

## ZRÓŻNICOWANIE ZAWARTOŚCI PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W OSADACH TORFOWISK WOLBROM I OTRĘBOWSKIE BRZEGI ODZWIERCIEDLENIEM WPLYWU ANTROPOPRESJI

### Variability of trace element concentrations in deposits of the Wolbrom and Otrębowski Brzegi peatlands: a reflection of an anthropogenic impact

FATIMA PAWEŁCZYK\*, DANIEL OKUPNY\*\*, ADAM MICHCZYŃSKI\*

**Zarys treści.** W artykule zaprezentowano analizę geochemiczną profili torfowych z dwóch torfowisk, położonych w Polsce Południowej, dokumentujących przedział czasowy od okresu atlantyckiego (od 4900 BC Wolbrom i od 4200 BC Otrębowski Brzegi) do czasów współczesnych. Jej wyniki poddano analizie statystycznej z użyciem programu PAST, celem porównania badanych torfowisk pod względem wpływu działalności człowieka oraz położenia w różnych zlewniach, z uwzględnieniem przeprowadzonych wcześniej analiz botanicznych, datowania radiowęglowego i ołowiem-210 oraz analizy składu izotopowego Pb. Koncentracja pierwiastków w badanych profilach torfowych zależała od rodzaju osadu i była mocno zróżnicowana, wahając się w przedziale od wartości niskich, zbliżonych do lokalnego tła geochemicznego, aż do ekstremalnie wysokich (w szczególności w przypadku metali ciężkich, takich jak cynk i ołów). Przeprowadzona analiza porównawcza pozwoliła na zaobserwowanie synchronicznego zapisu lokalnych, jak i regionalnych zmian składu chemicznego w dwóch torfowiskach, różniących się lokalizacją, litologią i rodzajem torfu.

**Słowa kluczowe:** torf, pierwiastki śladowe, stabilne izotopy ołowiu, antropopresja, Polska Południowa

**Abstract.** A geochemical analysis was conducted on peat cores from two peatlands in Southern Poland that cover a time span from the Atlantic period (from 4900 BC in Wolbrom and from 4200 BC in Otrębowski Brzegi) to modern times. The results were subjected to a statistical analysis using PAST software. The analysis was conducted taking into account previous botanical analyses, radiocarbon dating and lead-210 dating. The aim was to compare these two study sites in terms of their locations in different basins and anthropogenic activity. Elemental concentrations in the tested peat profiles were dependent on sediment type and their values range between very low (close to geochemical background values) and extremely high – especially in the case of heavy metals, like zinc and lead. The comparative analysis showed a synchronous record of local and regional changes of chemical composition in the two peatlands, which vary in terms of location, lithology and type of peat sediment.

**Key words:** peat, trace elements, stable lead isotope, anthropogenic activity, Southern Poland

## Wprowadzenie

Osady biogeniczne stanowią bardzo ważną składową obiegu pierwiastków w przyrodzie. Osady torfowe, powstające w wyniku biochemicznych i strukturalnych przemian obumarłych szczątków roślinności bagiennej, charakteryzują się zróżnicowanym składem chemicznym (Bojakowska, Lech 2008; Rydelek 2011). W warunkach naturalnych, niezaburzonych przez działalność człowieka, skład i ilość pierwiastków śladowych, gromadzących się w osadach biogenicznych, są uzależnione

od kilku czynników. Do najważniejszych z nich zalicza się litologię podłoża oraz warunki hydroklimatyczne panujące w zlewni zbiornika akumulacji biogenicznej (Borówka 2007). Pierwszy z wymienionych czynników decyduje o składzie chemicznym dopływających wód powierzchniowych i gruntowych, drugi zaś przejawia się w bilansie wodnym torfowiska oraz przebiegu procesów wietrzenia i uruchamiania poszczególnych pierwiastków.

Analizy profili osadów biogenicznych pokazują, że naturalne warunki środowiskowe i procesy sedymentacyjne panujące w przeszłości mogły

\* Politechnika Śląska, Instytut Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktyczne, ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice; e-mail: fatima.pawelczyk@polsl.pl, adam.michczynski@polsl.pl

\*\* Uniwersytet Pedagogiczny im. KEN, Instytut Geografii, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków; e-mail: daniel.okupny@up.krakow.pl

powodować wyższą koncentrację niektórych metali w powstałych wówczas osadach, niż w utworach współczesnych. Przyczynami tego może być silna bioakumulacja cynku przez brzozę i wierzbę karłowatą (Fortescue 1980) oraz dostawa i tworzenie się minerałów żelaza (goethyt, piryt, syderyt, wiwianit), miedzi (chalkopiryt, kowelin) i cynku (smitsonit, wurcyt) (Shotyk 1988). Z drugiej strony wielokrotnie wykazywano zróżnicowanie koncentracji wybranych metali w zależności od typu torfu. Zdecydowanie wyższe stężenie pierwiastków śladowych jest dokumentowane w torfach niskich, zasilanych przez wody gruntowe lub przepływowe, najniższe zaś dla osadów torfowisk ombrotroficznych, zasilanych wyłącznie przez wody opadowe (Kwiatkowski 1971; Malawska, Wilkomirski 2004; Bojakowska, Tołkanowicz 2015; Pawłowski i in. 2016). Należy jednak pamiętać, że specyfika gospodarki wodnej torfowisk wysokich, determinuje występowanie oligotroficznych zbiorowisk mszarnych lub leśnych, wysoki średni stopień przyrostu autochtonicznej materii organicznej oraz powoduje dobrą czytelność zatrzymywanych pyłów, które są nawiewane na torfowisko (Horawski 1962; Żurek 1987). Z tego powodu badania z wykorzystaniem danych geochemicznych dla profili torfowisk wysokich, dokumentujących obecność osadnictwa oraz działalność gospodarczą na danym terenie, są coraz bardziej popularne w paleoekologii (Shotyk 1996; Coggins i in. 2006; Mighall i in. 2009; Słowiński i in. 2016).

W pracy przedstawiono porównanie wyników przeprowadzonych przez autorów badań dwóch torfowisk z obszaru Południowej Polski – Wolbrom koło Olkusza i Otrębowskie Brzegi koło Jabłonki, których wyniki częściowo już opublikowano (Pawełczyk i in. 2017, 2018, w druku). Badania te obejmowały analizę geochemiczną makroszczątków roślinnych i datowania radiowęglowe oraz ołowiowe. Szczegółowe wyniki wymienionych wyżej analiz oraz składu izotopowego ołowiu wykorzystane zostały do określenia rodzaju wpływu działalności człowieka, jaka miała miejsce na badanych obszarach od połowy holocenu, określenia źródeł zanieczyszczenia ołowiem, a także rekonstrukcji zmian paleośrodowiskowych. Celem niniejszego opracowania jest porównanie zapisu zmian składu chemicznego osadów w obydwu torfowiskach, ze szczególnym uwzględnieniem metali ciężkich. Została przeprowadzona ich statystyczna analiza w kontekście położenia w różnych zlewniach oraz działalności człowieka od czasów prehistorycznych aż do współczesnych. Przyjęta hipoteza badawcza zakładała, że w badanych torfowiskach, ze względu na różnice wynikające z ich położenia,

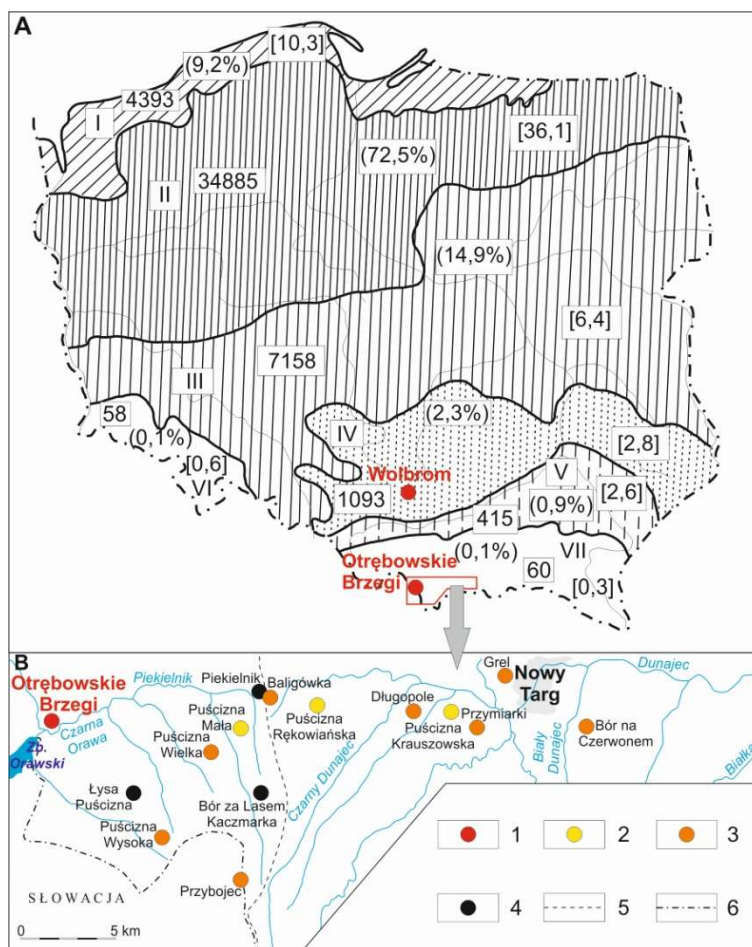
ekspozycji na zanieczyszczenia antropogeniczne, a także odmiennego typu osadu, zapis geochemiczny będzie znacznie się różnił.

## Charakterystyka stanowisk badawczych

Torfowiska Wolbrom i Otrębowskie Brzegi będące przedmiotem badań położone są w południowej Polsce, charakteryzującej się jednym z najniższych wskaźników zatorfienia w skali całego kraju (rys. 1). Z syntezy dotyczącej rozmieszczenia i charakteru torfowisk dokonanej przez Żurka (1987) wynika, że obszar ten ma względnie wysoki odsetek złóż torfów wysokich i przejściowych w ogólnej liczbie złóż. W przypadku Wyżyny Śląsko-Krakowskiej wartość ta waha się w szerokim przedziale od 5 do 60%, a w Kotlinie Orawsko-Nowotarskiej przekracza 60%.

