

## SKŁAD CHEMICZNY OSADÓW BAGIENNYCH Z DOLINY RAWKI (TORFOWISKO KOPANICHA, RÓWNINA ŁOWICKO-BŁOŃSKA)

RYSZARD K. BORÓWKA<sup>1</sup>, JULITA TOMKOWIAK<sup>1</sup>, DANIEL OKUPNY<sup>2</sup>, JACEK FORYSIAK<sup>3</sup>

**A d r e s a u t o r ó w:** 1 – Uniwersytet Szczeciński, Wydział Nauk o Ziemi, Zakład Geologii i Paleogeografii, ul. Mickiewicza 18, 70-383 Szczecin, e-mail: ryszard@univ.szczecin.pl; 2 – Uniwersytet Pedagogiczny im. KEN, Wydział Geograficzno-Biologiczny, Instytut Geografii, Zakład Ekorozwoju i Kształtowania Środowiska Geograficznego, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków; 3 – Uniwersytet Łódzki, Wydział Nauk Geograficznych, Katedra Geomorfologii i Paleogeografii, ul. Narutowicza 88, 90-139 Łódź

**A b s t r a k t.** Analizę geochemiczną przeprowadzono dla osadów organicznych z torfowiska Kopanicha w dolinie środkowej Rawki. Z profilu Kop-1, zlokalizowanego w centralnej części mokradła, pobrano do analiz geochemicznych 59 próbek osadów (do głębokości 3,1 m), reprezentujących 2,5-cm segmenty rdzenia. W próbkach tych oznaczono straty na prażeniu w temperaturze 550°C, informujące o zawartości materii organicznej oraz oznaczono pierwiastki o wymowie paleogeograficznej: Na, K, Mg, Ca, Fe, Mn i metale ciężkie: Cu, Zn i Pb. Stosując analizę skupień wydzielono siedem lokalnych poziomów geochemicznych (LGZ), różniących się istotnie pod względem składu chemicznego osadów. Dla serii osadów torfowych określono również związki korelacyjne pomiędzy analizowanymi metalami, a także materią organiczną oraz obliczonymi wskaźnikami geochemicznymi: Ca/Mg, Na/K, Na+K+Mg/Ca, Fe/Ca, Fe/Mn, Cu/Zn, pozwalającymi na rekonstrukcję warunków akumulacji analizowanych osadów. W toku analizy składowych głównych zidentyfikowano 10 głównych czynników, z których wybrano trzy pierwsze – PC1, PC2 i PC3, wyjaśniające łącznie 78,98% wariancji. Do głównych czynników kształtujących skład chemiczny holocenickich osadów organicznych w dolinie Rawki zaliczono sorpcję metali przez materię organiczną i uwodnione tlenki żelaza, zmienność akumulacji minerałów ilastych w środowisku sedymentacyjnym, warunki oksydacyjno-redukcyjne oraz działalność człowieka.

**S ł o w a k l u c z o w e:** osady torfowe, mokradło torfotwórcze, dolina rzeczna, geochemia, środkowa Polska

### WPROWADZENIE

Torfowisko Kopanicha, o powierzchni około 70 ha, zajmuje fragment terasy w zachodniej części doliny Rawki, w okolicy wsi Budy Grabskie koło Skierniewic ( $\varphi$  52°00'19"–52°01'05"N;  $\lambda$  20°11'05"–20°11'46"E). Torfowisko to, stanowiące obecnie florystyczny

i leśny rezerwat przyrody, było w ostatnich latach przedmiotem szczegółowych badań geologicznych, geomorfologicznych i paleoekologicznych (DOMIŃCZAK, OKUPNY 2010; FORYSIAK i in. 2011; FORYSIAK 2012; PAWŁOWSKI i in. 2012). W ramach projektu „Geneza i ewolucja torfowisk dolinnych środkowej Polski i ich antropogeniczne przekształcenia” (NN 306 27673), kierowanego przez Jacka Forysiaka, wykonano między innymi badania geochemiczne osadów bagiennych pobranych z jednego z kopalnych starorzeczy, przylegających ściśle do zachodniej krawędzi doliny Rawki o wysokości rzędu 10–12 m (Ryc. 1). Krawędź ta podcina rozległą, niemal płaską powierzchnię akumulacji wodnolodowcowej, stanowiącą część Równiny Łowicko-Błońskiej (KONDRACKI 2000).

Celem tych badań jest nie tylko poznanie stratygraficznej zmienności składu chemicznego osadów bagiennych, lecz także próba rekonstrukcji warunków środowiskowych panujących podczas ich akumulacji w obrębie środkowego odcinka doliny Rawki. Szczególną uwagę zwrócono na zmiany naturalnej oraz antropogenicznie uwarunkowanej koncentracji wybranych metali w tym torfowisku.

Do badań składu chemicznego omawianych osadów bagiennych wybrano rdzeń Kop-1. Stwierdzono w nim występowanie ok. 3 metrowej serii holocenijskich torfów (DOMIŃCZAK, OKUPNY 2010; FORYSIAK 2012), w obrębie których wyróżniono następujące warstwy:

