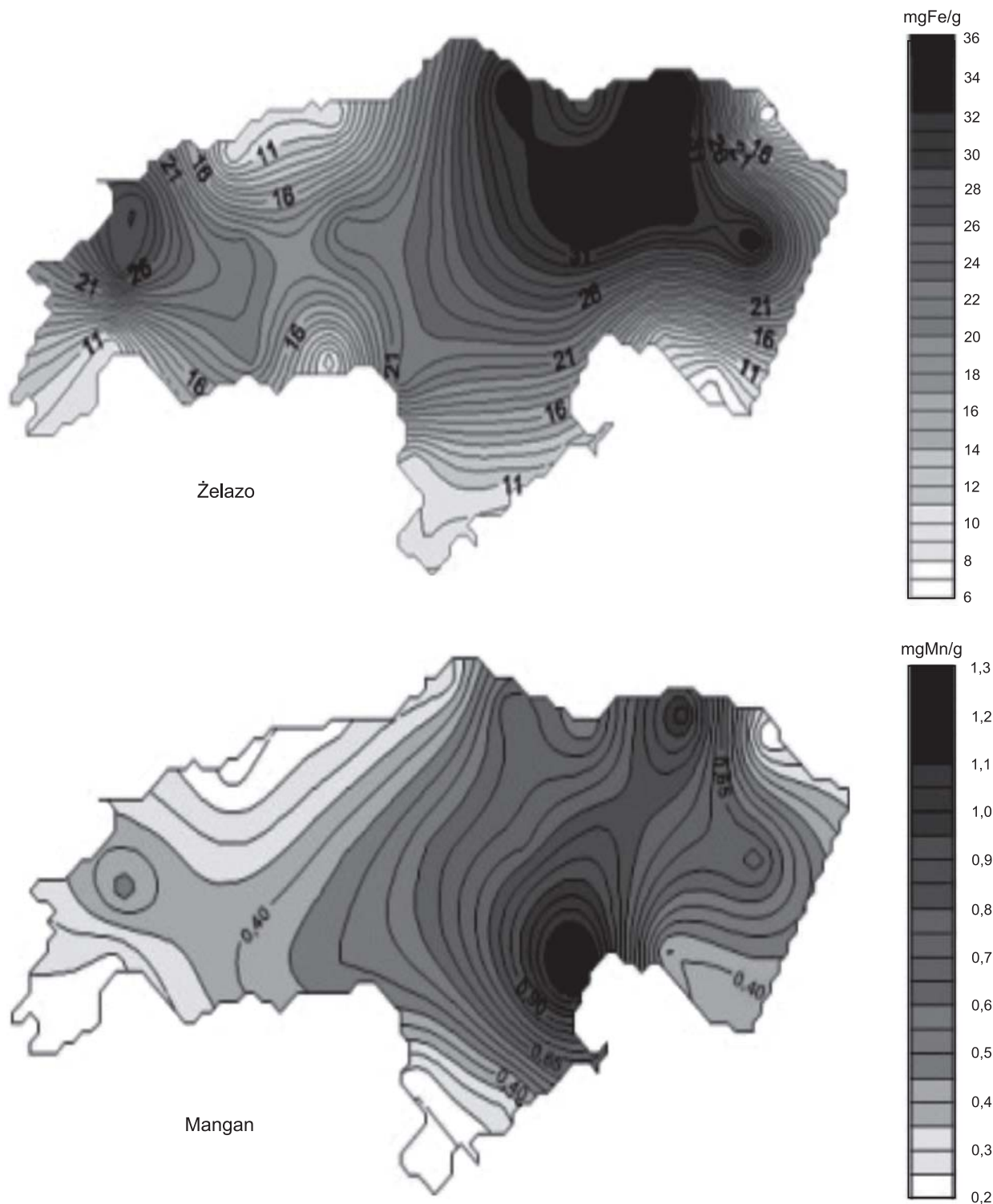
Wyniki badań

Na obszarze czaszy Jeziora Goczałkowickiego zawartość związków manganu w osadach dennych wahała się w zakresie 0,176÷1,327 mgMn/g, osiągając wartość średnią równą 0,493 mgMn/g. Analiza zawartości tego pierwiastka w osadach dennych pozwala wyodrębnić dwa lokalne maksima – w południowo-wschodniej części zbiornika (1,327 mgMn/g) oraz w jego północno-wschodniej części (1,048 mgMn/g), przy czym zdecydowanie większe ilości związków manganu stwierdzono w głębszych partiach przyzaporowej części zbiornika. Na pozostałym obszarze zbiornika jego największe ilości odnotowano w pobliżu ujścia Wisły (0,481 mgMn/g) oraz rezerwatu przyrody Rotuz (0,473 mgMn/g). Z kolei najmniejszą zawartość manganu

w osadach stwierdzono w jednym z punktów pomiarowych zlokalizowanych w zatoce Bajerki ($0,176 \text{ mgMn/g}$) oraz w północnej części zbiornika ($0,183 \text{ mgMn/g}$). Jednocześnie zawartość manganu w osadach pobranych w dopływie do przepompowni w miejscowości Frelichów sięgała do $1,84 \text{ mgMn/g}$.