Torfowisko Wolbrom położone jest w południowo-wschodniej części miasta (o takiej samej nazwie), na wysokości około 380 m n.p.m., w obniżeniu zwanym Bramą Wolbromską, która łączy Wyżynę Śląską z Wyżyną Miechowską (Gilewska 1972). Torfowisko znajduje się na obszarze wododziałowym Białej Przemyśi i Szreniawy, w odległości kilkunastu km od Olkusza, ważnego ośrodka górniczo-hutniczego (Godzik, Woch 2015). Z badań przeprowadzonych przez Obidowicza (1976) wynika, że misę torfowiska cechuje obecność kilku przegłębień, w których maksymalna miąższość osadów organicznych wynosi około 5 metrów. Badania palinologiczne wykazały, że początek sedentacji torfu należy wiązać ze starszym dryasem (Latałowa 1976). Pobrany do szczegółowych badań geochemicznych rdzeń zlokalizowany jest w środkowej części torfowiska, w miejscu dawnych ombrogenicznych zbiorowisk z klasy *Oxycocco-Sphagnetia*. Wskutek prac melioracyjnych znacznie obniżył się tam poziom zwierciadła wody, a sama powierzchnia ekosystemu została sztucznie zalesiona olszą czarną i brzozą karłowatą.

Z kolei torfowisko Otrębowskie Brzegi położone jest w zachodniej części Kotliny Orawsko-Nowotarskiej, na południowy zachód od Jabłonki, na wysokości około 620 m n.p.m. Obszar ten stanowi jedyne w Karpatach rozległe obniżenie śródgórskie, w którym podczas holocenu powstały liczne torfowiska niskie i wysokie. W świetle najnowszych wyników badań w wielu stanowiskach udokumentowano osady jeziorne, podścielające torfy. Pod względem zajmowanej powierzchni zdecydowanie dominują torfowiska typu wysokiego (1546,5 ha), na które przypada 64,2% powierzchni wszystkich



Rys. 1. Lokalizacja badanych torfowisk

- A. Położenie torfowisk na tle mapy liczebności w podstawowych typach rzeźby terenu Polski (wg Żurek 1987)  
 I – побережа мłодоглацjalne; II – поjezierza мłодоглацjalne; III – niziny staroglaцjalne; IV – wyżyny; V – kotliny podkarpackie; VI – Sudety; VII – Karpaty; 4393 – liczba torfowisk; (9,2%) – procent ogólnej liczby torfowisk; [10,3] – liczba torfowisk na 100 km<sup>2</sup>
- B. Lokalizacja torfowisk wysokich w Kotlinie Orawsko-Nowotarskiej  
 1 – stanowisko badawcze; 2 – torfowiska wysokie opracowane geochemicznie; 3 – torfowiska w trakcie opracowania pod kątem wieku i geochemii osadów; 4 – pozostałe torfowiska wysokie; 5 – europejski dział wodny; 6 – granica państwa

#### Location of the studied sites

- A. Location of sites and the number of mires in various landscapes in Poland (acc. to Żurek 1987)  
 I – young glacial seashores; 2 – young glacial lake district; III – old glacial plains; IV – uplands; V – Carpathian basins; VI – Sudetes; VII – Carpathians; 4393 – number of mires; (9,2%) percentage of general number of mires; [10,3] – number if mires per 100 km<sup>2</sup>
- B. Location of raised peat bogs in the Orava-Nowy Targ Basin  
 1 – research site; 2 – raised peat bogs geochemical analyzed; 3 – peatlands during the chronology and geochemistry analysis; 4 – others raised peat bogs; 5 – European Watershed; 6 – state border

torfowisk rozmieszczonych w polskiej części Kotliny Orawsko-Nowotarskiej (Lipka, Zajac 2014). Początkowo badania torfowisk w tym rejonie dotyczyły zróżnicowania złóż torfu oraz zmian szaty roślinnej i paleogeografii (m.in.: Dyakowska 1928; Koperowa 1962; Wójcikiewicz 1979). Dopiero w ostatnich latach zwrócono uwagę na geochemiczny zapis działalności człowieka w osadach torfowisk wysokich w Kotlinie Orawsko-Nowotarskiej (Hołyńska i in. 1998; Fiałkiewicz-Kozieł

i in. 2011, 2018). Z punktu widzenia geochemii osadów badanego torfowiska ważne jest, że pierwszy okres użytkowania badanego obszaru należy wiązać z gospodarką myśliwsko-zbieracką oraz późniejszym zasiedleniem dolin rzecznych w epoce brązu i żelaza (Łagydin 1984; Rydlewski, Valde-Nowak 1984). Kolejną formą gospodarczej aktywności jest eksploatacja żelazistych skał fliuszowych. Początek rozwoju hutnictwa żelaza przypada na XV wiek i należy wiązać go z powstaniem

wsi Hucisko po północnej stronie Babiej Góry (Jost 2004). Pobrano do szczegółowych analiz profil znajduje się w północnej części torfowiska, w pobliżu przekroju stratygraficznego wykonanego przez Lipkę i Zajęc (2014).

## Material i metody badań

W wyniku szczegółowego kartowania torfowisk przy użyciu laski holenderskiej, określono przestrzenny zasięg osadów biogenicznych oraz zlokalizowano miejsca do poboru rdzeni o nienaruszonej strukturze (50°22,636'N, 19°46,870'E – profil W3 i 49°27,771'N, 19°39,278'E – profil JB-1). Przy pomocy próbników torfowych Wardeenaar (Wolbrom) oraz Instorf (Otrębowski Brzegi) pobrano dwa rdzenie, oznaczone odpowiednio symbolami: W3 (1,06 m) oraz JB-1 (3,21 m). Rdzenie zostały podzielone na odcinki o długości od 0,5 do 2 cm, w zależności od zróżnicowania litologicznego osadów. Dla 84 próbek oznaczono zawartość materii organicznej LOI (*Loos on ignition*) – metodą strat prażenia w piecu mufowym w temperaturze 550°C. W Laboratorium Geochemicznym Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Szczecińskiego przeprowadzono szczegółową analizę geochemiczną. Tok postępowania laboratoryjnego obejmował roztwarzanie popiołu na mokro w mikrofalowym mineralizatorze Speedwave firmy Berghof oraz oznaczenie metodą spektrometrii absorpcji atomowej (AAS Solaar 969 firmy Unicam) pierwiastków o wymowie paleogeograficznej (Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na) oraz pierwiastków śladowych (Ni, Cr, Cu, Pb i Zn). Ponadto wykonano łącznie 25 datowań radiowęglowych oraz 22 datowania metodą ołowiową, na podstawie których zbudowano modele wiek-głębokość badanych torfowisk. Datowania przeprowadzono w Laboratorium Radiowęglowym Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Dodatkowo na Wydziale Inżynierii Środowiska i Geodezji Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie przeprowadzono analizy makroszczątków botanicznych dla obydwu torfowisk oraz na Wydziale Nauk o Ziemi Uniwersytetu Szczecińskiego wykonano analizę palinologiczną rdzenia z Otrębowski Brzegów. Dla badanych rdzeni przeprowadzono również pomiary izotopów stabilnych ołowiu – preparatykę wykonano na Wydziale Geologii Uniwersytetu w Liege, natomiast właściwe pomiary zostały wykonane na Wydziale Nauk o Ziemi i Środowisku Wolnego Uniwersytetu Brukselskiego w Belgii. Szczegółowe wyniki powyższych badań przed-

stawione zostały w publikacjach Pawełczyk i in. (2017, 2018, w druku).

W niniejszej pracy wyniki koncentracji wybranych składników litogeochemicznych (Pb, Zn, K oraz LOI) przedstawiono w postaci wykresów pionowych na osi czasu oraz jako wartości środkowe (mediana), minimalne i maksymalne dla wszystkich pierwiastków z obydwu badanych torfowisk z podziałem na osady powierzchniowe oraz osady z części profili pozbawionych wpływu zanieczyszczeń antropogenicznych (tzw. osady poziomu referencyjnego/odniesienia). Na wykresie tym, ze względu na bardzo duże różnice uzyskanych wartości, zastosowano skalę logarytmiczną. W rezultacie możliwe jest odczytanie procentowej zmiany wielkości lub relacji pomiędzy nimi dla oznaczonych cech geochemicznych. Do oszacowania stopnia wzbogacenia w pierwiastki śladowe powierzchniowych osadów biogenicznych wykorzystano tzw. współczynnik wzbogacenia EF (*Enrichment factor*). Przy obliczeniu wskaźnika EF wykorzystano wartości lokalnego tła geochemicznego, obliczonego z kolei jako mediana wyników składu chemicznego osadów poziomu odniesienia. Jako czynnik normalizujący wybrano koncentrację potasu, gdyż zawartość tego pierwiastka jest dobrze skorelowana z uziarnieniem osadów oraz z obecnością minerałów ilastych i glinokrzemianów (Rydelek 2013).

Ponadto w celu redukcji liczby zmiennych oraz określenia struktury w związkach między zmiennymi zastosowano analizę składowych głównych PCA (*Principal Components Analysis*) dla zestawu 12 zmiennych geochemicznych. W celu określenia zasadności stosowania analizy czynnikowej wykorzystano test sferyczności Bartletta, który pozwolił zweryfikować hipotezę zerową, że macierz korelacji jest macierzą jednostkową ( $H_0: R=I$ ), co oznacza, że wszystkie współczynniki korelacji są równe zero. Stopień adekwatności macierzy korelacji zmierzono za pomocą współczynnika Kaisera-Mayera-Olkina (KMO) (Stanisz 2007). Liczbę składowych uwzględnianych w dalszej analizie wybrano na podstawie kryterium Kaisera, zgodnie z którym analizuje się składowe, których wartość własna jest większa od 1. Uwzględniając występowanie wartości badanych zmiennych w różnych jednostkach, analizę składowych głównych przeprowadzono dla danych zestandaryzowanych. Do uporządkowania i interpretacji wyników analiz geochemicznych wykorzystano program PAST – Paleontological Statistics (Hammer i in. 2001).