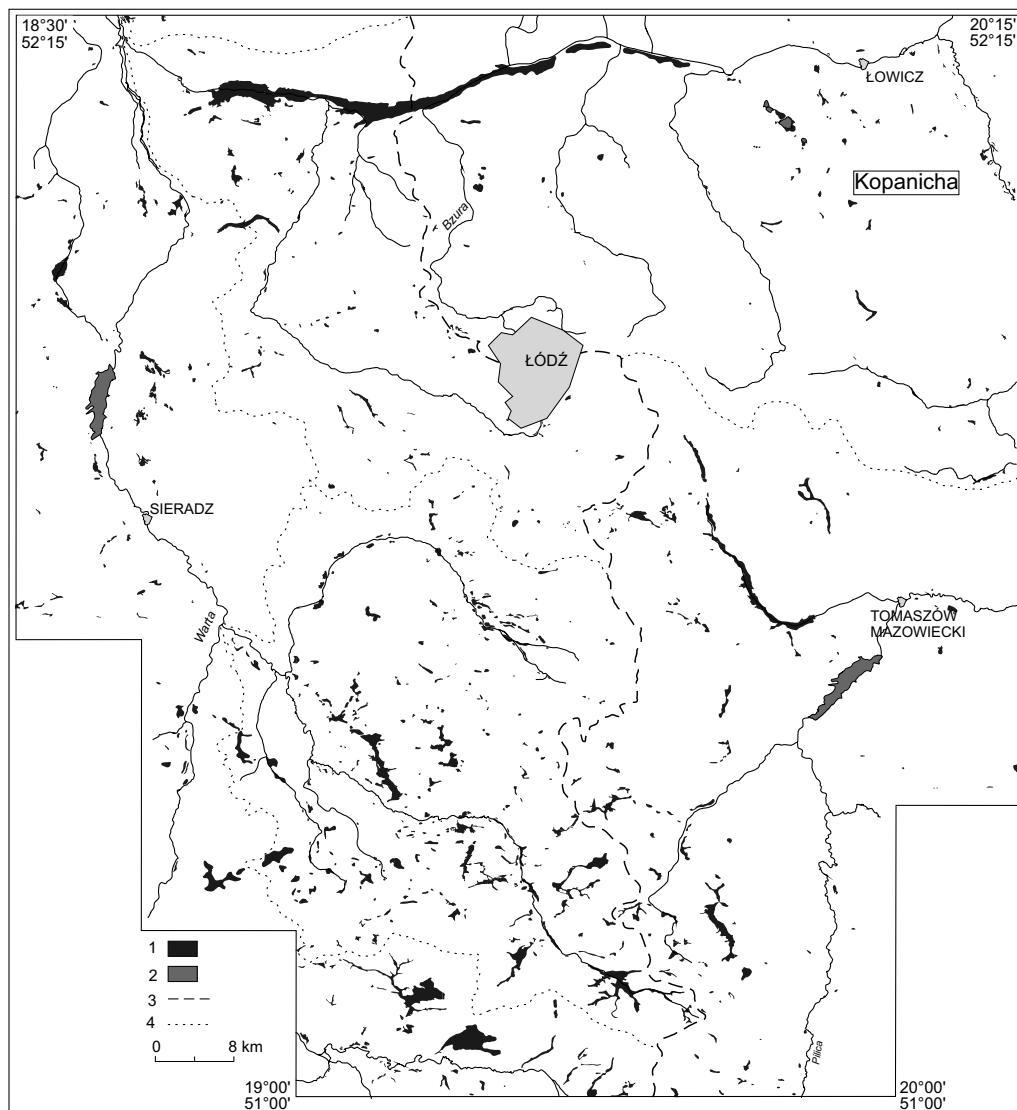
- A. 0,00–0,30 m – mursz;
- B. 0,30–0,70 m – torf mszarno-turzycowy, o zróżnicowanym stopniu rozkładu;
- C. 0,70–1,10 m – torf mechowiskowy;
- D. 1,10–1,72 m – torf turzycowo-trzcinowy z niewielkim udziałem makroszczątków drewna;
- E. 1,72–2,94 m – torf drzewny, olesowy;
- F. 2,94–3,50 m – piasek drobno- i średnioziarnisty z wkładkami torfów i spiaszczonej gytii.

Z wybranych warstw torfu pobrano próbki w celu oznaczenia ich konwencjonalnego wieku metodą radiowęglową. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 1.

## METODY BADAŃ

Z profilu Kop-1 pobrano do analiz geochemicznych 59 próbek osadów (do głębokości 3,1 m), reprezentujących 2,5-cm segmenty rdzenia. W próbkach tych oznaczono straty na prażeniu w temperaturze 550°C, informujące o zawartości materii organicznej. Uzyskany po prażeniu popiół roztwarzano na mokro w mikrofalowym mineralizatorze Speedwave firmy Berghof, przy użyciu stężonego kwasu azotowego, 10% kwasu solnego oraz perhydrolu.

W uzyskanym roztworze, przy pomocy urządzenia SOLAAR 969 firmy Unicam oznaczono metodą spektrometrii absorpcji atomowej zawartość następujących pierwiastków: Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn i Pb. Obliczono także szereg wskaźników geochemicznych (Ca/Mg, Na/K, Na+K+Mg/Ca, Fe/Ca, Fe/Mn, Cu/Zn), pozwalających na rekonstrukcję warunków akumulacji analizowanych osadów.



Ryc. 1. Położenie profilu Kop-1 z torfowiska Kopanicha na tle torfowisk regionu Łódzkiego wg Forsyśki (2012) i Okupnego i in. (2014) 1 – torfowiska; 2 – rzeki i zbiorniki wodne; 3 – dział wodny pierwszego rzędu; 4 – działły wodne drugiego rzędu

Fig. 1. Location Kop-1 profile taken from Kopanicha peatland against the peatlands of Łódź Region after Forsyśki (2012) and Okupny et al. (2014). 1 – peatlands; 2 – rivers and water reservoirs; 3 – watershed of the 1<sup>st</sup> order; 4 – watersheds of the 2<sup>nd</sup> order

Ponadto, określono wartości tła geochemicznego dla regionu łódzkiego, uśredniając wyniki oznaczeń poszczególnych pierwiastków dla osadów podłoża następujących torfowisk dolinnych: Bęczkowice, Kopanicha, Mianów oraz Wilczków. Za poziom odniesienia uznano średnią zawartość metali w osadach zaliczonych do pierwszych poziomów geochemicznych, występujących w spągu profili pobranych z wyżej

Tabela 1. Wyniki oznaczeń wieku radiowęglowego oraz wieku kalibrowanego próbek osadów z profilu Kop-1 (wg FORYSIAKA 2012, z uzupełnieniami)

Table 1. Radiocarbon dates from Kop-1 peat core and results of calibration of radiocarbon dates from Kop-1 core (after FORYSIAK 2012, with additions)

L.p.	Głębokość (m)	Rodzaj datowanego osadu	Wiek (lata <sup>14</sup> C BP)	Zakres wieku (lata cal BP)*	Mediana i dyspersja wieku (lata cal BP)	Numer lab.
1.	0,60–0,63	torf mszarno-turzycowy	3190 ± 70	3240–3560	3400 ± 160	MKL-618
2.	0,88–0,93	torf mechowiskowy	3340 ± 50	3455–3690	3572 ± 118	MKL-619
3.	1,17–1,20	torf turzycowo-trzcinowy	3840 ± 100	3960–4510	4235 ± 275	MKL-554
4.	3,36–3,39	torf zapiaszczony	7430 ± 110	8025–8410	8218 ± 192	MKL-556

\* kalibracja z prawdopodobieństwem 95% (wg <http://www.adamwalanus.pl/c14cal.html>)