Zawartość związków żelaza w osadach wahała się w granicach $6,65\text{--}36,03 \text{ mgFe/g}$, przy czym wartość średnia wynosiła $20,71 \text{ mgFe/g}$. Rozkład ilości żelaza tylko częściowo odpowiadał rozkładowi manganu. W tym przypadku również wyróżniono dwa lokalne maksima – jedno

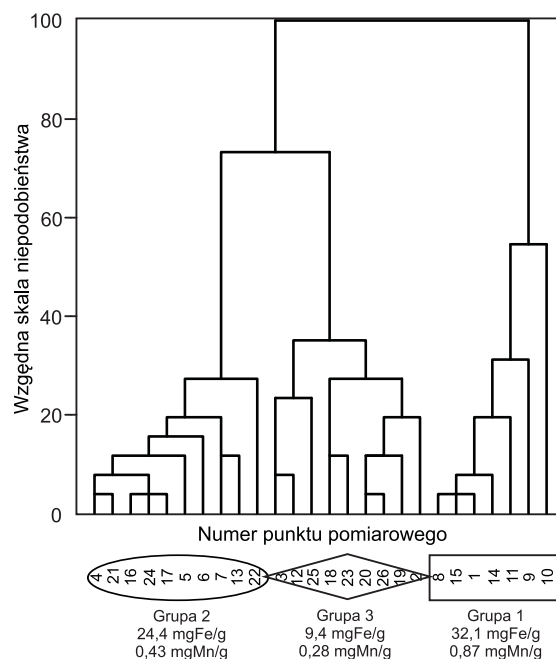
w północno-wschodniej części zbiornika ($36,03 \text{ mgFe/g}$), tak jak w przypadku manganu, natomiast drugie w pobliżu dopływu Wisły do zbiornika ($29,01 \text{ mgFe/g}$). Większe ilości tego pierwiastka zaobserwowano również we wszystkich punktach zlokalizowanych w głównej osi zbiornika, a także w pobliżu przepompowni w miejscowości Zarzecze oraz rezerwatu przyrody Rotuz. Zawartość związków żelaza w osadach pobranych w dopływie do przepompowni w miejscowości Frelichów sięgała do $273,7 \text{ mgFe/g}$. Wszystkie wyniki przedstawiono na mapach przestrzennego rozkładu żelaza i manganu w osadach dennych (rys. 2).



Rys. 2. Rozkład przestrzenny związków żelaza i manganu w osadach dennych Jeziora Goczałkowickiego (Surfer)
Fig. 2. Spatial distribution of iron and manganese compounds in bottom sediments of the Goczałkowice dam reservoir (Surfer)

Ocenę jednowymiarowego rozkładu przestrzennego zawartości żelaza i manganu w osadach dennych Jeziora Goczałkowickiego uzupełniono o rozkład zmiennej otrzymanej na podstawie zmodyfikowanych rozkładów jednowymiarowych. W celu uniknięcia w analizie dwuwymiarowej wyraźnej dominacji zawartości żelaza nad zawartością manganu, obie wielkości przeskalowano do przedziału [0, 1]. W wyniku zastosowania hierarchicznej analizy skupień na otrzymanym dendrogramie (rys. 3) wyodrębniono trzy grupy punktów pomiarowych podobnych do siebie, a różniących się od punktów pomiarowych z innych grup ze względu na sposób zdefiniowania zmiennej dwuwymiarowej (podział na te grupy został zilustrowany także na rysunku 1). Grupa 1 charakteryzowała się największą średnią zawartością związków żelaza i manganu (32,1 mgFe/g oraz 0,87 mgMn/g), grupa 2 skupiała punkty pomiarowe o najmniejszej średniej (9,37 mgFe/g i 0,28 mgMn/g), zaś grupa 3 zawierała punkty o pośrednich zawartościach związków żelaza i manganu (średnia w grupie wynosiła odpowiednio 24,4 mgFe/g i 0,43 mgMn/g – tab. 1). Podział na grupy miał znaczenie także w odniesieniu do granulometrii osadów. Udział w kolejnych grupach (1, 2 i 3) frakcji ilastej wynosił odpowiednio – 17,14%, 4,70% i 10,89%, pylastej – 57,29%, 27,70% i 48,22%, a uzupełniający udział frakcji piaskowej – 25,57%, 67,60% i 40,89%. Wyniki testu Kruskala-Wallisa pozwoliły stwierdzić, że różnicowanie granulometryczne osadów w poszczególnych grupach było istotne. Test Manna-Whitneya wykonany z uwzględnieniem wszystkich par grup pokazał, że różnicowanie to było istotne w przypadku wszystkich grup frakcji ilastej i piaskowej oraz grup 1 i 2 oraz 2 i 3 w przypadku frakcji pylastej. Podobne różnicowanie między grupami wykazano także w przypadku zawartości związków organicznych (tab. 1). Powstałe grupy różniły się także średnią głębokością punktów pomiarowych. Grupa 1 charakteryzowała się punktami pomiarowymi o największej głębokości (średnio 6,43 m) i różniła się od grup 2 i 3 o średniej głębokości odpowiednio 2,64 m i 3,72 m (tab. 1).