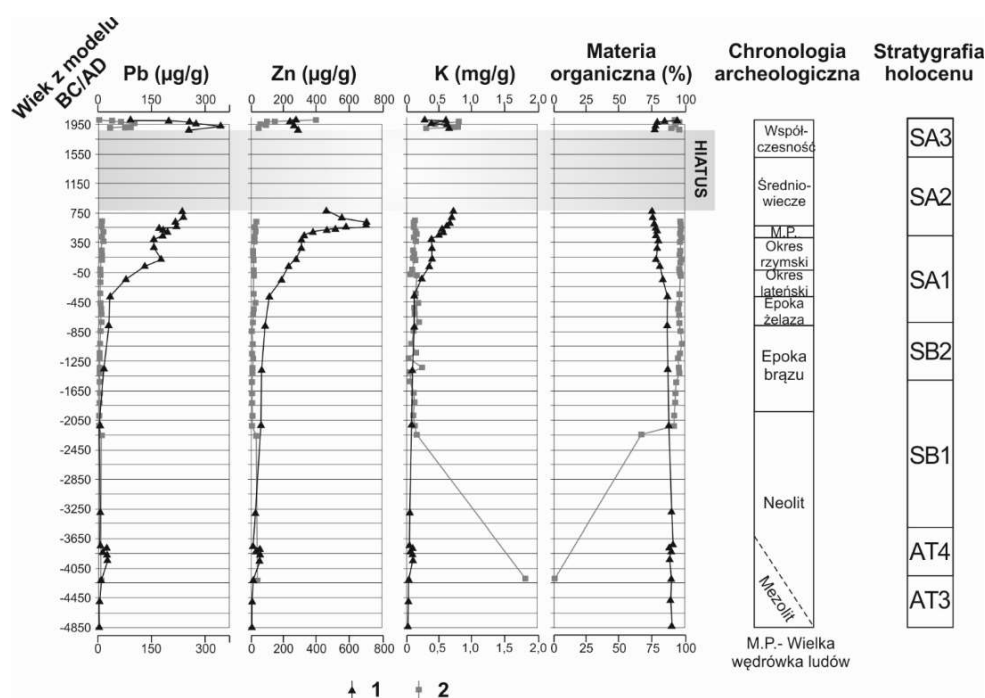
## Wyniki badań i dyskusja

### Torfowisko Wolbrom

W oparciu o wyniki analiz profilu W3 dokonano rekonstrukcji zmian środowiskowych jakie zaszły w okresie ostatnich ~7000 lat (Pawełczyk i in. 2017, 2018). Zgodnie z klasyfikacją stopnia zamulenia osadów organicznych zaproponowaną przez Okruszko (1976) tylko jedną próbkę, z głębokości 12 cm, należy zaliczyć do torfu słabo zamulonego, pozostałe próbki zaś do torfów niezamulonych. W profilu osadów wypełniających badane torfowisko dominują słabo i średnio rozłożone torfy niskie, turzycowiskowe (*Magnocaricioni*; H 30–50%), średnio rozłożone torfy mechowiskowe (*Bryalo-Parvocaricioni*; H 40%), średnio rozłożone torfy turzycowe (*Cariceti*; H 40–45%) oraz cienka wkładka torfu wysokiego mszystego o średnim stopniu rozkładu (H 40%). Analiza składu chemicznego osadów torfowych wykazuje jego duże zróźnicowanie i wyraźny zapis wpływu działalności antropogenicznej na ten ekosystem (rys. 2). Warto zwrócić uwagę, że w przypadku osadów powierzchniowych (głębokość od 59 do 0 cm) zanotowano większą rozpiętość dla wszystkich oznaczonych składników litogeo-

chemicznych oraz niższą średnią wartość dla materii organicznej, sodu, wapnia i magnezu (rys. 3).

Maksymalne koncentracje metali śladowych w osadach powierzchniowych udokumentowano dla Zn (715  $\mu\text{g/g}$ ) oraz Pb (347,8  $\mu\text{g/g}$ ). Średnia koncentracja pozostałych pierwiastków śladowych w przypadku osadów powierzchniowych oscyluje pomiędzy wartościami 6  $\mu\text{g/g}$  dla Ni, poprzez 12  $\mu\text{g/g}$  dla Cr do 14  $\mu\text{g/g}$  dla Cu. Z tego właśnie powodu wskaźniki EF dla tych metali nie przekraczają lub bardzo rzadko są wyższe od wartości 1, wskazując jednocześnie ich naturalną (teryogeniczną) dostawę do torfowiska (rys. 4). W przypadku wskaźnika wzbogacenia Pb udział próbek z wartościami zaliczanymi do umiarkowanego poziomu zanieczyszczenia przekracza nieco 88%, a dla znaczącego poziomu zanieczyszczenia wynosi 7,6%. Dla Zn zanotowano podobny procent liczby próbek umiarkowanie zanieczyszczonych (tj. 86,4%), przy braku próbek silnie zanieczyszczonych. Maksymalne koncentracje oznaczonych pierwiastków śladowych są zbliżone do średnich wartości udokumentowanych przez Kosińskiego i in. (1994) w torfach położonych na terenie Nowej Huty w Krakowie.

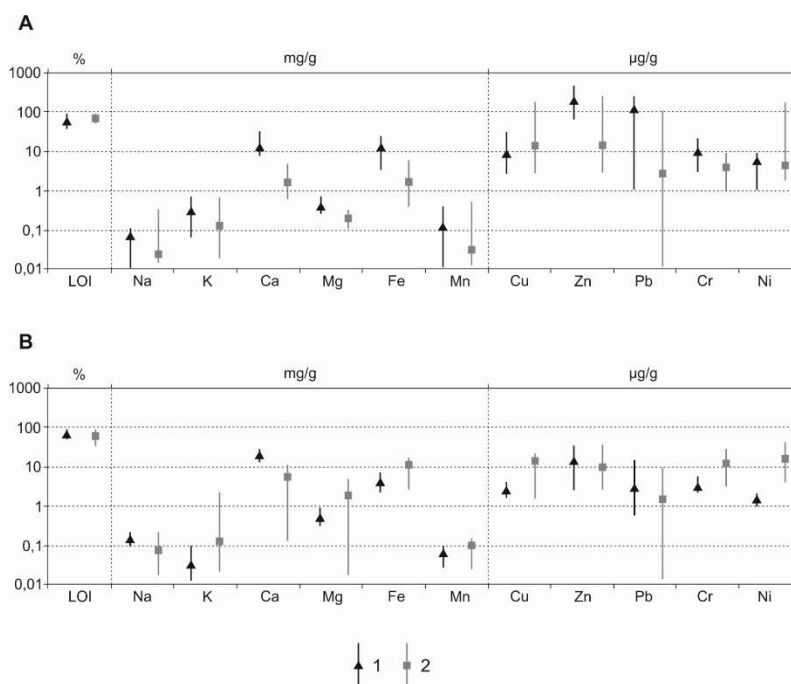


Rys. 2. Zmiany koncentracji wybranych pierwiastków w profilach W3 i JB-1, przedstawione na skali czasu na tle chronologii archeologicznej oraz stratygrafii holocenu wg Starkla i in. (2013)

1 – osady z Wolbromia, 2 – osady z Otrębowski Brzegów

Changes in the concentration of selected elements in W3 and JB-1 profiles, showed on a timescale in relation to archeological periods and chronostratigraphy of the Holocene after Starkel *et al.* (2013)

1 – deposits from Wolbrom, 2 – deposits from Otrębowski Brzegi

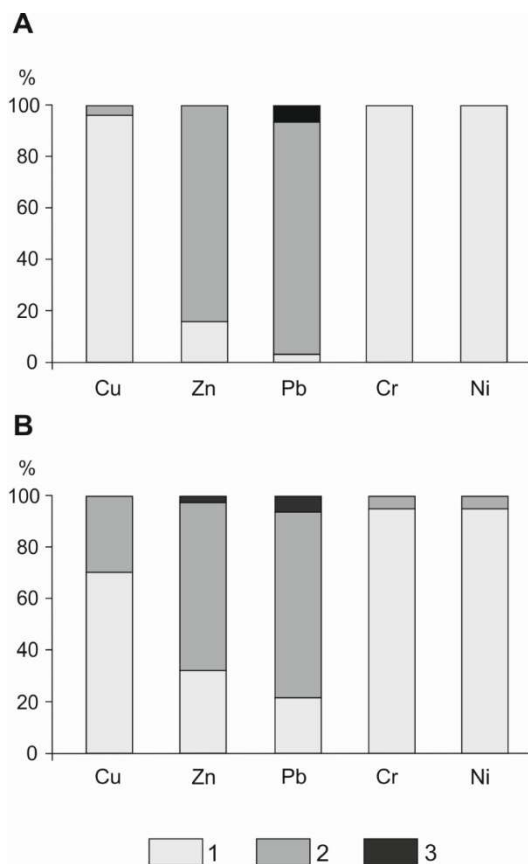


Rys. 3. Koncentracja oznaczonych składników litogeochemicznych (mediana, minimum i maksimum) w osadach powierzchniowych (A) i referencyjnych (B) dla stanowisk Wolbrom i Otrębowski Brzegi

1 – osady z Wolbromia, 2 – osady z Otrębowski Brzegów

The lithochemical element concentrations (median, minimum and maximum) in surface (A) and reference sediments (B) from Wolbrom and Otrębowski Brzegi sites

1 – deposits from Wolbrom, 2 – deposits from Otrębowski Brzegi



Rys. 4. Stopień zanieczyszczenia osadów torfowych w oparciu o wskaźnik wzbogacenia (EF) dla stanowisk Wolbrom (A) oraz Otrębowski Brzegi (B)

1 – brak zanieczyszczenia (EF < 1), 2 – umiarkowany poziom (EF 1-5), 3 – znaczący poziom (EF > 5)

Degree of pollution of peat deposits based on enrichment factor (EF) for Wolbrom (A) and Otrębowski Brzegi (B) sites

1 – no pollution (EF < 1), 2 – medium degree (EF 1-5), 3 – significant degree (EF > 5)

## Torfowisko Otrębowski Brzegi

Udokumentowane w spągu osady jeziorne (głównie gytia organiczna i węglanowa) dowodzą, że badany ekosystem powstał w rezultacie złądowienia zbiornika wodnego. Na profil złożonych powyżej torfów składają się: średnio rozłożony torf niski olchowy (*Alneti*; H: 40–50%), słabo rozłożony torf przejściowy mszarno-turzycowy (*Sphagno-Cariceti*; H: 20–30%) oraz słabo rozłożony torf mszarowy wysoki (*Ombro-Sphagniomi*; H: 10–30%). Pod względem geochemicznym analizowany profil wykazuje wyraźną dwudzielność. W części spągowej (poniżej 2,0 metrów) osady zawierają domieszkę materii mineralnej, która stanowi nawet ponad 40% masy osadów jeziornych i nieznaczną koncentracją pierwiastków śladowych (rys. 2). Powyżej 2,0 metrów aż do poziomu terenu osady torfowe zdominowane są przez materię organiczną rzędu 90–98% przy jednoczesnych wahaniami koncentracji Pb i Zn. Oprócz wahań krótkookresowych wyraźna tendencja wzrostowa zawartości wymienionych wyżej pierwiastków śladowych świadczy o narastającym wpływie działalności człowieka w ostatnich 2 tysiącach lat. Wynik datowania radiowęglowego dla próbki torfu niskiego, zalegającego bezpośrednio na osadach jeziornych wskazuje, że sedentacja autochtonicznej materii organicznej na torfowisku Otrębowski Brzegi została zapoczątkowana w okresie atlantyckim – około 4200 BC, sugerując jednocześnie funkcjonowanie zbiornika jeziornego we wczesnym i środkowym holocenie (Pawełczyk i in. w druku).