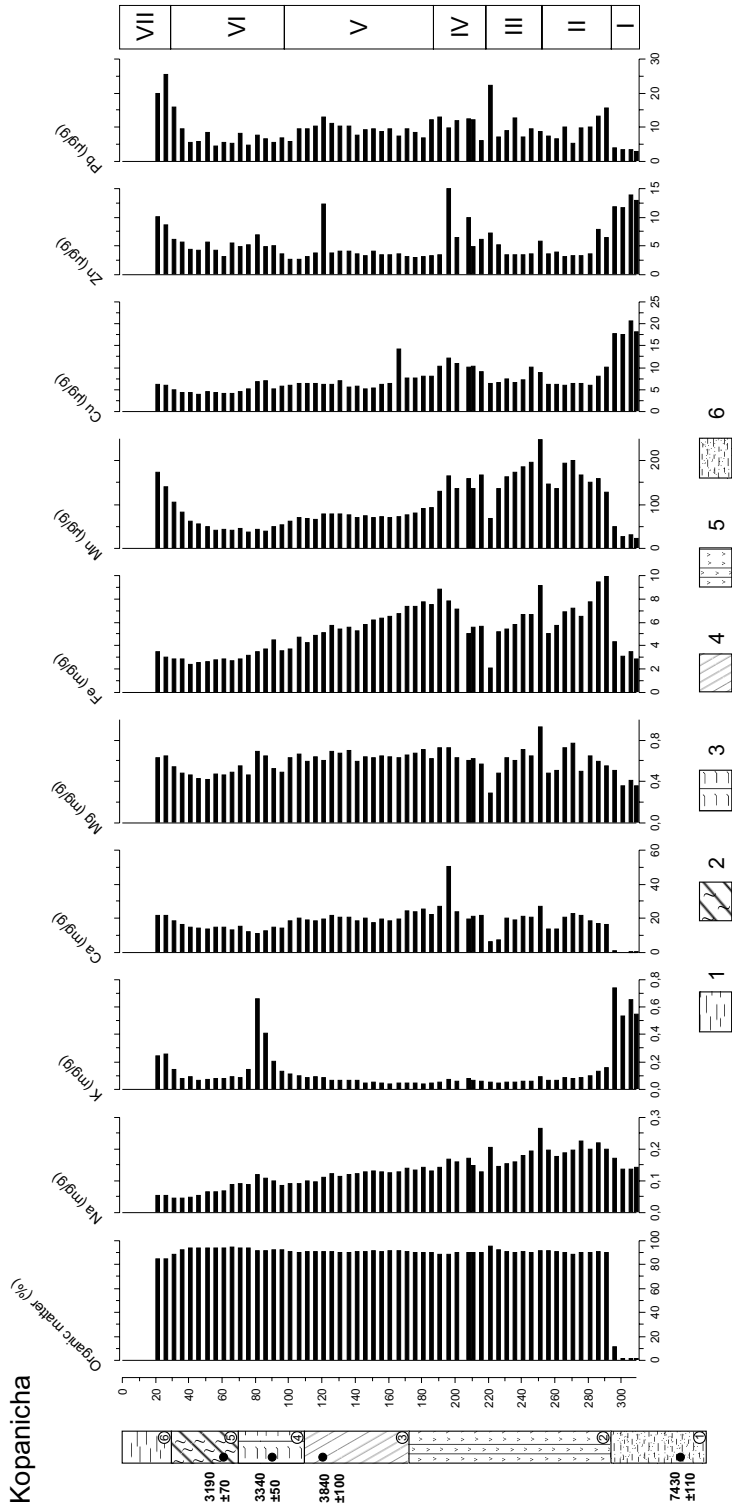
wymienionych mokradeł. Zastosowana procedura jest zgodna z metodyką przyjętą w badaniach środowiska przyrodniczego (SHOTYK i in. 1990; GALUSZKA 2006). Uzyskane wyniki tła geochemicznego (Na – 0,07 mg/g; K – 0,061 mg/g; Ca – 0,36 mg/g; Mg – 0,23 mg/g; Fe – 2,89 mg/g; Mn – 21,5 µg/g; Cu – 8,1 µg/g; Zn – 8,1 µg/g; Pb – 2,1 µg/g) umożliwiły obliczenie współczynników koncentracji oznaczonych pierwiastków oraz ich miejsca w szeregu migracyjnym, zgodnie z procedurą zaproponowaną przez BORÓWKĘ (1992). Wiadomo bowiem, że bez wzięcia pod uwagę tła geochemicznego, uwzględniającego całokształt warunków środowiskowych sprzed okresu wzmoczonego dopływu metali ciężkich, można wyciągnąć fałszywe wnioski na temat oceny rzeczywistego poziomu ich zawartości (BORÓWKA 2007).

Do prostych obliczeń statystycznych wykorzystano przede wszystkim program Microsoft Office Excel, natomiast w przypadku zastosowania metod wieloczynnikowych (analiza skupień, analiza głównych składowych) do uporządkowania i interpretacji wyników analiz geochemicznych posłużono się programem PAST – Paleontological Statistics (HAMMER i in. 2001).

## WYNIKI BADAŃ

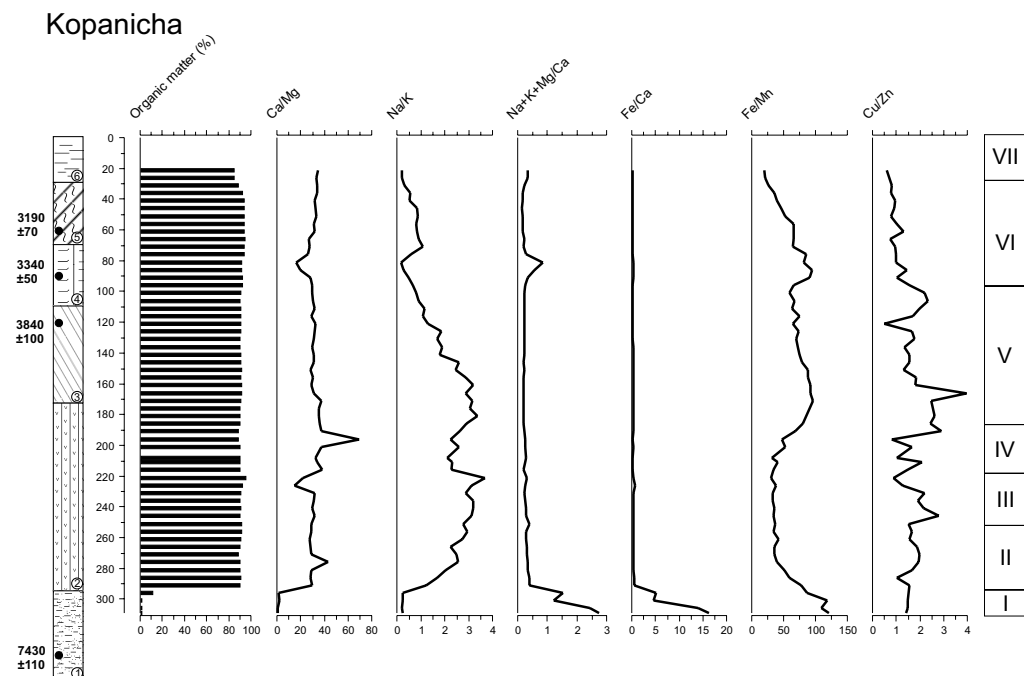
### *Stratygraficzne zróżnicowanie składu chemicznego osadów*

Wyniki badań składu chemicznego osadów zestawiono w formie wykresów obrazujących zmienność zawartości materii organicznej, oznaczonych metali oraz obliczonych wskaźników geochemicznych w układzie stratygraficznym (Ryc. 2 i 3). Stosując analizę skupień wydzielono siedem lokalnych poziomów geochemicznych (LGZ), różniących się istotnie pod względem składu chemicznego osadów. Przeciętne wartości oznaczonych elementów geochemicznych w wyróżnionych poziomach oraz w całej serii utworów torfowych prezentuje tabela 2.