Przeanalizowano także korelacje (współczynnik korelacji Spearmana) między zawartością związków żelaza i manganu, związków organicznych, frakcji granulometrycznych oraz głębokością punktów pomiarowych (tab. 2), a także obliczono wartości współczynnika korelacji pomiędzy zawartością żelaza i manganu a innymi metalami



Rys. 3. Dendrogram podobieństw unormowanych zawartości związków żelaza i manganu w osadach dennych Jeziora Goczałkowickiego na podstawie hierarchicznej analizy skupień (średnia zawartość Fe i Mn w grupach)

Fig. 3. Dendrogram of similarities between standardized iron and manganese bottom sediment content for the Goczałkowice dam reservoir based on hierarchical cluster analysis (mean content of Fe and Mn in groups)

(tab. 3). Zawartość związków żelaza w istotny sposób korelowała z ilością wszystkich frakcji granulometrycznych, przy czym najmocniej z ilością frakcji ilastej ($r_s=0,82$). Silną korelację ($r_s=0,74$) stwierdzono także w przypadku zawartości związków organicznych. Współczynnik korelacji zawartości żelaza w osadach z głębokością poboru próbek sięgał $r_s=0,69$. Wartość współczynnika korelacji zawartości żelaza z zawartością innych metali (Cd, Cu, Zn, Ni, Pb) w osadach wynosiła od $r_s=0,87$ (Cd) do $r_s=0,95$ (Ni). Zawartość manganu również w istotny sposób korelowała z ilością poszczególnych frakcji granulometrycznych osadu, przy czym najsilniejsza korelacja z frakcją ilastą wynosiła jedynie $r_s=0,64$, natomiast większą wartość współczynnika korelacji stwierdzono w przypadku zawartości

Tabela 1. Wynik nieparametrycznego testu istotności Kruskala-Wallisa równości średnich w trzech grupach utworzonych w wyniku zastosowania hierarchicznej analizy skupień opartej na dwuwymiarowej zmiennej unormowanych ilości żelaza i manganu w osadach dennych Jeziora Goczałkowickiego – wskazanie grup o różniących się wartościach średnich testem Manna-Whitneya

Table 1. Outcome of a significant Kruskal-Wallis, non-parametric test for significance of equality of means across three groups; groups were formed as a result of hierarchical cluster analysis based on two-dimensional variable of normalized concentrations of Fe and Mn in bottom sediments of the Goczałkowice dam reservoir – differences between the groups in the mean values identified by the Mann-Whitney test

Wskaźnik/Parametr, jednostka	Grupa punktów pomiarowych			Poziom istotności (test Kruskala-Wallisa)	Grupy różne (test Manna-Whitneya)
	1	2	3		
Żelazo ogólne, mgFe/g	32,10	9,40	24,40	0,0000	1≠2≠3
Mangan, mgMn/g	0,87	0,28	0,43	0,0001	1≠2≠3
Frakcja ilasta, %	17,10	4,70	10,90	0,0024	1≠2, 2≠3
Frakcja pylasta, %	57,30	27,4	48,20	0,0272	1≠2, 2≠3
Frakcja piaskowa, %	25,60	67,6	40,90	0,0071	1≠2≠3
Związki organiczne, %	9,17	4,42	6,91	0,0074	1≠2≠3
Głębokość, m	6,43	2,64	3,72	0,0069	1≠2, 1≠3

Tabela 2. Wartości współczynnika korelacji Spearmana charakteryzujące współzależności między zawartością żelaza i manganu w osadach a ich składem granulometrycznym i głębokością punktów pomiarowych oraz zawartością związków organicznych w osadach

Table 2. Values of Spearman's rank correlation coefficient that characterize the interdependence between the sediment content of iron and manganese and their granulometric composition, depth of measuring points and organic matter content