Generalnie w osadach badanego torfowiska zakres wartości koncentracji oznaczonych pierwiastków jest większy niż w złożu Wolbrom (rys. 3). Prawdopodobnie ta dotyczy zarówno osadów referencyjnych (głębokość od 322 do 204 cm), jak i utworów powierzchniowych (głębokość od 204 do 0 cm). Jedynie próbkę torfu niskiego z głębokości 285 cm należy zaliczyć do torfu słabo zamulonego, podczas gdy pozostałą część profilu buduje złożo torfu niezamulonego. W przypadku osadów referencyjnych maksymalną koncentrację udokumentowano dla Ni (52,7 µg/g), Zn (43,9 µg/g) oraz Cr (38,2 µg/g). Maksymalne wartości koncentracji dla pierwiastków śladowych w osadach powierzchniowych udokumentowano nie tylko dla wymienionych wyżej metali, ale także dla Cu (rys. 3). Struktura obliczonych wskaźników wzbogacenia (rys. 4) wykazuje duże podobieństwo z osadami torfowiska Wolbrom. Dla Cu, Cr i Ni najwięcej próbek zaklasyfikowanych zostało do osadów niezanieczyszczonych, zawierających wartości koncentracji w granicach naturalnego tła geochemicz-

nego. Największy udział osadów umiarkowanych i silnie zanieczyszczonych dotyczy Pb, jest to odpowiednio 71% oraz 8% całej populacji badanych próbek z tego profilu.

## Analiza składowych głównych

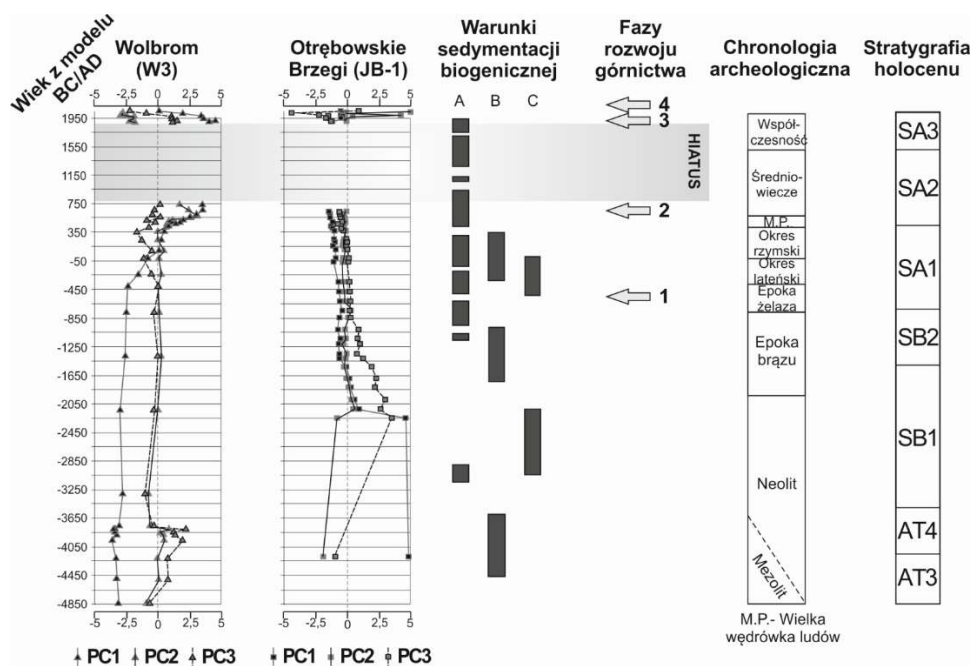
Wyniki przeprowadzonej analizy składowych głównych przedstawiono w tabeli 1. Na jej podstawie dla torfowiska Wolbrom wyodrębniono trzy czynniki wyjaśniające zmienność koncentracji w badanych torfach aż w 91,6%. Czynniki PC1 odpowiada za 67,2% wariacji, największy wkład w jego wyjaśnienie mają K, Fe, Pb, Zn, Cr (ze znakiem plus) oraz materia organiczna i Ca (ze znakiem ujemnym). Czynniki PC2 obejmuje głównie Mn i Mg oraz – ze względnie wysokimi wartościami ładunków czynnikowych – Cu i Zn. W czynniku PC3 zostały zgrupowane Mg i Na, których podwyższone wartości udokumentowano w próbkach z podwyższonym udziałem materii mineralnej. Obliczone wartości testów potwierdzają zasadność wykorzystania analizy czynnikowej w ocenie związków między zmiennymi geochemicznymi. Pełny opis analizy dla torfowiska Wolbrom przedstawiono w publikacji Pawełczyk i in. (2018), zaś stratyfikację geochemiczną w oparciu o pionową zmienność wydzielonych składowych głównych przedstawiono na rysunku 5.

W toku analizy czynnikowej dla torfowiska Otrębowski Brzegi zidentyfikowano 12 składowych głównych, z których w oparciu o kryterium Kaisera, wybrano trzy pierwsze, wyjaśniające łącznie 77,3% wariacji (tab. 1). Obliczone wartości testów dowodzą o umiarkowanej podstawie do zastosowania analizy czynnikowej dla wyników składu chemicznego badanego profilu. Wartość współczynnika KMO co prawda przekracza 0,5, nie mniej jednak zdaniem niektórych badaczy zaleca się przyjęcie wyższego wyniku (np. 0,7) jako wartości progowej (por. Stanisław 2007). Pierwsza składowa główna (PC1) jest silnie dodatnio skorelowana z Na, K, Mg oraz Fe. Czynniki ten wyjaśnia zaledwie 37,5% wariacji, czyli niemal dwukrotnie mniej niż pierwsza składowa wyróżniona na podstawie składu chemicznego osadów z Wolbromia. W czynniku PC2, który odpowiada za 24,1% wariacji, zostały zgrupowane Mn, Zn i Ni, których podwyższone wartości udokumentowano na głębokościach skorelowanych ze zmianami litologicznymi osadów. Czynniki PC3 odpowiada za 15,6% wariacji, a największy wkład w jego wyjaśnienie mają Ca (ze znakiem plus) oraz Pb (ze znakiem ujemnym).

Korelacja zmiennych geochemicznych z trzema pierwszymi głównymi składowymi  
(czcionką pogrubioną wyróżniono najsilniejsze związki korelacyjne)

Correlation of geochemical variables with three first components (the strongest correlations marked in bold)

Pierwiastek <i>Element</i>	Torfowisko Wolbrom <i>Wolbrom mire</i>			Torfowisko Otrębowskie Brzegi <i>Otrębowskie Brzegi raised bog</i>		
	Czynnik PC1 <i>Factor PC1</i>	Czynnik PC2 <i>Factor PC2</i>	Czynnik PC3 <i>Factor PC3</i>	Czynnik PC1 <i>Factor PC1</i>	Czynnik PC2 <i>Factor PC2</i>	Czynnik PC3 <i>Factor PC3</i>
LOI	<b>-0,87</b>	-0,34	-0,05	<b>-0,85</b>	0,42	0,12
Na	<b>-0,76</b>	0,04	<b>0,52</b>	<b>0,67</b>	0,29	-0,28
K	<b>0,97</b>	0,17	0,01	<b>0,81</b>	-0,31	0,33
Ca	<b>-0,83</b>	0,37	-0,14	0,11	0,19	<b>0,86</b>
Mg	-0,32	<b>0,57</b>	<b>0,71</b>	<b>0,90</b>	-0,31	-0,11
Fe	<b>0,91</b>	0,09	0,24	<b>0,82</b>	-0,29	0,32
Mn	0,48	<b>0,74</b>	-0,21	0,37	<b>0,73</b>	0,43
Cu	<b>0,73</b>	<b>-0,61</b>	0,12	0,31	<b>0,54</b>	-0,21
Zn	<b>0,79</b>	<b>0,51</b>	-0,21	0,39	<b>0,83</b>	-0,21
Pb	<b>0,97</b>	-0,03	0,13	-0,10	0,10	-0,61
Cr	<b>0,98</b>	0,03	0,13	<b>0,64</b>	-0,42	0,39
Ni	<b>0,89</b>	-0,31	0,21	<b>0,58</b>	0,75	0,04
Wyjaśniona wariancja w % <i>Percent of the variance</i>	67,2	15,8	8,6	37,5	24,1	15,6



Rys. 5. Wykresy wartości składowych głównych na tle warunków sedimentacji osadów biogenicznych i faz rozwoju górnictwa rud Zn-Pb w południowej Polsce

A – fazy wysokiego poziomu wody na torfowisku Puścizna Wielka (Krapiec i in. 2016); B – fazy wzrostu tempa sedimentacji osadów torfowych w Polsce (Starkel i in. 2006; 2013); C – fazy wysokiego poziomu wody w jeziorach w Polsce (Starkel i in. 2006; 2013); fazy rozwoju górnictwa opracowano na podstawie: Cabała, Sutkowska (2006), Godzik, Woch (2015), Cabała (2009)

The values of principal components on the background of conditions of biogenic sedimentation and phases of Zn-Pb ores mining in Southern Poland