Ryc. 2. Diagram geochemiczny rdzenia Kop-1. Litologia: 1 – piaski średnio- i drobnoziarniste, 2 – torf olesowy, 3 – torf turzycowiskowy, 4 – torf mechowiskowy, 5 – torf mszarno-turzycowy, 6 – mursz

Fig. 2. Geochemical diagram of the Kop-1 core. Lithology: 1 – medium and fine-grained sands, 2 – alder swamp peat, 3 – tall-sedge peat, 4 – sedge-moss peat, 5 – moss-sedge peat, 6 – muck



Ryc. 3. Pionowe zróżnicowanie wybranych wskaźników geochemicznych w osadach profilu Kop-1.  
Litolgia: patrz Fig. 2

Fig. 3. Vertical variability of selected geochemical parameters within the deposits of the Kop-1 core.  
Lithological explanation: see Fig. 2

**LGZ Kop-1/I**, występujący na głębokości od 3,10 do 2,94 m jest reprezentowany przez 4 próbki osadów piaszczystych stanowiących podłoże serii torfów. Osady te zawierają malejącą ku dołowi domieszkę materii organicznej (średnio 3,92%), a także wapnia, żelaza, manganu i ołowiu (Ryc.2 i Tab. 2). W porównaniu z pozostałą częścią profilu wyróżniają się one natomiast wysokim udziałem potasu, miedzi oraz cynku. Z przebiegu krzywych obrazujących stratygraficzne zróżnicowanie wybranych wskaźników geochemicznych wynika (Ryc. 3), że w poziomie tym maksymalną wartość uzyskuje wskaźnik erozji ( $\text{Na}+\text{K}+\text{Mg}/\text{Ca}$ ), a minimalną wskaźniki natężenia denudacji chemicznej ( $\text{Ca}/\text{Mg}$ ) oraz ( $\text{Na}/\text{K}$ ).

**LGZ Kop-1/II** obejmuje osady występujące w przedziale głębokości od 2,94 do 2,55 m, wykształcone w postaci torfu olesowego. Udział materii organicznej jest tutaj dość wysoki (ok. 90%) i w niewielkim stopniu zróżnicowany w profilu pionowym (Tab. 2 i Ryc. 2). W poziomie tym maksymalną zawartość osiągają sód oraz żelazo. W porównaniu z warunkami podłoża, wzrasta tutaj ponadto koncentracja wapnia, manganu, żelaza, manganu i ołowiu, natomiast wyraźnie spada udział potasu, miedzi i cynku. Rosną także wskaźniki denudacji chemicznej ( $\text{Ca}/\text{Mg}$  i  $\text{Na}/\text{K}$ ), a wyraźnie maleje wskaźnik erozji (Ryc. 3). Spadają również wartości stosunku  $\text{Fe}/\text{Mn}$  (Ryc. 3). W świetle dotychczasowej literatury (m.in. BORÓWKA 1992, 2001), wskazuje to na zmianę warunków redox, z redukcyjnych w części spągowej profilu, umożliwiających

Tabela 2. Kopanicha rdzeń Kop-1 – przeciętna zawartość materii organicznej oraz wybranych metali w poszczególnych lokalnych poziomach geochemicznych oraz całej serii torfów (pogrubioną czcionką zaznaczono maksima średniej zawartości oznaczonych elementów)

Table 2. Kopanicha peatland, Kop-1 core – the average content of organic matter and selected metals in each local geochemical zone and the whole series of peat (maximum content of tagged components indicated in bold font)

LGZ	MO (%)	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb
		(mg/g suchej masy)					(µg/g suchej masy)			
VII	84,70	0,054	0,253	21,83	0,643	3,27	156,79	6,07	9,35	<b>22,72</b>
VI	<b>93,00</b>	0,077	0,169	14,43	0,511	3,07	53,63	4,96	4,99	7,19
V	90,83	0,120	0,064	20,56	<b>0,647</b>	5,90	74,90	6,95	3,93	9,41
IV	89,68	0,153	0,065	<b>27,34</b>	<b>0,647</b>	6,68	149,10	10,46	7,67	10,97
III	91,65	0,187	0,060	17,28	0,614	5,85	<b>167,51</b>	7,66	4,61	11,00
II	90,29	<b>0,200</b>	0,096	18,10	0,598	<b>7,32</b>	160,42	6,92	4,43	9,48
I	3,92	0,174	<b>0,620</b>	0,49	0,410	3,44	32,85	<b>18,57</b>	<b>12,62</b>	3,50
Torfy średnia II-VII	91,06	0,130	0,102	19,01	0,601	5,37	104,78	6,88	4,96	9,76
Torfy mediana II-VII	90,81	0,128	0,075	19,03	0,628	5,43	78,34	6,33	4,03	9,44

wodną migrację żelaza i manganu, na oksydacyjne w stopie omawianego poziomu, powodujących wytrącanie się tych pierwiastków.

**LGZ Kop-1/III** występuje na głębokości od 2,55 do 2,2 m, obejmując środkową część warstwy tortu olesowego. Najwyższą koncentrację uzyskuje tutaj mangan (ok. 167 µg/g), a najniższą potas (Tab. 1). W poziomie tym obserwuje się wyraźny spadek zawartości magnezu, żelaza i manganu, a także w mniejszym stopniu wapnia i potasu, przy czym pierwiastki te osiągają bardzo niskie koncentracje w stopowej próbce, pobranej z głębokości 222,5–220,0 cm (Ryc. 2). W próbce tej zanotowano natomiast najwyższą w całym profilu zawartość materii organicznej (95,5%) oraz dość wysoką ołowiu, a także cynku oraz sodu (Ryc.1). Tutaj też maksymalną wartość osiągnął stosunek Na/K.

**LGZ Kop-1/IV** obejmuje odcinek profilu występujący na głębokości od 2,2 do 1,9 m, w którym, w porównaniu z osadami leżącymi niżej, zauważa się wyraźnie słabszy stopień rozkładu torfu olesowego (FORYSIAK 2012). W poziomie tym rośnie wyraźnie udział żelaza przy jednoczesnym spadku zawartości manganu. Swoje maksima uzyskują tu wapń i magnez (Ryc. 2 i Tab. 2). Rośnie także wartość stosunku Fe/Mn (Ryc. 3), wskazując na pewne pogorszenie się warunków tlenowych, prowadzące do uruchamiania się manganu.