Wskaźnik/Parametr	Żelazo	Mangan
Frakcja ilasta	0,82	0,64
Frakcja pylasta	0,63	0,50
Frakcja piaszkowa	-0,73	-0,59
Związki organiczne	0,74	0,74
Głębokość	0,69	0,57

Tabela 3. Wartości współczynnika korelacji Spearmana charakteryzujące współzależności między zawartością związków żelaza i manganu w osadach a zawartością innych metali śladowych

Table 3. Values of Spearman's rank correlation coefficient that characterize the interdependence between the sediment content of iron and manganese and other trace metals

Wskaźnik	Żelazo	Mangan
Kadm	0,87	0,72
Miedź	0,88	0,75
Nikiel	0,95	0,75
Ołów	0,89	0,84
Cynk	0,92	0,69

substancji organicznych ($r_s=0,74$). Wartość współczynnika korelacji ilości manganu w osadach z głębokością punktów pomiarowych sięgała $r_s=0,57$, zaś z metalami (Cd, Cu, Zn, Ni, Pb) przyjmował on wartości od $r_s=0,69$ (Zn) do $r_s=0,84$ (Pb). Współczynnik korelacji między zawartościami żelaza i manganu w osadach dennych wynosił $r_s=0,75$.

Sprawdzono także za pomocą testu Kruskala-Wallisa czy istnieje zróżnicowanie zawartości związków żelaza lub manganu w przypadku podziału punktów pomiarowych na transekty usytuowane wzdłuż osi głównej zbiornika oraz w pobliżu lewego i prawego brzegu (rys. 1). W przypadku manganu takie zróżnicowanie okazało się nieistotne statystycznie, natomiast w przypadku żelaza wykazano takie zróżnicowanie ($p=0,007$). Test Manna-Whitneya wykazał istotną różnicę w zawartościach żelaza pomiędzy transektem środkowym i prawym. Dodatkowy test Manna-Whitneya dotyczący transektu środkowego (stare koryto Wisły w obrębie zbiornika) i transektów brzegowych (łącznie prawego i lewego) wykazał różną zawartość żelaza w tych częściach zbiornika. Podobne zróżnicowanie ze względu na transekty jak w przypadku żelaza stwierdzono także w odniesieniu do frakcji ilastej osadów.

Jako tło geochemiczne przyjęto zawartość żelaza równą 20 mgFe/g, natomiast manganu – 0,5 mgMn/g [14]. W przypadku manganu przekroczenie wartości przyjętej jako tło geochemiczne zaobserwowano w 9 punktach pomiarowych – w głębszych partiach części przyzaporowej

zbiornika oraz w jego południowo-wschodniej części przy prawym brzegu. Średnia zawartość manganu w osadach dennych nie przekraczała jednak 0,5 mgMn/g. Przekroczenie tła geochemicznego w przypadku żelaza zostało odnotowane w 16 na 26 punktów pomiarowych, przy czym w większości przypadków przekroczenia te były niewielkie. Przekroczenia tła zaobserwowano w pobliżu ujścia Wisły do zbiornika, we wschodniej przyzaporowej części, poza obszarem pływów i strefą spustową oraz w mniejszym stopniu w osi głównej zbiornika i w pobliżu rezerwatu przyrody Rotuz.

Wartości dopuszczalne kryterium ekotoksykologicznego dotyczącego potencjalnej toksyczności w stosunku do organizmów bentosowych zostały przekroczone w przypadku żelaza w odniesieniu do wartości progowej LEL w 16 punktach pomiarowych zlokalizowanych w obrębie zbiornika, zaś SEL w dwóch punktach pomiarowych usytuowanych poza zbiornikiem (dopływy do przepompowni w miejscowości Frelichów). W przypadku manganu przekroczenia dotyczyły 11 punktów pomiarowych w odniesieniu do wartości progowej LEL, a przekroczenie wartości SEL wystąpiło w obrębie zbiornika tylko w punkcie 10 oraz w próbkach pobranych w rejonie przepompowni (Frelichów).

Dyskusja wyników

Związki żelaza i manganu dostają się do wód powierzchniowych zarówno w wyniku procesów naturalnych, jak i na skutek zanieczyszczeń antropogenicznych. W warunkach tlenowych żelazo występuje najczęściej w postaci wodorotlenków, natomiast mangan występuje w formie nierozpuszczalnych tlenków lub rozpuszczalnych siarczanów i węglanów. Może być on także adsorbowany z toni wodnej przez cząstki mineralne, organiczne lub wodorotlenki glinu i żelaza. Związki żelaza i manganu, zasocjowane z zawiesinami, przemieszczane są biernie wraz z przepływem wody, ulegając sedymentacji w sprzyjających warunkach hydrodynamicznych [17].