A – phases of high water level in the Puścizna Wielka peatland (Krapiec *et al.* 2016); B – phases of increase of sedimentation rate of peat sediments in Poland (Starkel *et al.* 2006; 2013); C – phases of high water level in lakes in Poland (Starkel *et al.* 2006; 2013); phases of mining development have been compiled on the basis of: Cabała, Sutkowska (2006), Godzik, Woch (2015), Cabała (2009)



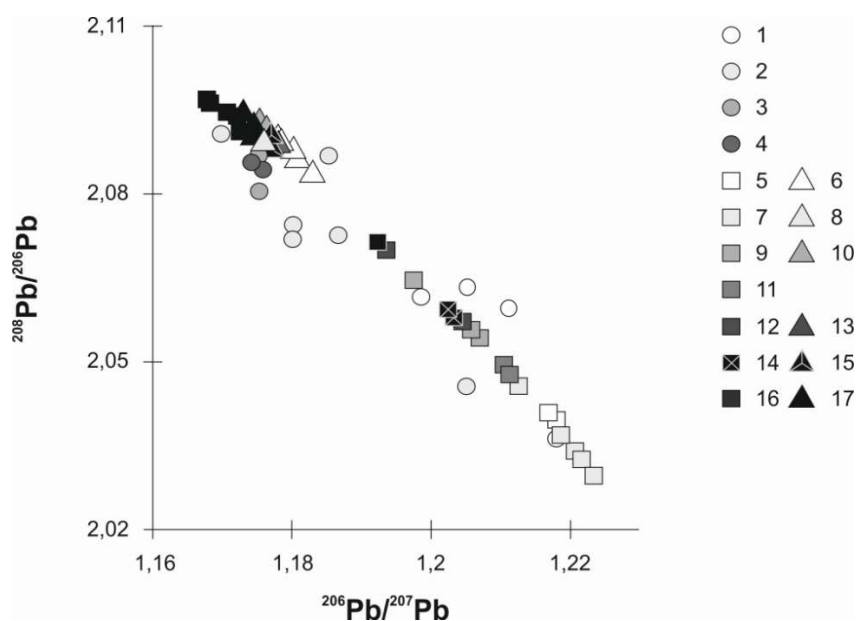
## Uwarunkowania zróźnicowania składu chemicznego osadów torfowych

Naturalny charakter środowiska geochemicznego osadów biogenicznych pobranych z torfowisk w Wolbromiu oraz Otrębowski Brzegach wiązać należy z budową geologiczną ich zlewni. W przypadku torfu ze złoża w Wolbromiu, które rozwinęło się na obszarze występowania skał węglanowych oraz lessów, udokumentowano wyraźnie niższą rozpiętość koncentracji pierwiastków. Przyczyną tego może być małe zróźnicowanie składu chemicznego powierzchniowej budowy geologicznej w bezpośrednim otoczeniu torfowiska (Salminen 2005). Z kolei skład chemiczny torfu ze złoża w okolicach Jabłonki, które rozwinęło się na granicy płaszczowiny magurskiej zbudowanej z fliszu oraz depresji Orawy z osadami rzecznyymi i namułami gliniastymi, wykazuje dużo większy zakres pomiędzy minimalną a maksymalną zawartością poszczególnych metali. Znajduje to potwierdzenie w bardziej zróźnicowanej litologii osadów biogenicznych, począwszy od gytii węglanowej, poprzez torf niski do wysokiego. Zmiany te wynikają z położenia torfowiska w peryferyjnej części niskiej terasy nadzalewowej oraz poboczniczy stożka napływowego Czarnego Dunajca, która jest dźwigana tektonicznie (Baumgart-Kotarba 1992). Niezależnie od różnic w składzie chemicznym badanych utworów podobny rozkład zawartości oznaczonych pierwiastków obserwowany jest dla torfów niskich i przejściowych z terenu Polski (Maksimow 1965; Kwiatkowski 1971; Bojakowska, Lech 2008).

Wpływ czynników antropogenicznych na skład chemiczny osadów torfowych wyraża się wzrostem koncentracji pierwiastków śladowych oraz litofilnych. Przedstawione na rysunku 2 zmiany koncentracji Zn i Pb w skali czasu dla obydwu torfowisk odzwierciedlają ślady działalności człowieka na obszarze Polski Południowej w przeszłości (Jost 2004; Pasieczna 2008; Woch 2015). Gwałtowny wzrost zawartości K wyznacza zmiany natężenia denudacji w otoczeniu badanych torfowisk i koreluje się z intensywną wycinką lasów na potrzeby rozwijającego się osadnictwa w okresie rzymskim zapisaną w licznych diagramach palinologicznych tego regionu (Koperowa 1962; Latałowa 1976; Latałowa, Nalepka 1987; Obidowicz 1992; Rybniček, Rybničková 2002; Kołaczek i in. 2010; Pawełczyk i in. w druku). Wyniki analizy geochemicznej dowodzą zmian natężenia proce-

sów denudacyjnych w holocenie, jednakże koncentracja pierwiastków litofilnych jest niewiele większa od wartości lokalnego tła geochemicznego. Z dotychczasowych badań archeologicznych wynika, że strefy neolitycznego zasiedlenia na Wyżynie Małopolskiej występują raczej na wschód i południe od torfowiska w Wolbromiu, w dolinach rzek Dłubni, Nidzicy i Szreniawy (Kruk 1970; Rydzewski 1972), a główne kompleksy osadnicze zlokalizowane są w rejonie Krakowa i Puszczy Niepołomickiej (Czekaj-Zastawy 2000). W przypadku profilu torfowiska z okolic Jabłonki nieco większe wartości koncentracji K, bliskie 2 mg/g, wynikają z litologii osadów i dostawy allochtonicznej materii mineralnej (prawdopodobnie frakcji ilastej) do ówczesnego zbiornika jeziornego.

W obydwu badanych torfowiskach pierwszy wyraźny wzrost koncentracji Pb występuje około roku 2250 p.n.e. (rys. 2). W tym samym czasie występuje również zmiana w składzie izotopowym ołowiu w obydwu torfowiskach, w kierunku wyższych wartości stosunku  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (rys. 6). Kolejny bardzo wyraźny wzrost koncentracji ołowiu następuje w okresie rzymskim (w profilu W3 nieco wcześniej) – zmiana ta jest związana z eksploatacją jego rud zawierających ołów, co znajduje potwierdzenie również w zmianach stosunków izotopów stabilnych Pb. Podczas gdy w Wolbromiu zmiany koncentracji Pb związane są ściśle z wpływem eksploatacji lokalnych rud Zn-Pb, potwierdzonymi zmianami w kompozycji izotopowej Pb, wzrost koncentracji tego metalu w okresie rzymskim w torfowisku Otrębowski Brzegi odzwierciedla wpływ antropopresji o zasięgu regionalnym czy ponadregionalnym. W tym okresie na obszarze Karpat miało miejsce wydobycie i przetwarzanie rud (Barcos, Udubasa 2012). Ponadto w okolicach Wolbromia w epoce brązu i żelaza zanotowano bardziej intensywny rozwój osadnictwa na terasach nadzalewowych oraz w suchych partiach den dolin rzecznych Dłubni, Nidzicy i Szreniawy (Rydzewski 1986; Michno 2004). Największy wzrost, jak również maksima koncentracji Pb w obydwu torfowiskach zanotowano w XX w. Jest to związane z intensywnym spalaniem paliw, zawierających ołów, co zostało także odzwierciedlone w kompozycji izotopowej Pb – gwałtowny spadek wartości stosunku  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  w okresie industrialnym. Wyższy, niż w Wolbromiu, wskaźnik wzbogacenia ołowiem w profilu JB-1 związany jest z niższym naturalnym tłem geochemicznym dla torfowiska Otrębowski Brzegi.



Rys. 6. Porównanie składu izotopowego osadów torfowych z Wolbromia i Otrębowski Brzegów ze źródłami materii mineralnej. Wartości składu izotopowego dla galeny wg DeVleschouwer i in. (2009), powierzchni skorupy ziemskiej wg Millot i in. (2004) oraz Hamming, McLennan (2001), tatrzańskich granitoidów i galeny wg Poller i in. (2001)

1 – powierzchniowa warstwa skorupy ziemskiej, 2 – granitoidy tatrzańskie, 3 – galena tatrzańska, 4 – galena z okolic Olkusza, 5 – neolit JB-1, 6 – neolit W3, 7 – epoka brązu JB-1, 8 – epoka brązu W3, 9 – epoka żelaza JB-1, 10 – epoka żelaza W3, 11 – okres lateński JB-1, 12 – okres rzymski JB-1, 13 – okres rzymski W3, 14 – średniowiecze JB-1, 15 – średniowiecze W3, 16 – współczesność JB-1, 17 – współczesność W3

Comparison of lead isotope ratios in peat deposits from Wolbrom and Otrębowski Brzegi with sources of mineral matter. Values of galena (De Vleeschouwer *et al.*, 2009), UCC (Millot *et al.*, 2004; Hemming, McLennan 2001), Tatra granitoid and galena (Poller *et al.*, 2001)

1 – upper continental crust, 2 – Tatra granitoid, 3 – Tatra galena, 4 – Olkusz galena, 5 – Neolith JB-1 core, 6 – Neolith W3 core, 7 – Bronze Age JB-1 core, 8 – Bronze Age W3 core, 9 – Iron Age JB-1 core, 10 – Iron Age W3 core, 11 – La Tene JB-1 core, 12 – Roman Period JB-1, 13 – Roman Period W3, 14 – Medieval JB-1, 15 – Medieval W3, 16 – Modern Period JB-1, 17 – Modern Period W3

W przypadku cynku dla obydwu torfowisk zaobserwowano silny wzrost koncentracji w okresie rzymskim, co w Wolbromiu należy wiązać ze współwystępowaniem tego pierwiastka z ołowiem w lokalnych rudach metali (Cabała 2000). W profilu JB-1 wzrost koncentracji cynku następuje później, około roku 240 n.e. i stanowi odzwierciedlenie regionalnych zanieczyszczeń atmosfery tym pierwiastkiem. Kolejny gwałtowny wzrost koncentracji Zn następuje w okresie działalności kultury przeworskiej i również on jest wyraźniejszy w profilu z Wolbromia. Należy podkreślić fakt, że wskaźnik wzbogacenia cynkiem w obydwu torfowiskach wykazuje wyraźny wzrost w okresie poprzedzającym hiatus. W wyniku przesuszenia torfowisk oraz rozkładu materii organicznej możliwa jest migracja tego metalu w profilu pionowym (Stepanova i in. 2015). Z kolei gwałtowny wzrost koncentracji Zn tuż przy powierzchni profilu z Otrębowski Brzegów najprawdopodobniej

związany jest z bioakumulacją tego pierwiastka przez pokrywę roślinną (duży udział brzozy w drzewostanie porastającym torfowisko). Maksymalna koncentracja Zn i Pb koresponduje z okresami eksploatacji rud metalonośnych i dostawy zanieczyszczeń gospodarczych. Złoża cynkowo-ołowiowe (Zn-Pb) w Olkuskim Okręgu Rudonośnym należą do najbogatszych w Europie, a ich udokumentowaną eksploatację (początkowo srebra, potem ołowiu i cynku) datuje się już na IX wiek (Godzik, Woch 2015; Pawełczyk i in. 2017).