**LGZ Kop-1/V** został wyróżniony na głębokości od 1,9 do 1,0 m, obejmując stropową część warstwy torfu olesowego, całą warstwę torfu turzycowo-trzciniowego

oraz spagową część torfu mechowiskowego. Zauważa się tu wyraźny spadek w kierunku stropu poziomu zawartości sodu i żelaza, przy jednoczesnym niewielkim wzroście koncentracji potasu oraz stabilizacji udziału pozostałych pierwiastków (Ryc. 2). Na uwagę zasługuje ponadto wyraźnie wyższa zawartość cynku na głębokości 122,5–120 cm, czemu towarzyszy także podwyższona koncentracja ołowiu (Ryc. 2). W poziomie tym spada stopniowo stosunek Na/K (Ryc. 3), świadcząc o wzroście roli procesów denudacji mechanicznej, dostarczającej migrującego biernie potasu. Utrzymywanie się dość wysokich wartości stosunku Fe/Mn, wskazujących na dominację warunków redukcyjnych, sprzyja migracji wodnej żelaza dwuwartościowego. Sedentacja torfów turzycowo-trzciniowych zachodzi w warunkach intensywnego podtopienia wodami rzeczными zaś silne i trwałe zabagnienie wskazuje jednocześnie na stały dopływ wód gruntowych, umożliwiając narastanie autochtonicznej materii organicznej w okresach niżówek rzecznych (ŻUREK 1993). Taki schemat zasilania środkowego odcinka doliny Rawki w wodę i warunki rozwoju torfowisk został opisany w pracy ŻURKA (1990), dotyczącej związku procesu zatorfienia z elementami środowiska przyrodniczego.

**LGZ Kop-1/VI** obejmuje warstwę torfu mszarno-turzycowego oraz stropową część torfu mechowiskowego (1,0–0,3 m). Maksymalny udział osiąga tutaj materia organiczna (93%). Jednakże na głębokości od 0,75 do 0,95 m odnotowano podwyższony udział potasu (maksymalnie do ok. 0,66 mg/g), a także w mniejszym stopniu sodu i magnezu (Ryc. 2), co może świadczyć o biernej dostawie tych pierwiastków wskutek denudacji mechanicznej. Potwierdza to wyraźnie podwyższony wskaźnik erozji, którego wartość uzależniona jest od koncentracji pierwiastków litofilnych, dostarczanych do zbiorników akumulacyjnych wraz z allochtoniczną materią mineralną (MAKSIMOW

Tabela 3. Wartości współczynników korelacji ( $r$ ) i wysokich współczynników determinacji ( $R^2$ ) obliczone dla poszczególnych metali oznaczonych w serii osadów torfowych

Table 3. Matrix of correlation ( $r$ ) and high of determination coefficients ( $R^2$ ) between the contents of organic matter and selected metals in deposits of the Kop-1 core

Kopanicha – seria torfów (N = 55)										
r / R <sup>2</sup>	MO	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb
MO	1									
Na	-0,13	1				0,55				
K	-0,11	-0,19	1							
Ca	<b>-0,57</b>	0,23	-0,23	1						
Mg	<b>-0,59</b>	0,36	0,08	<b>0,65</b>	1					
Fe	-0,41	<b>0,74</b>	-0,27	<b>0,55</b>	<b>0,64</b>	1				
Mn	<b>-0,56</b>	<b>0,68</b>	-0,18	0,43	<b>0,46</b>	<b>0,57</b>	1			
Cu	-0,36	<b>0,51</b>	-0,09	<b>0,54</b>	0,44	<b>0,65</b>	<b>0,45</b>	1		
Zn	-0,24	-0,01	0,26	0,31	-0,03	-0,06	0,19	0,25	1	
Pb	<b>-0,54</b>	0,08	0,10	0,12	0,03	0,05	0,27	0,18	0,44	1



Tabela 4. Wartości współczynników korelacji ( $r$ ) i wysokich współczynników determinacji ( $R^2$ ) obliczone dla wybranych wskaźników geochemicznych (seria osadów torfowych)Table 4. Matrix of correlation ( $r$ ) and high of determination coefficients ( $R^2$ ) between the selected geochemical parameters in deposits of the Kop-1 core

Kopanicha – seria torfów (N = 55)						
r / R <sup>2</sup>	Ca/Mg	Na/K	Na+K+Mg/Ca	Fe/Ca	Fe/Mn	Cu/Zn
Ca/Mg	1		0,55			
Na/K	0,36	1				
Na+K+Mg/Ca	<b>-0,74</b>	-0,39	1	0,94		
Fe/Ca	<b>-0,67</b>	-0,31	<b>0,97</b>	1		
Fe/Mn	<b>-0,45</b>	-0,21	<b>0,48</b>	<b>0,48</b>	1	
Cu/Zn	0,08	<b>0,55</b>	-0,08	-0,04	0,22	1

1962; ŁAWACZ i in. 1978; OKUPNY i in. 2013). Ponadto, w stropowej części omawianego poziomu wzrasta wyraźnie udział ołowiu, cynku, manganu, a także w mniejszym stopniu wapnia, magnezu i żelaza (Ryc. 2). Jednocześnie spada wartość stosunku Fe/Mn (Ryc. 3), wskazując na pojawianie się warunków oksydacyjnych, związanych najprawdopodobniej z okresowym przesuszaniem stropowej części torfowiska, czemu towarzyszy spadek zawartości materii organicznej.

**LGZ Kop-1/VII** stanowi warstwa murszu (0,3–0,0 m), z której do analiz geochemicznych pobrano dwie próbki. Stwierdzono w nich maksymalną zawartość ołowiu (ok. 22  $\mu\text{g/g}$  na głębokości od 30–20 cm), a także podwyższony udział wszystkich pozostałych pierwiastków (Ryc. 2).

### Związki korelacyjne

Dla serii osadów torfowych określono również związki korelacyjne pomiędzy analizowanymi metalami, a także materią organiczną oraz obliczonymi wskaźnikami geochemicznymi. Wyniki analizy korelacji wielokrotnej przedstawiają tabele 3 i 4.

Biorąc pod uwagę liczbę stopni swobody (N = 55), stwierdzono na podstawie rozkładu t Studenta, że powiązania statystycznie wysoce istotne (na poziomie 0,1%) istnieją dla współczynników korelacji wyższych od 0,45. W przypadku analizowanych metali, najwyższe wartości współczynników korelacji ( $r > 0,6$ ) uzyskano dla następujących par metali: Na – Fe; Na – Mn; Ca – Mg; Mg – Fe oraz Fe – Cu (Tab. 1). Jednakże tylko w przypadku relacji między sodem a żelazem uzyskano współczynnik determinacji  $R^2 =$  wyższy od 0,5. Oznacza to, że zmienność zawartości jednego z tych metali jest w około 50% wyjaśniona zmiennością drugiego.