Zlewnia Jeziora Goczałkowickiego ma powierzchnię około 520 km². Do potencjalnych antropogenicznych zanieczyszczeń środowiska wodnego należą nawozy sztuczne dostające się do wód w wyniku spływów powierzchniowych, ścieki przemysłowe, opady pyłu pochodzącego ze spalania paliw kopalnych (m.in. z Górnosławskiego i Ostrawsko-Karwińskiego Zagłębia Węglowego) czy wody spuszczone ze stawów rybnych. Wśród źródeł naturalnych natomiast można wskazać wietrzenie skał bogatych w związki żelaza i manganu, występowanie w zlewni zbiornika gleb pylastych, terenów bagiennych [18] oraz wód artezyjskich i subartezyjskich [19].

Rozkład przestrzenny związków żelaza i manganu w osadach dennych Jeziora Goczałkowickiego związany jest z dopływem zanieczyszczeń wraz z wodami Wisły, które stanowią około 85% całkowitego dopływu do zbiornika. Zmniejszenie prędkości przepływu wody w zbiorniku powoduje deponowanie części niesionego materiału w jego czaszy. Lokalne zawirowania torów transportu drobnych frakcji w zbiorniku [21] mogą prowadzić do obserwowanego lokalnego maksimum zawartości związków żelaza i manganu w osadach. Mimo że oba pierwiastki współwystępują w środowisku wodnym, ich rozkład przestrzenny w osadach dennych jest nieco odmienny. Zwiększone ilości związków żelaza w osadach zanotowano w głównej osi zbiornika, co pokrywało się z przebiegiem starego koryta

Wisły. Przeprowadzona analiza wykazała, że największe znaczenie w akumulacji związków żelaza w osadach dennych miała zawartość frakcji ilastej, a następnie zawartość substancji organicznych. W przypadku akumulacji związków manganu stwierdzono odwrotną kolejność. Największą zawartość frakcji ilastej w osadach odnotowano w punktach pomiarowych 1, 8, 9, 11 i 15, zlokalizowanych we wschodniej części zbiornika, gdzie zaobserwowano podwyższoną zawartość substancji organicznych. Ponadto zwiększoną zawartością substancji organicznych charakteryzowały się osady pobrane w strefie akumulacji zawieszin dostarczanych przez Wisłę (punkty 3 i 26) oraz w punktach pomiarowych zlokalizowanych na południowym brzegu zbiornika pomiędzy przepompownią w miejscowości Zarzecze oraz rezerwatem przyrody Rotuz (punkty 22 i 25). Rezerwat ten, znajdujący się na południu Jeziora Goczałkowickiego, został utworzony w celu ochrony roślinności torfowiska przejściowego z fragmentami torfowisk niskich i wysokich. Tego typu środowiska redukcyjne charakteryzują się bardzo wysoką zawartością związków żelaza i manganu w środowisku wodnym, czego wynikiem była zdecydowanie większa zawartość tych pierwiastków również w osadzie dennym pobranym w punkcie pomiarowym 25. Najwyższą zawartość manganu w osadach zaobserwowano we wschodniej części zbiornika, przy jego prawym brzegu, gdzie jego głębokość nie przekracza 2 m, niewielka była też zawartość substancji organicznych oraz frakcji ilastej i pylastej. Zjawisko to może tłumaczyć model hydrodynamiczny zbiornika [21] pokazujący, że przez ten rejon przepływają wody pochodzące zarówno z rezerwatu przyrody Rotuz jak i z Bajerki (która przepływa przez tereny podmokłe), a także wody glównego nurtu.

W środowisku wodnym współwystępują związki żelaza i manganu, przy czym mangan łatwiej niż żelazo migruje między osadami i wodą w zmiennych warunkach natlenienia i pH [22, 23], co może powodować, że rozkłady przestrzenne tych metali w czaszy Jeziora Goczałkowickiego nie pokrywają się całkowicie (rys. 2). Wartość współczynnika korelacji Spearmana między zawartością żelaza i manganu w osadach dennych wynosiła $r_s=0,75$. Zatem oprócz różnego powinowactwa żelaza i manganu z substancjami organicznymi i frakcją ilastą można rozważać także inne potencjalne przyczyny zróżnicowania siły współzależności pomiędzy tymi metalami, przy czym jedną z takich przyczyn może być głębokość zbiornika zaporowego. Jezioro Goczałkowickie jest płytkie, na przeważającym obszarze jego głębokość nie przekracza 2 m, lecz istnieje także mniejszy obszar w północno-wschodniej i centralnej przyzaporowej części zbiornika, gdzie głębokość przekracza 6 m. Oba te obszary charakteryzują się zróżnicowaną temperaturą wody przy dnie, co wpływa na zmienność warunków tlenowych, a w konsekwencji na lokalne zmiany ilości manganu zawartego w wodach przydennych i osadach dennych. Inne współzależności zaobserwowano w przypadku Jeziora Czorszyńskiego, które jest zdecydowanie głębsze, temperatura przy dnie w większości punktów pomiarowych jest wyrównana, występują podobne warunki tlenowe i w związku z tym mniejsze zróżnicowanie zawartości manganu (współczynnik korelacji między ilością żelaza i manganu w osadach tego zbiornika wynosił $r_s=0,94$) [24].