W historii górnictwa kruszcowego okolic Olkusza wyróżnia się kilka etapów, zróżnicowanych pod względem rodzaju pozyskiwanego kruszcu, metod wydobywania oraz rozwoju nowych technik odwadniania (Godzik, Woch 2015; Włodarz 2006; Cabała 2009). Wartości obliczonych wskaźników wzbogacenia (EF) dla Zn i Pb pozostają w ścisłym związku z wielkością eksploatacji rud (tab. 2).

Tabela 2

Zakres wartości wskaźnika wzbogacenia (EF) dla Zn i Pb w badanych profilach na tle wielkości produkcji kopalń kruszczońskiego rejonu olkusko-bolesławskiego do roku 2005 (wg Włodarz 2006, uproszczone)

Range of the enrichment factor (EF) for Zn and Pb in analysed profiles against a background of production volume of mines of the Olkusz-Bolesławiec Zn-Pb ores region until 2005 (after Włodarz 2006, simplified)

Okres wydobywania <i>Exploitation period</i>	Kopalnie <i>Mines</i>	Wydobycie rudy (tony) <i>Ore extraction (tons)</i>	Ilość metalu (tony) <i>Amount of metal (tons)</i>		Wskaźnik wzbogacenia (min-max) <i>Enrichment factor (min-max)</i>	
			Zn	Pb	Wolbrom	Otrębowski Brzegi
Okres sztolniowy XII–XVII w. <i>Adit period 12<sup>th</sup>–17<sup>th</sup> century</i>	Szybowe i sztolniowe <i>Shaft and adit</i>	120 000	-	27 000	b.d.	Zn – 2,80 Pb – 3,68
Okres kopalni galmanu XIX–XX w. <i>Galman's mine period 19<sup>th</sup>–20<sup>th</sup> century</i>	„Bolesław”, „Jerzy”, „Józef”, „Ulisses”	4 600 000	450 000	60 000	Zn – 0,86–1,00 Pb – 3,74–5,22	Zn – 0,62–2,04 Pb – 3,48–11,63
Współczesne kopalnie rud siarczkowych <i>Contemporary sulphide ores mines</i>	„Bolesław”, „Olkusz”, „Pomorzany	110 650 000	4 580 000	1 719 000	Zn – 0,89–2,23 Pb – 3,07–4,65	Zn – 2,11–7,10 Pb – 0,07–3,57

Różnice w składzie chemicznym osadów badanych profili znajdują odzwierciedlenie w wynikach analizy składowych głównych. Należy podkreślić, że analizę składowych głównych wykonano dla całych profili W3 i JB-1 łącznie, bez podziału na osady współczesne i referencyjne. Tym samym wkłady poszczególnych pierwiastków do składowych głównych stanowią odzwierciedlenie korelacji między nimi, jaka ma miejsce w całości badanych profili. Z wyodrębnionych grup składników o podobnych typach zmienności stratygraficznej składu chemicznego wynika, że w przypadku profilu W3 już pierwszą (PC1), skorelowaną dodatkowo z koncentracją Fe, Cu, Zn, Pb, Ni i Cr, można uznać za wskaźnik antropopresji. Z drugiej strony współwystępowanie tych metali traktować można jako zjawisko powszechne, wynikające z sorbowania metali przez materiały ilaste oraz rozproszenia tych metali w skałotwórczych minerałach krzemianowych, węglanach oraz tlenkach żelaza (Polański 1988). Znajduje to potwierdzenie w kulminacjach wymienionych wyżej metali, towarzyszących wyższemu udziałowi materii mineralnej w osadach. W przypadku profilu osadów z Otrębowski Brzegów dopiero w wyjaśnieniu drugiej składowej (PC2) największy udział mają pierwiastki śladowe, w tym zwłaszcza Zn, Cu i Cr oraz w mniejszym stopniu Pb. Z zestawienia stratygraficznej zmienności krzywych trzech głównych składowych z fazami rozwoju górnictwa rud Zn i Pb w południowej Polsce wynika, że tylko w przypadku profilu osadów z Wolbromia może-

my mówić o zapisie początków eksploatacji tego surowca (faza 1 na rys. 5). Również w przypadku kolejnej fazy, związanej z wydobywaniem srebronośnej galeny i udokumentowanej przekazami historycznymi (m.in.: Cabała, Sutkowska 2006; Godzik, Woch 2015), krzywa PC1 dla profilu W3 wykazuje bardziej wyraźny wzrost niż składowe PC1 i PC2 obliczone dla profilu JB-1 (faza 2 na rys. 5). Ze względu na przerwę w sedentacji autochtonicznej materii organicznej w okresie odpowiadającym pełnemu i późnemu średniowieczu niemożliwe jest odczytanie wpływu rozkwitu górnictwa galmanu czerwonego z okolic Bytomia, Tarnowskich Gór i Olkusza na skład chemiczny osadów torfowych. Najwyższe wartości składowych głównych stwierdzono dla 2 połowy XIX wieku, czyli początku eksploatacji siarczkowych rud Zn (faza 3 na rys. 5), nieco mniejsze zaś dla okresu odkrycia i eksploatacji nowych pokładów i działalność kopalni w II połowie XX wieku (faza 4 na rys. 5).

## Wnioski

W związku z narastającą antropopresją osady biogeniczne stanowią cenny przedmiot zainteresowania wielu badaczy, gdyż ich skład chemiczny pozwala na rozpoznanie współczesnych i dawnych warunków sedymentacji oraz określenie stopnia dostawy do środowiska pierwiastków śladowych. Problematyka ta wymaga jednak prowadzenia badań interdyscyplinarnych ze względu na różne możliwości wiązania metali (tzw. fazy chemicz-

ne), problemy z określeniem lokalnego czy regionalnego tła geochemicznego, mnogość metod oceny jakości zanieczyszczenia osadów, zróżnicowanie form aktywności gospodarczej człowieka oraz lokalizację zbiorników akumulacji biogenicznej w stosunku do prehistorycznego osadnictwa (Bojakowska, Sokołowska 1998; Borówka 2007; Hildebrandt-Radke i in. 2011; Tylmann i in. 2011; Forysiak i in. 2012).

Ilość danych dotyczących uwarunkowań zróżnicowania składu chemicznego osadów torfowisk wysokich w Polsce Południowej wciąż jest niewielka, zwłaszcza w kontekście masowej eksploatacji złóż mineralnych prowadzonej na Górnym Śląsku oraz w Małopolsce. Mimo niezbyt licznego zbioru danych geochemicznych dla dwóch badanych torfowisk, przedstawiony w artykule sposób interpretacji zawartości pierwiastków śladowych wskazuje na przydatność zarówno podstawowych, jak i wielowymiarowych analiz statystycznych.

Wyniki przeprowadzonych badań torfowisk pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków na temat czynników kształtujących skład chemiczny zróżnicowanych genetycznie torfów:

- badane osady dwóch wybranych torfowisk w Polsce Południowej charakteryzują się bardzo zróżnicowanym składem chemicznym. Koncentracja oznaczonych pierwiastków śladowych waha się w szerokim przedziale od wartości nieco niższych niż wartości lokalnego tła geochemicznego do stężeń ekstremalnie wysokich (np. Pb, Zn);

- koncentracja pierwiastków w badanych torfach zależy od litologii osadu (miąższość torfów wysokich w przypadku stanowiska Otrębowskie Brzegi jest około 10 razy większa niż na stanowisku w Wolbromiu), stopnia rozkładu torfów (przewaga torfu amorficznego nad torfem włóknistym w przypadku torfowiska w Wolbromiu) oraz lokalnych warunków hydroklimatycznych, determinujących przerwy w sedimentacji autochtonicznej materii organicznej;

- większa zmienność litologiczna w przypadku torfowiska Otrębowskie Brzegi znajduje odzwierciedlenie w większym zakresie wartości badanych metali. W torfowisku tym największe koncentracje pierwiastków śladowych udokumentowano w torfie wysokim, którego narastanie zostało zapoczątkowane w XV w p.n.e. Przyczyną wyraźnego wzrostu zawartości K w stropie badanych złóż jest odlesienie zlewni w ostatnich kilkuset latach, co znajduje potwierdzenie w diagramach palinologicznych. Dotyczy to zarówno torfowiska Wolbrom, położonego w sąsiedztwie Wyżyny Miechowskiej, która jest obszarem ty-

powo rolniczym, bardzo słabo zalesionym oraz torfowiska Otrębowskie Brzegi, zlokalizowanego w rolniczym regionie babiogórskim z rozwiniętym pasterstwem;

- zastosowanie analizy *multiproxy* pozwoliło na udokumentowanie synchronicznego zapisu oddziaływania czynników antropogenicznych o zasięgu regionalnym (np. emisja ołowiu ze spalania paliw) w torfowiskach różniących się położeniem geologicznym i geomorfologicznym, rodzajem osadu oraz lokalnymi warunkami rozwoju, tym samym negując przyjętą hipotezę badawczą.

## Podziękowania

Autorzy składają podziękowania prof. dr. hab. Ryszardowi Borówce oraz mgr inż. Julicie Tomkowiak z Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Szczecińskiego za umożliwienie wykonania analiz geochemicznych, owocną współpracę i cenne konsultacje. Dziękujemy również dr inż. Ewelinie Zając z Wydziału Inżynierii Środowiska i Geodezji Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie za wykonane analizy makroszczątków botanicznych.