W przypadku wskaźników geochemicznych najwyższe współczynniki korelacji i determinacji uzyskano dla par zmiennych (Tab. 4): współczynnik erozji – Fe/Ca oraz współczynnik erozji – Ca/Mg. W tym ostatnim przypadku istnieje ujemny związek korelacyjny.

*Analiza składowych głównych*

Analizę składowych głównych (principal components analysis – PCA) zastosowano dla zestawu dziesięciu zmiennych geochemicznych (materia organiczna, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb). W toku analizy zidentyfikowano 10 głównych składowych, z których wybrano trzy pierwsze – PC1, PC2 i PC3, wyjaśniające łącznie 78,98% wariancji (Tab. 5).

Tabela 5. Procent wyjaśnionej wariancji dla poszczególnych składowych

Table 5. Percent variation for each component

Składowe główne	% całkowitej wariancji
1	<b>42,23</b>
2	<b>25,53</b>
3	<b>11,22</b>
4	7,85
5	4,46
6	3,80
7	2,27
8	1,05
9	0,87
10	0,71

Tabela 6. Korelacja zmiennych geochemicznych z trzema pierwszymi głównymi składowymi (czcionką pogrubioną wyróżniono najsilniejsze związki korelacyjne)

Table 6. Correlation of geochemical variables with three first principal components (the strongest correlations marked in bold)

Zmienne geochemiczne	PC1	PC2	PC3
Mat. org.	<b>0,82</b>	-0,48	0,04
Na	0,28	<b>0,78</b>	-0,24
K	<b>-0,81</b>	0,33	0,07
Ca	<b>0,81</b>	0,14	0,17
Mg	0,71	0,35	-0,07
Fe	0,64	0,64	-0,23
Mn	0,65	0,53	0,15
Cu	-0,55	<b>0,75</b>	-0,04
Zn	-0,59	0,47	0,51
Pb	0,39	0,04	<b>0,83</b>

Pierwsza składowa główna (PC1) jest silnie dodatnio skorelowana z zawartością materii organicznej oraz wapnia przy jednocześnie silnie ujemnej korelacji z potasem (Tab. 6). Można zatem stwierdzić, że informuje ona z jednej strony o produktywności torfowiska, a z drugiej strony o dostawie materii mineralnej. Dla oceny warunków troficznych panujących na torfowisku wykorzystano nie tylko straty prażenia, będące miarą zawartości materii organicznej, ale także zależność pomiędzy udziałem żelaza oraz wapnia, czyli tzw. wskaźnik eutrofizacji (WOJCIECHOWSKI 2000; BAŁAGA i in. 2002). A zatem procesy akumulacji materii organicznej oraz wapnia, wyjaśniające ponad 42% ogólnej zmienności geochemicznej analizowanych utworów (Tab. 5), odgrywały najważniejszą rolę w kształtowaniu składu chemicznego osadów ze stanowiska Kopanicha. Przestrzenne zróżnicowanie udziału pierwszego składnika w udokumentowanych torfach nawiązuje do położenia poszczególnych części złoża względem krawędzi doliny Rawki, zaś zmiany zawartości węglanu wapnia spowodowane są zasilaniem torfowiska wodami gruntowymi oraz obecnością węglanowych skorupki mięczaków (DOMIŃCZAK, OKUPNY 2010).

Składowa druga (PC2), wyjaśniająca ponad 25% zmienności geochemicznej osadów (Tab. 5), jest silnie skorelowana ze zmiennością zawartości sodu oraz miedzi (Tab. 6), a więc pierwiastków, które bardzo łatwo migrują w roztworach wodnych, a ich zwiększony udział świadczy o okresowym przesuszaniu torfowiska (BORÓWKA 1992). Drugi z wymienionych wyżej metali wykazuje bardzo różną mobilność geochemiczną, zależną m.in. od warunków powstawania osadów, stopnia rozkładu i humifikacji materii organicznej (MAKSIMOW, OKRUSZKO 1950; SAPEK 1986).

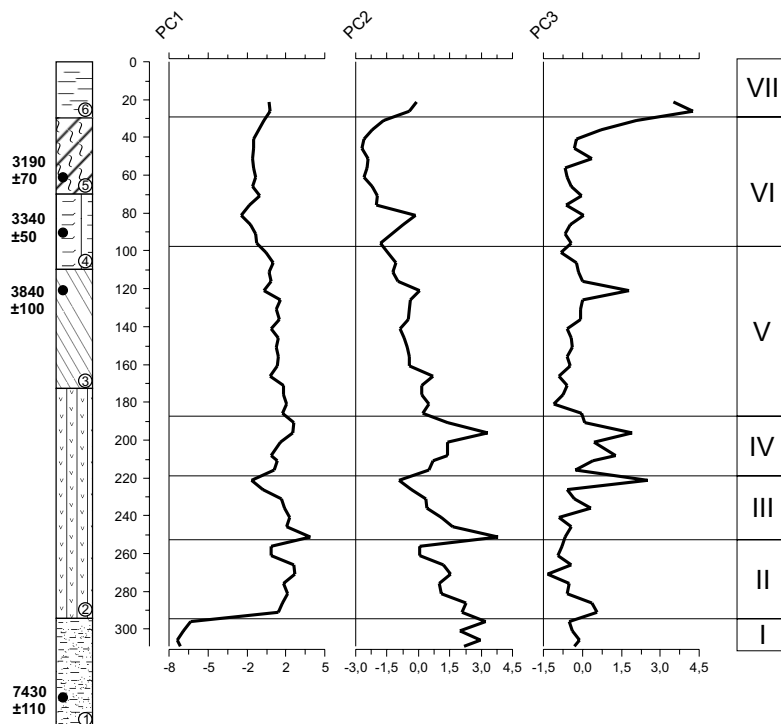
Składowa trzecia (PC3), która wyjaśnia ok. 11% zmienności geochemicznej osadów (Tab. 5), jest bardzo silnie skorelowana jedynie ze zmiennością zawartości ołowiu (Tab. 6), co pozwala na postawienie tezy o geochemicznej antropopresji na środowisko, lecz niekoniecznie w skali lokalnej, ponieważ związki ołowiu mogą być intensywnie dostarczane z dalszych odległości wskutek migracji atmosferycznej (BRÄNNVALL i in. 2001; PRATTE i in. 2013; KÜTTNER i in. 2014). Koncentracja ołowiu w analizowanym profilu nawet czterokrotnie przekracza średnią zawartość tego metalu obliczoną przez BOJAKOWSKĄ i LECHA (2008) dla torfów niskich na terenie Polski. Degradację chemiczną torfowisk związaną z nadmierną akumulacją w siedliskach hydrogenicznych metali ciężkich opisywali m.in. URBAN i MICHALSKA (2000), BOROWIEC i in. (2007) oraz KALISZ i ŁACHACZ (2009).