Bardzo wysokie wartości, kilkakrotnie przewyższające wartość tła geochemicznego, odnotowano w próbkach osadów pochodzących z przepompowni w miejscowości Frelichów. Do Jeziora Goczałkowickiego odprowadzane są

wody z terenów depresyjnych przez cztery przepompownie. Choć wody te bogate są w związki żelaza i manganu, ich ładunek jest niewielki, w porównaniu do ładunku zanieczyszczeń wnoszonego do zbiornika zaporowego przez Wisłę (dopływ wód depresyjnych do zbiornika wynosi około $1 \text{ mln m}^3/\text{a}$, czyli około 0,5% całkowitego dopływu [25]). Nieco większa zawartość związków żelaza w osadach obserwowana była jedynie w pobliżu przepompowni w miejscowości Zarzecze.

Zawartość żelaza wykazywała bardzo wysoką korelację z zawartością takich metali śladowych, jak kadm, miedź, nikiel, ołów oraz cynk, co może wskazywać na ich wspólne lub podobne pochodzenie geochemiczne lub antropogeniczne, podobny stopień wiązania tych metali przez drobne frakcje osadów i związki organiczne. Ruchliwość związków manganu może być natomiast przyczyną mniejszych wartości współczynników korelacji zawartości tego metalu z innymi (Cd, Cu, Ni, Pb i Zn). Inaczej niż w przypadku analizowanego w niniejszej pracy płytkiego, polimiktycznego Jeziora Goczałkowickiego, w pracy [4] wykazano mocniejszą korelację między zawartością manganu i ołowiu niż zawartością żelaza i ołowiu w zdecydowanie głębszych i dimiktycznych Jeziorach Dobczyckim i Czorszyńskim.

W latach 1986–1989 (od kwietnia do października) regularnie pobierano próbki osadów dennych w siedmiu punktach pomiarowych na obszarze Jeziora Goczałkowickiego w celu określenia zawartości związków manganu [8]. W czasie trwania czteroletnich badań średnia zawartość manganu w powierzchniowej warstwie osadów dennych, w zależności od punktu pomiarowego, wahała się w zakresie od 0,15 mgMn/g do 0,88 mgMn/g. Obecnie zawartość związków manganu w osadach dennych jest na podobnym poziomie.

Stwierdzone ilości związków żelaza i manganu w osadach dennych porównano z wynikami podobnych badań przeprowadzonych na terenie innych zbiorników zaporowych [4, 20, 24] (tab. 4). Otrzymane rezultaty pokazały, że zawartość żelaza w osadach z Jeziora Goczałkowickiego kształtowała się podobnie jak w przypadku zbiorników wodnych w Polsce południowej. Jedynie maksymalne ilości związków żelaza w osadach z Jeziora Rybnickiego, będącego pod wpływem silnej antropopresji, były większe. Zawartość manganu w osadach dennych Jeziora Goczałkowickiego była natomiast mniejsza niż w pozostałych zbiornikach zaporowych. Porównując wyniki dwóch metod określenia stopnia zanieczyszczenia osadów dennych uzyskano zbliżone rezultaty. W przypadku

Tabela 4. Zestawienie zakresów zawartości żelaza i manganu w osadach dennych wybranych zbiorników zaporowych
Table 4. Juxtaposition of iron and manganese content ranges in bottom sediments of selected dam reservoirs

Jezioro/Rzeka	Żelazo, mgFe/g		Mangan, mgMn/g	
	min.	maks.	min.	maks.
Goczałkowickie/Wisła	6,65	36,03	0,18	1,33
Czorszyńskie/Dunajec [24]	8,12	34,06	0,25	7,27
Dobczyckie/Raba [4]	6,70	33,50	0,30	3,30
Rybnickie/Ruda [20]	3,30	48,80	0,17	2,80

wskaźnika geoakumulacji (I_{geo}) oraz klasyfikacji Müllera [10] określono osady z Jeziora Goczałkowickiego jako niezanieczyszczone lub zanieczyszczone w niewielkim stopniu (klasa 0 i 1) zarówno w przypadku związków żelaza, jak i manganu. Podobny rezultat uzyskano w ocenie stopnia zanieczyszczenia osadów za pomocą wskaźnika zanieczyszczenia (CF) [11] – w przypadku manganu wskazuje on na niewielkie zanieczyszczenie osadów, natomiast w przypadku żelaza na średni stopień ich zanieczyszczenia.