Badania zostały sfinansowane w ramach środków własnych Instytutu Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktycznego Politechniki Śląskiej oraz badań statutowych Zakładu Ekorozwoju i Kształtowania Środowiska Geograficznego IG UP im. KEN w Krakowie w ramach projektów: „Naturalne i antropogeniczne przekształcenia środowiska geograficznego w Polsce południowej i południowo-wschodniej” oraz „Antropocen jako epoka przekształceń środowiska przyrodniczego”. Badania izotopowe zrealizowano w ramach współpracy międzynarodowej MSWiA między Polską a Walią (WBI: 2014–2016 i WBI: 2017–2019).

## Literatura

- Borcoş M., Udubaşu G. 2012. Chronology and characterisation of mining development in Romania. *Romanian Journal of Earth Sciences* 86: 17-26.
- Baumgart-Kotarba M. 1992. Rozwój geomorfologiczny Kotliny Orawskiej w warunkach ruchów neotektonicznych. *Studia Geomorphologica Carpatho-Balcanica* XXV-XXVI: 5-27.
- Bojakowska I., Lech D. 2008. Zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w torfach występujących na obszarze Polski. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Górnictwo* 285: 31-41.
- Bojakowska I., Sokołowska G. 1998. Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. *Przegląd Geologiczny* 46,1: 49-54.
- Bojakowska I., Tołkanowicz E. 2015. Zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w osadach torfowisk Otałżyno, Huczwa i Stoczek. *Biuletyn*

- Państwowego Instytutu Geologicznego 464: 5-16.
- Borówka R.K. 2007. Geochemiczne badania osadów jeziornych strefy umiarkowanej. *Studia Limnologia et Telmatologica* 1: 33-42.
- Cabała J. 2000. Jakość oraz wtórne zmiany chemizmu rud Zn-Pb w olkuskim rejonie złożowym. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 6: 117-141.
- Cabała J. 2009. Metale ciężkie w środowisku glebowym olkuskiego rejonu eksploatacji rud Zn-Pb. *Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach* 2729.
- Cabała J., Sutkowska K. 2006. Wpływ dawnej eksploatacji I przeróbki rud Zn-Pb na skład mineralny gleb industrialnych, rejon Olkusza i Jaworzna. *Prace Naukowe Instytutu Górniczo-Politechniki Wrocławskiej, seria Studia i Materiały* 32: 13-22.
- Coggins A.M., Jennings S.G., Ebinghaus R. 2006. Accumulation rates of the heavy metals lead, mercury and cadmium in ombrotrophic peatlands in the west of Ireland. *Atmospheric Environment* 40: 260-278.
- Czekaj-Zastawny A. 2000. Kultura ceramiki wstępowej rytej w zachodniej części Małopolski – materiały do badań nad geografią osadnictwa. *Sprawozdania Archeologiczne* 52: 49-95.
- De Vleeschouwer F., Fagel N., Cheburkin A., Pazdur A., Sikorski J., Mattielli N., Renson V., Fiałkiewicz B., Piotrowska N., Le Roux G. 2009. Anthropogenic impacts in North Poland over last 1300 years – a record of Pb, Zn, Cu, Ni and S in an ombrotrophic peat bog. *Science Total Environment* 407: 5674-5684.
- Dyakowska J. 1928. Historia torfowiska „Na Czerwonym” pod Nowym Targiem w świetle analizy pyłkowej. *Sprawozdania Komisji Fizjograficznej PAU* 63: 129-150.
- Fiałkiewicz-Kozieł B., Śmieja-Król B., Palowski B. 2011. Heavy metal accumulation in two peat bogs from southern Poland. *Studia Quaternaria* 28: 17-24.
- Fiałkiewicz-Kozieł B., De Vleeschouwer F., Mattielli N., Fagel N., Palowski B., Pazdur A., Śmieja-Król B. 2018. Record of Anthropocene pollution sources of lead in disturbed peatlands from Southern Poland. *Atmospheric Environment* 179: 61-68.
- Fortescue J.A.C. 1980. Environmental geochemistry. A holistic approach. Springer-Verlag, New York.
- Forysiak J., Borówka R.K., Kloss M., Obremska M., Okupny D., Żurek S. 2012. Geologiczna i geomorfologiczna charakterystyka torfowiska Rąbień oraz wstępne wyniki badań osadów biogenicznych. *Acta Geographica Lodziana* 100: 65-76.
- Gilewska S. 1972. Wyżyny Śląsko-Małopolskie. W: M. Klimaszewski (red.) *Geomorfologia Polski*, t. I. PWN, Warszawa: 232-339.
- Godzik B., Woch M.W. 2015. History of mining in the Olkusz region. W: B. Godzik (red.) *Natural and historical values of the Olkusz Ore-bearing Region*. Instytut Botaniki im. W. Szafera, Kraków: 29-36.
- Hammer Ø., Harper D.A.T., Ryan P.D. 2001. PAST: Paleontological Statistics software package for education and data analysis. *Paleontologia Electronica* 4: 1-9.
- Hemming F.E., McLennan S.M. 2001. Pb isotope compositions of modern deep sea turbidities. *Earth and Planetary Science Letters* 184: 489-503.
- Hildebrandt-Radke I., Janczak-Kostecka B., Szychalski W. 2011. Zapis procesów prehistorycznej antropresji w otoczeniu stanowiska archeologicznego w Bruszcze (centralna Wielkopolska) na podstawie badań osadów rynny glacialnej Samicy. *Landform Analysis* 16: 87-91.
- Holyńska B., Ostachowicz B., Ostachowicz J., Samek L., Strela C., Wachniew P., Węgrzynek D. 1998. Zmiany stężenia metali ciężkich w torfie z Puścizny Rękowiańskiej. Krajowe Sympozjum „Technika w przemyśle, medycynie, rolnictwie i ochronie środowiska”. Kraków: 135-140.
- Horawski M. 1962. Czynniki hydrologiczne w powstawaniu torfowisk wysokich. *Roczniki Gleboznawcze* XI: 147-160.
- Jost H. 2004. Dzieje górnictwa i hutnictwa w Tatrach Polskich. Towarzystwo Muzeum Tatrzańskiego im. Dra Tytusa Chałubińskiego, Zakopane.
- Kołaczek P., Fiałkiewicz-Kozieł B., Karpińska-Kołaczek M., Gałka M. 2010. The last two millennia of vegetation development and human activity in the Orawa-Nowy Targ Basin (south-eastern Poland). *Acta Palaeobotanica* 50,2: 133-148.
- Koperowa W. 1962. Późnoglacialna i holocenska historia roślinności Kotliny Nowotarskiej. *Acta Palaeobotanica* 2,3: 1-62.
- Kosiński K., Lipka K., Mozdzen M. 1994. Zawartość metali ciężkich w torfach. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej w Krakowie. Inżynieria Środowiska* 15: 115-125.
- Krapiec M., Margielewski W., Korzeń K., Szychowska-Krapiec E., Nalepka D., Łajczak A. 2016. Late Holocene palaeoclimate variability: The significance of bog pine dendrochronology related to peat stratigraphy. The Puścizna Wielka raised bog case study (Orawa – Nowy Targ Basin, Polish Inner Carpathians). *Quaternary Science Reviews* 148: 192-208.
- Kruk J. 1970. Badania poszukiwawcze i weryfikacyjne w górnym i środkowym dorzeczu Szreniawy. *Sprawozdania Archeologiczne* XXII: 271-294.
- Kwiatkowski A. 1971. Nieorganiczne składniki torfu. *Biuletyn Torf* 4, 31: 1-17.
- Latałowa M. 1976. Diagram pyłkowy osadów późnoglacialnych i holocenskich z torfowiska w Wolbromiu. *Acta Palaeobotanica* 17,1: 55-80.
- Latałowa M., Nalepka D. 1987. A study of the Late-Glacial and Holocene vegetational history of the