Stratygraficzną zmienność trzech głównych składowych, w nawiązaniu do wcześniej wyróżnionych lokalnych poziomów geochemicznych prezentuje ryc. 4.

#### *Zmiany koncentracji analizowanych metali w kontekście regionalnego tła geochemicznego*

Biorąc pod uwagę fakt, że omawiane osady bagienne torfowiska niskiego formowały się w sąsiedztwie krawędzi doliny Rawki, a jednocześnie wypełniają dawne starorzecze (por. Ryc. 1), należy przypuszczać, że powstawały one przy współdziałaniu procesów denudacyjnych. Z samego składu chemicznego osadów nie można jednak wnioskować bezpośrednio o intensywności i charakterze procesów denudacyjnych,

## Kopanicha



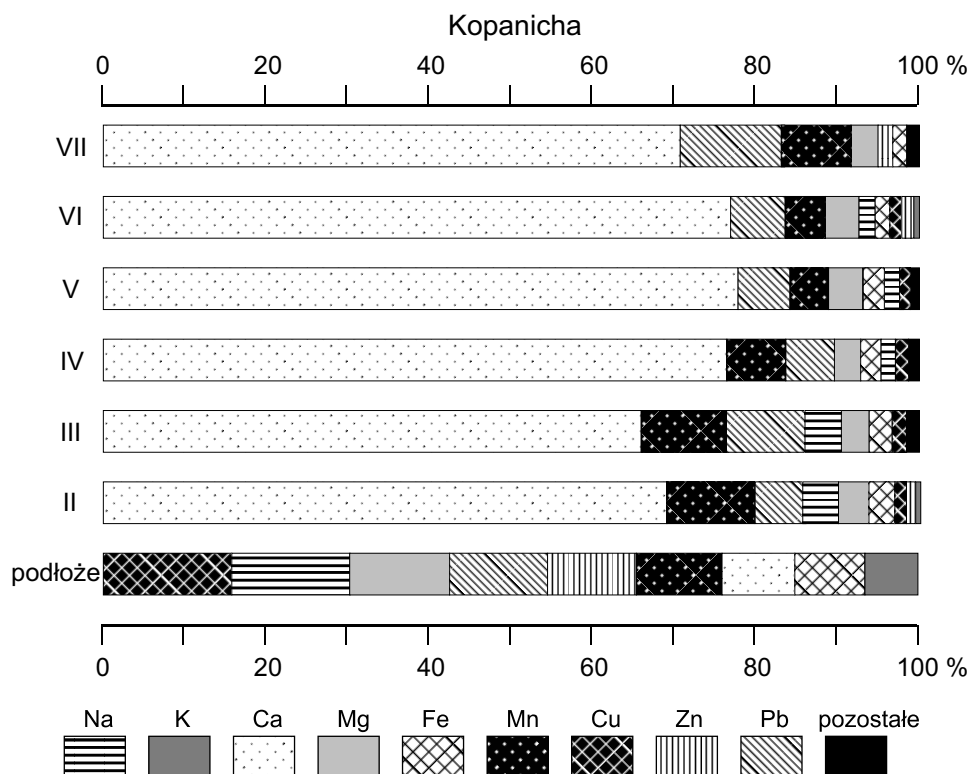
Ryc. 4. Wykresy wartości składowych głównych oraz wydzielone poziomy geochemiczne w osadach profilu Kop-1. Litologia: patrz Fig. 2

Fig. 4. Plots of principal components and distinguished geochemical zones in the Kop-1 core. Lithological explanation: see Fig. 2

a zwłaszcza udziale denudacji chemicznej (BORÓWKA 1992). Z tego też względu, posługując się procedurą opracowaną przez BORÓWKĘ (1992), dla każdego z pierwiastków obliczono współczynniki koncentracji, które po zsumowaniu umożliwiły określenie procentowego udziału wybranego metalu w szeregu migracyjnym.

Dzięki zastosowaniu tej procedury w odniesieniu do średnich zawartości oznaczonych pierwiastków w wyróżnionych wcześniej lokalnych poziomach geochemicznych (Tab. 2), udało się stwierdzić i zobrazować (Ryc. 5), które z metali odznaczają się największą lub najmniejszą koncentracją w utworach bagiennych w konfrontacji z regionalnym tłem geochemicznym, a także w jaki sposób przedstawiają się względne relacje koncentracji tych metali w układzie stratygraficznym.

We wszystkich wyróżnionych poziomach osadów bagiennych analizowanego stanowiska, na pierwszym miejscu w szeregu migracyjnym znajduje się wapń. Jest to pierwiastek łatwo migrujący wraz z wodami gruntowymi i tą drogą był dostarczany do basenu sedymentacji utworów bagiennych. W poziomach geochemicznych Kop-1/II i Kop-1/III, na drugim miejscu w szeregu migracyjnym znajduje się mangan, a na kolejnych ołów, sód magnez oraz żelazo. Obecność manganu na drugim miejscu w szeregu



Ryc. 5. Pionowe zróżnicowanie współczynników koncentracji metali wyrażone w procentach sumy tych współczynników w osadach profilu Kop-1

Fig. 5. Vertical differences in concentration coefficients for metals, expressed as per cent of the sum of these coefficients in deposits of the Kop-1 core

migracyjnym pierwiastków, kilka miejsc przed żelazem, może sugerować istnienie okresowego podtapianie wodami rzeczными na rozwój torfowiska. Wody rzeczne są bowiem zwykle bogate w jony  $Mn^{2+}$  lub transportują ten metal w formie zawiesiny koloidalnej (KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1993). Gdyby mangan wytrącał się bezpośrednio z wód gruntowych, np. w rezultacie zmian warunków oksydacyjnych, to w szeregu migracyjnym powinien znajdować się raczej po żelazie, ponieważ utlenianie  $Mn^{2+}$  przebiega trudniej i później w porównaniu z analogicznym jonem żelaza (POLAŃSKI, SMULIKOWSKI 1969). W omawianych poziomach na uwagę zasługuje również stosunkowo wysoka pozycja sodu w szeregu migracyjnym (Ryc. 5), co może sugerować okresowe przesuszanie torfowiska w czasie akumulacji osadów zaliczonych do tych poziomów.

Poziom Kop-1/IV, o miąższości 20 cm, ma charakter przejściowy. Mangan znajduje się tu jeszcze na drugim miejscu w szeregu migracyjnym, lecz zmniejsza się jego udział procentowy, spada natomiast znaczenie sodu (Ryc. 5).