Żelazo i mangan są pierwiastkami, które w zależności od formy występowania i ilości mogą być niezbędne do życia lub wykazywać działanie toksyczne [5]. W przepompowni w miejscowości Frelichów oraz w części punktów pomiarowych w obrębie czaszy Jeziora Goczałkowickiego wyniki kryterium ekotoksykologicznego LEL/SEL [12] wykazały potencjalnie szkodliwy wpływ żelaza i manganu zawartego w osadach dennych zbiornika na organizmy bentosowe, a w konsekwencji na ryby, które się nimi żywią.

Wnioski

♦ Przeprowadzone badania składu osadów dennych w Jeziorze Goczałkowickim wykazały, że ilości związków żelaza i manganu, oznaczone w osadach zdeponowanych w tym zbiorniku zaporowym, tylko w niewielkim stopniu przekraczały poziom ich tła geochemicznego.

♦ Uzyskane rozkłady przestrzenne zawartości żelaza i manganu w osadach dennych w czaszy zbiornika nie pokrywały się. Największe średnie ilości związków żelaza zlokalizowano w osadach wzdłuż głównej osi zbiornika zaporowego, w przybliżeniu pokrywającej się ze starym korytem Wisły, natomiast ilości manganu w poszczególnych transektach zbiornika nie różniły się w sposób istotny statystycznie.

♦ Stwierdzono silne współzależności między zawartością żelaza i manganu w osadach dennych a obecnością frakcji ilastej, substancji organicznych oraz innych metali śladowych (Cd, Ni, Cu, Pb, Zn). Jednocześnie współzależności między zawartością związków manganu a głębokością zbiornika oraz ilością frakcji ilastej i pylastej, a także innych metali śladowych były słabsze niż te same współzależności w przypadku związków żelaza.

Badania zostały częściowo sfinansowane przez Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony Środowiska Politechniki Krakowskiej (badania statutowe Ś-3/286/BW/2010) oraz częściowo z działalności statutowej Instytutu Ochrony Przyrody Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