- Wolbrom area (Silesian-Cracovian Upland). *Acta Palaeobotanica* 27,1: 75-115.
- Lipka K., Zajac E. 2014. Stratygrafia torfowisk Kotliny Orawsko-Nowotarskiej. Wydawnictwo Art-Tekst, Kraków.
- Ładygin Z. 1984. 7 dni na Orawie Polskiej. Przewodnik turystyczny. PTTK Kraj, Warszawa-Kraków.
- Maksimow A. 1965. Torf i jego użytkowanie w rolnictwie. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
- Malawska M., Wilkomirski B. 2004. Geochemistry and geochemical differentiation on major elements in selected peat bog profiles (south-east of Poland). *Soil Science and Plant Nutrition* 50,6: 925-930.
- Michno A. 2004. Transformacja doliny dolnej Nidzicy w holocenie. Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków.
- Mighall T.M., Timberlake S., Foster I.D.L., Krupp E., Singh S. 2009. Ancient copper and lead pollution records from a raised bog complex in Central Wales, UK. *Journal of Archeological Science* 36: 1504-1515.
- Millot R., Allegre C.J., Gaillardet J., Roy S. 2004. Lead isotopic systematics of major river sediments: a new estimate of the Pb isotopic composition of the Upper Continental Crust. *Chemical Geology* 203: 75-90.
- Obidowicz A. 1976. Geneza i rozwój torfowiska w Wolbromiu. *Acta Palaeobotanica* 17,1: 45-54.
- Obidowicz A. 1992. Major aspects of the history of vegetation in the Podhale area (Inner West Carpathians, S Poland). Veröff.Geobot.Inst. ETH, Stiftung Rubel, Zurich, 107: 172-176.
- Okruszko H. 1976. Zasady rozpoznawania i podziału gleb hydrogenicznych z punktu widzenia potrzeb melioracji. *Biblioteczka Wiadomości Instytutu Melioracji i Użytków Zielonych* 52: 7-53.
- Pasieczna A. 2008. Wpływ przemysłu na środowisko przyrodnicze regionu śląsko-krakowskiego. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 24,2: 67-85.
- Pawełczyk F., Chróst L., Magiera T., Michczyński A., Sikorski J., Tudyka K., Zajac E. 2017. Radiocarbon and lead-210 age depth model and trace elements concentrations in the Wolbrom fen (S Poland). *Geochronometria* 44: 40-48.
- Pawełczyk F., Michczyński A., Tomkowiak J., Tudyka K., Fagel N. 2018. Mid to Late Holocene elemental record and isotopic composition of lead in a peat core from Wolbrom (S Poland). *Mires and Peat* 21: 1-13.
- Pawełczyk F., Bloom K., Jucha W., Michczyński A., Okupny D., Sikorski J., Tomkowiak J., Zajac E., Fagel N. w druku. Reconstruction of atmospheric lead and heavy metal pollution in the Otrębowski Brzegi peatland (S Poland). *Atmospheric Environment*.
- Pawłowski D., Borówka R.K., Kowalewski G., Luoto T.P., Milecka K., Nevalainen L., Okupny D., Płóciennik M., Woszczyk M., Tomkowiak J., Zieliński T. 2016. The response of flood-plain ecosystems to the Late Glacial and Early Holocene hydrological changes: A case study from a small Central European river valley. *Catena* 147: 461-428.
- Polański A. 1988. Podstawy geochemii. Wyd. Geol., Warszawa.
- Poller U., Todt W., Kohut M., Janak M. 2001. Nd, Sr, Pb isotope study of the Western Carpathians: implications for Palaeozoic evolution. *Schweizerische Mineralogische and Petrographische Mitteilungen* 81: 159-174.
- Rybníček K., Rybníčková E. 2002. Vegetation of the Upper Orava region (NW Slovakia) in the 11000 years. *Acta Palaeobotanica* 42,2: 153-170.
- Rydelek P. 2011. Geneza i skład części mineralnych wybranych złóż torfów niskich Wysoczyzny Lubartowskiej. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie* 11,2: 135-149.
- Rydelek P. 2013. Origin and composition of mineral constituents of fen peats from Eastern Poland. *Journal of Plant Nutrition* 36: 911-928.
- Rydlewski J., Valde-Nowak P. 1984. Z najdawniejszej przeszłości Orawy. *Wierchy* 51: 7-25.
- Rydzewski J. 1972. Badania poszukiwawcze i weryfikacyjne w dolnym dorzeczu Szreniawy. *Sprawozdania Archeologiczne XXIV*: 267-294.
- Rydzewski J. 1986. Przemiany stref zasiedlania na wyżynach lessowych Zachodniej Małopolski w epoce brązu i żelaza. *Archeologia Polski XXXI*: 125-194.
- Salminen R. (red.) 2005. Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps. Geological Survey of Finland, Espoo.
- Shotyk W. 1988. Review of the inorganic geochemistry of peats and peatland waters. *Earth-Science Reviews* 25,2: 95-176.
- Shotyk W. 1996. Peat bog archives of atmospheric metal deposition: geochemical assessment of peat profiles, natural variations in metal concentrations, and metal enrichment factors. *Environmental Reviews* 4,2: 149-183.
- Słowiński M., Marcisz K., Płóciennik M., Obremska M., Pawłowski D., Okupny D., Słowińska S., Borówka R.K., Kittel P., Forsyjak J., Michczyńska D.J., Lamentowicz M. 2016. Drought as a stress driver of ecological changes in peatland – A palaeoecological study of peatland development between 3500 BCE and 200 BCE in central Poland. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 461: 272-291.
- Stanisz A. 2007. Przystępny kurs statystyki. T. 3. Analizy wielowymiarowe. Kraków.
- Starkel L., Soja R., Michczyńska D.J. 2006. Past hydrological events reflected in the Holocene history of Polish rivers. *Catena* 66: 24-33.
- Starkel L., Michczyńska D.J., Krapiec M., Margielewski W., Nalepka D., Pazdur A. 2013. Progress in the Holocene chrono-climatostrati-

- graphy of Polish territory. *Geochronometria* 40: 1-21.
- Stepanova A.V., Pokrovsky O.S., Viers J., Mironycheva-Tokareva N.P., Kosykh N.P., Vishnyakova E.K. 2015. Elemental composition of peat profiles in western Siberia: Effect of the micro-landscape position and permafrost coverage. *Applied Geochemistry* 53: 53-70.
- Tylmann W., Łysek K., Kinder M., Pempkowiak J. 2011. Regional pattern of heavy metal content in lake sediments in Northeastern Poland. *Water, Air & Soil Pollution* 216: 217-228.
- Woch M.W. 2015. Characteristics of landscape features related to mining and metallurgy in the Olkusz region. W: B. Godzik (red.) *Natural and historical values of the Olkusz Ore-bearing Region*. Instytut Botaniki im. W. Szafera, Kraków: 43-54.
- Włodarz B. 2006. Zabytkowa kopalnia górnictwa kruszcowego w Olkuszu – perspektywy uruchomienia. *Górnictwo i Geoinżynieria* 30,4: 131-141.
- Wójcikiewicz M. 1979. Stratygrafia torfowiska Bór na Czerwonem z uwzględnieniem zespołów subfesylnych oraz rozmieszczenia i zróżnicowania współczesnych zbiorowisk roślinnych. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej w Krakowie* 153, 10: 133-193.
- Żurek S. 1987. Złoża torfowe Polski na tle strefy torfowych Europy. *Dokumentacja Geograficzna IGiPZ PAN* 4.

## Summary

Biogenic deposits are an important component of natural elemental circulation. Peatlands are have diverse chemical compositions. These differences are dependent on many natural factors (lithology, geological structure, hydroclimatic conditions, bioaccumulation of certain elements). On the other hand, concentrations of trace elements in peatlands differs depending on the type of peat – higher concentrations are observed in fens, which are supplied mainly by groundwaters, while very low concentrations are found in ombrotrophic bogs, which are supplied by precipitations. Recently, research using geochemical analyses in peat profiles have been growing in popularity in palaeoecology and they are valuable in tracing different human activities, such as agriculture, mining and smelting.

The Wolbrom and Otrębowski Brzegi peatlands are located in Southern Poland, where very low numbers of peatlands occur in comparison to the whole country (Fig. 1). The fen in Wolbrom is located on the eastern part of Silesian-Cracovian Upland, in the Wolbrom Gate subregion, which connects Silesian Upland and Miechow Upland. It is located on the watershed between the Czarna

Przemsza and Szreniawa rivers, a few kilometres NE of Olkusz, an important zinc- and lead-ore-bearing region. The Otrębowski Brzegi peatland is on the west side of the Orava-Nowy Targ Basin, near the village of Jabłonka. The JB-1 peat core was taken from the northern part of the peatland.

After mapping both peatlands with a peat probe, two peat cores – W3 (1.06 m) and JB-1 (3.21 m) – were taken using an Instorf corer. The cores were divided with a resolution of 0.5–2.0 cm. For 84 samples, loss on ignition (LOI) was established by combustion at 550°C. Next, geochemical analyses were performed at the Geochemical Laboratory at the Faculty of Geosciences of the University of Szczecin, Poland. The concentrations of major elements (Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na) and trace elements (Ni, Cr, Cu, Pb and Zn) were measured using Atomic Absorption Spectrometry (AAS Solaar, Unicam). The deposits were divided into two levels: a deeper one that represents natural geochemical background and a sub-surface one. To assess the enrichment of trace elements in biogenic deposits, the enrichment factor (EF) was calculated using K as a conservative element. Principal Component Analysis (PCA) for 12 geochemical components was performed using PAST software. The three most important factors affecting the chemical compositions of both peat profiles were distinguished using Kaiser's criterion.

Based on the results of the W3 analyses, palaeoenvironmental changes in the last ca. 7,000 years were reconstructed. The geochemical analysis results revealed a huge anthropogenic impact on that ecosystem (Figs 2 and 3). The concentrations of elements in sub-surface deposits reached their maximum values of 715 µg/g for Zn and 347.8 µg/g for Pb. Average concentrations of other trace elements reach values of 6 µg/g for Ni, 12 µg/g for Cr up to 14 µg/g for Cu. That is why the EFs for these elements are usually lower than 1, which indicates their terrigenous supply to the peatland (Fig. 4). On the basis of PCA (Fig. 5, Tab. 1), three complementary components were identified that explained 91.6% of the geochemical variability of the deposit. PC1 explains 67.1% of the total variance and K, Fe, Pb, Zn and Cr have the biggest positive influence on it, and organic matter and Ca have the largest negative influence. PC2 is associated with Mn, Mg, Cu and Zn. PC3 is associated with a contribution of Mg and Na.

Lake sediments (mainly organic and calcareous gyttja) found in the bottom part of profile JB-1 reveal the lacustrine genesis of the peatland. Radiocarbon dating showed that in this peatland the sedimentation of autochthonous organic matter star-

ted in the Atlantic period (ca. 4200 BC). Generally, the concentration ranges of the tested elements were wider than in Wolbrom (Figs 2, 3). In the case of reference deposits, maximum concentrations for Ni (52.7  $\mu\text{g/g}$ ), Zn (43.9  $\mu\text{g/g}$ ) and Cr (38.2  $\mu\text{g/g}$ ) were noted. For these metals and for Cu the concentrations in sub-surface sediments reached maximum values. The structure of calculated enrichment factors (EF) is similar to deposits from Wolbrom (Fig. 4, Tab. 2). PCA analysis revealed 3 components that together explain 77.3% of the total variance (Fig. 5, Tab. 1). PC1 is strongly positively correlated with Na, K, Mg and Fe but explains only 37.5% of the total variance. Mn, Zn and Ni are classified in PC2, which explains 24.1% of the total variance. PC3 is positively correlated with Ca and negatively correlated with Pb. The Pb isotopic analysis allowed us to reconstruct the lead sources in the investigated peatlands. In both peatlands the upper part of the cores, which corresponds to the period from industrial revolution to a present day,

was characterised by modern airborne pollution. In the W3 core, Pb isotopic analysis showed a strong influence of local Zn–Pb ores (Fig. 6).

Biogenic deposits are very valuable for researchers. Knowledge about their chemical composition make it possible to reconstruct modern and past sedimentation conditions and to assess trace element supply to the peatland. The performed analyses allowed several conclusions to be drawn:

- the chemical compositions of the two studied peatlands in southern Poland are very diverse. The concentrations of tested elements range between very low and extremely high (e.g. Pb, Zn);
- the concentrations of tested elements depend on the type of deposit. Higher concentrations of tested elements were found in ombrotrophic peat;
- applying statistical methods, the problem of outliers was encountered. This relates to the bottom peat as well as the sub-surface part.