LITERATURA

1. K. GWOŹDZIŃSKI, J. MAZUR, A. PIENIAŻEK: Concentrations of metals in water of unmonitored lakes near a landscape park. *Polish Journal of Environmental Studies* 2014, Vol. 23, No. 4, pp. 1317–1321.
2. S. RYBORZ-MASŁOWSKA, K. MORACZEWSKA-MAJKUT, J. KRAJEWSKA: Metale ciężkie w wodzie i osadach dennych zbiornika w Kozłowej Górze na Górnym Śląsku. *Archiwum Ochrony Środowiska* 2000, vol. 26, nr 4, ss. 127–140.
3. M. WOJTKOWSKA: Content of selected heavy metals in water and riverbed sediments of the Utrata River. *Environment Protection Engineering* 2011, Vol. 37, No. 3, pp. 55–62.
4. E. SZAREK-GWIAZDA: Czynniki kształtujące stężenia metali ciężkich w rzece Rabe i niektórych karpackich zbiornikach zaporowych. *Studia Naturae* 2013, t. 60.
5. G. FORMICKI: Metale ciężkie w środowisku wodnym, właściwości toksyczne, biologiczne, dostępność i kumulacja w tkankach zwierząt. Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Pedagogicznego, Kraków 2010.
6. J. KWAPULIŃSKI, D. WIECHUŁA, K. LOSKA: Migracja miedzi w zbiorniku Goczałkowice. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* 2001, vol. 35, nr 3, ss. 107–109.
7. A. CZAPLICKA-KOTAS: Zastosowanie hodowli synchronicznej *Chlorella vulgaris* w kontroli jakości wód. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2004, vol. 23.
8. J. KWAPULIŃSKI, E. SZILMAN, D. WIECHUŁA, A. DERYŁO: The occurrence of manganese in the Goczałkowice dam reservoir (southern Poland). *Acta Hydrobiologica* 1992, Vol. 34, No. 1/2, pp. 55–63.
9. E. SZALIŃSKA, A. KOPERCZAK, A. CZAPLICKA-KOTAS: Badania zawartości metali ciężkich w osadach dennych dopływów Jeziora Goczałkowickiego (Heavy metals in the bottom sediments of Lake Goczałkowice tributaries). *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 21–25.
10. G. MÜLLER: Die Schwermetallbelastung der Sedimenten des Neckars und Seiner Nebenflüsse. *Chemiker-Zeitung* 1981, Vol. 6, pp. 157–164.
11. L. HÅKANSON: An ecological risk index for aquatic pollution control – a sedimentological approach. *Water Research* 1980, Vol. 14, pp. 975–1101.
12. D. PERSAUD, R. JAAGUMAGI, A. HAYTON: Guidelines for the Protection and Management of Aquatic Sediment Quality in Ontario. Ontario Ministry of the Environment, Toronto 1992.
13. T. LITYŃSKI, H. JURKOWSKA, E. GORLACH: Analiza chemiczno-rolnicza: Przewodnik metodyczny do analizy gleb i nawozów. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1976.
14. J. LIS, A. PASIECZNA: Atlas Geochemiczny Polski w skali 1:2500000. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 1995.
15. A. STANISZ: Przystępny kurs statystyki w oparciu o program STATISTICA PL na przykładach z medycyny. Statsoft Polska Spółka z o.o., Kraków 1998.
16. E. GATNAR: Klasyfikacja danych za pomocą pakietu statystycznego SPSS for Windows. Wydawnictwo PLJ, Warszawa 1995.
17. P. GIERŚZEWSKI: Koncentracja metali ciężkich w osadach Zbiornika Włocławskiego jako wskaźnik hydrodynamicznych warunków depozycji. *Landform Analysis* 2008, vol. 9, ss. 79–82.
18. K. PASTERNAK: Geological and pedological characteristics of the upper basin Vistula River. *Acta Hydrobiologica* 1962, Vol. 3–4, No. 4, pp. 277–299.
19. Dane archiwalne. Otwory nr 73–75, protokoły nr 77, 80, 87. Przedsiębiorstwo Wiertnicze K. Zieliński i S-ka, Bochnia (prace niepublikowane).
20. K. LOSKA, D. WIECHUŁA, J. PELCZAR, J. KWAPULIŃSKI: Occurrence of heavy metals in the waters of a heated reservoir (the Rybnik Reservoir, southern Poland). *Acta Hydrobiologica* 1994, Vol. 36, pp. 267–279.
21. P.S. HACHAJ, L. LEWICKI, E. NACHLIK, T. SIUTA: Efektywność modeli hydrodynamicznych w ocenie dynamiki zbiornika zaporowego. *Gospodarka Wodna* 2014, nr 8, ss. 286–288.
22. D. CHAPMAN [Ed.]: Water Quality Assessments. E&FN Spon, London 1998.
23. R.G. WETZEL: Limnology. Lake and River Ecosystems. Academic Press, 2002.
24. A. CZAPLICKA, S. BAZAN, E. SZAREK-GWIAZDA, Z. ŚLUSARCZYK: Spatial distribution of manganese and iron in sediments of the Czorsztyn Reservoir. *Environment Protection Engineering* 2016, Vol. 42, No. 4, pp. 179–188.
25. M. KOSTECKI, J. KERNERT, K. JANTA-KOSZUTA: Rola wód depresyjnych zasilających Zbiornik Goczałkowice w aspekcie bilansu azotu i fosforu. W: I. ZIMOCH, W. SAWINIĄK [red.]: Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody, Politechnika Śląska, Gliwice 2013, ss. 69–81.

Czaplicka, A., Ślusarczyk, Z., Szarek-Gwiazda, E., Bazan, S. Spatial Distribution of Iron and Manganese Compounds in Bottom Sediments of the Goczalkowice Dam Reservoir. *Ochrona Środowiska* 2017, Vol. 39, No. 3, pp. 47–54.

Abstract: Analysis of the bottom sediment composition in the shallow, polymictic Goczalkowice dam reservoir demonstrated that the amounts of Mn and Fe compounds determined did to a small extent only exceed the level of their geochemical background. Spatial distribution of iron and manganese content in the Goczalkowice dam reservoir was developed on the basis of the bottom sediment composition studies for the reservoir. There is an evidence of both natural and anthropogenic origin of the two elements. Correlations between their presence and

the content of granulometric bottom sediment fractions, organic matter amount, depth of the measuring points as well as concentration of other trace elements (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in the sediments were developed. Statistical testing allowed for identification of varying statistical strength between the content of Fe and Mn and fine bottom sediment fractions. Three groups of measuring points identified in the dam reservoir substantially differed from each other by Fe and Mn bottom sediment content. In addition, differentiation in their concentration along longitudinal transects of the dam reservoir was demonstrated.

Keywords: Goczalkowice dam reservoir, bottom sediments, Fe and Mn compounds, spatial distribution, correlations, cluster analysis.