W trzech górnych poziomach geochemicznych (Kop1/V, Kop-1/VI oraz Kop-1/VII) na drugie miejsce w szeregu migracyjnym przesuwają się ołów (wcześniej na miejscu trzecim), natomiast trzecie i czwarte zajmują mangan i magnez. Wysoka pozycja ołowiu

w szeregu migracyjnym pierwiastków na omawianym stanowisku jest zastanawiająca, ponieważ występuje nie tylko podczas najmłodszego holocenu, ale również znacznie wcześniej, począwszy od okresu atlantyckiego. Na tej podstawie można sądzić, że dostawa tego pierwiastka mogła być w znacznej części związana z dopływem wód gruntowych wzbogaconych nieco w ołów, który następnie wytrącał się w środowisku bogatym w materię organiczną. Jednakże okresy nieco większych koncentracji tego pierwiastka wskazują najprawdopodobniej na jego antropogeniczne pochodzenie.

## DYSKUSJA I INTERPRETACJA UZYSKANYCH WYNIKÓW

Z wcześniejszych rezultatów badań tego stanowiska wynika (FORYSIAK 2012), że akumulacja torfów rozpoczęła się tutaj w okresie atlantyckim, na co wskazują nie tylko wyniki oznaczeń wieku radiowęglowego (Tab. 1), ale także wyniki analizy pyłkowej (FORYSIAK i in. 2011; PAWŁOWSKI i in. 2012). Była ona poprzedzona fazą sedymentacji osadów mineralnych (poziom Kop-1/I), zawierających miejscami szczątki Cladocera, wskazujące na związek tej sedymentacji ze zdarzeniami powodziowymi w dolinie Rawki (PAWŁOWSKI i in. 2012).

W poziomie Kop-1/II sedentacja torfu olesowego w starorzeczu Rawki odbywała się w warunkach zmiennych. Okresowo torfowisko było podtapiane, o czym świadczy wysoki udział roślin wodno-bagiennych w diagramie pyłkowym (FORYSIAK i in. 2011; FORYSIAK 2012). Jednakże z drugiej strony, znaczny stopień rozkładu masy torfowej (FORYSIAK 2012), a także polepszenie warunków tlenowych podczas jego sedentacji, wyrażone spadkiem stosunku Fe/Mn (Ryc. 3) pokazują, że torfowisko mogło być wówczas okresowo przesuszane. Wskazuje na to także wysoki udział łatwo migrującego sodu (Ryc. 2 i 5) oraz przebieg krzywej PC2 (Ryc. 4), która jak już wspomniano może obrazować zmiany stopnia przesuszenia torfowiska. Z punktu widzenia hydrologii środowiska przyrodniczego torfy olesowe powstają ze zbiorowisk leśnych (głównie olszowych), występujących w rejonach dużych wahań zwierciadła wód podziemnych (OKRUSZKO 1964, 1979). Ponadto torfy olesowe, obok murszy, charakteryzuje najwyższy współczynnik zmienności podstawowych cech fizykochemicznych, w tym pojemności wymiany kationowej (RYDELEK 2011b). Analizując miejsce poszczególnych pierwiastków w szeregu migracyjnym (Ryc. 5), można stwierdzić, że torfowisko było wówczas zasilane zarówno przez wody gruntowe dostarczające wapń ( $\text{Ca}^{2+}$ ) jak i wody rzeczne, z którymi wiąże się wysoka pozycja manganu w szeregu migracyjnym. Jednocześnie występuje tutaj niski, a zarazem stopniowo malejący udział potasu (Ryc. 2), co świadczy o niewielkiej dostawie zawiesiny mineralnej przez wody rzeczne. Niski udział materii mineralnej w torfach akumulowanych w warunkach dolinnych jest zastanawiający z kilku powodów. Po pierwsze, z retrodykcji dawnego przepływu rzek na obszarze Polski środkowej wynika, że podczas okresu atlantyckiego były one znacznie wyższe aniżeli obecnie, co wyliczono zarówno w odniesieniu do przepływów pełno korytowych jak i średnich rocznych (ROTNIKI 1983; ROTNIKI 1991). Taka sytuacja powinna znaleźć pewne odzwierciedlenie w zawartości domieszek mineralnych w torfach atlantyckich akumulowanych w starorzeczu,

co stwierdzono np. w niezbyt odległej dolinie Grabi (PAWŁOWSKI i in. 2015). Tymczasem utwory atlantyckie z analizowanego stanowiska odznaczają się wysoką, ponad 90% zawartością materii organicznej. Po drugie, nie wiadomo kiedy dokładnie nastąpiło wcięcie Rawki poniżej niskiej terasy, na której znajduje się wypełnienie paleomeandru, na poziomie obecnego dna doliny (FORYSIAK 2012). Z badań ROTNICKIEGO i MŁYNARCZYKA (1989) oraz ROTNICKIEGO i in. (1989) prowadzonych w dolinie Proсны wynika, że zarówno wczesno- jak i późnoholoceńskie paleomeandry formowały się w obrębie jednego poziomu dna doliny, który został rozcięty dopiero podczas ostatniego tysiąclecia. Jeśli taka sytuacja była również w dolinie Rawki, to wody powodziowe powinny okresowo zasilać starorzecze w materię mineralną, co jednak nie miało miejsca. A zatem albo w dolinie Rawki rozcięcie terasy nastąpiło znacznie wcześniej, albo też podczas akumulacji poziomu Kop-1/II nie występowały przepływy powodziowe, a jedynie niewielkie podtopienia związane z okresowym blokowaniem odpływu przez procesy naturalne, powodujące zwiększony opór przepływu wody w dolinach rzek meandrujących, a mianowicie zatory lodowe, powały drzew na podcinanych brzegach zakoli (KALICKI 2006), czy wreszcie działalność bobrów (ROSELL i in. 2005; POLVI, WOHL 2012; KOBOJEK 2013). Średni udział materii mineralnej w badanych osadach torfowych jest nawet o kilkanaście procent niższy niż w utworach organicznych, których sedymentacja zachodziła w dolinach rzek Biebrzy, Bzury, Kurówki, Noteci, Śliny, Rozogi czy Widawki (por. KOZAKIEWICZ 1952; OŚWIT i in. 1980; RYDELEK 2005; BORÓWKA i in. 2011).

Poziom Kop1/III został również zaliczony, na podstawie diagramu pyłkowego, do okresu atlantyckiego, reprezentując jego nieco młodszą część (FORYSIAK i in. 2011; FORYSIAK 2012). W dalszym ciągu obserwuje się tutaj stosunkowo wysoki udział pyłków roślinności wodno-bagiennej, jednakże w górnej części tego poziomu (na głębokości 230–220 cm) stwierdzono brak ziaren pyłku, wskazujący na ich zniszczenie w warunkach silnie oksydacyjnych. Charakterystyczną cechą tego poziomu jest stosunkowo wysoka koncentracja ołowiu i cynku (Ryc. 2), zwłaszcza w jego stropowej części, co odzwierciedla również wartość PC3 (Ryc. 4). Być może jest to przejaw działalności człowieka, nie potwierdza tego analiza palinologiczna (FORYSIAK i in. 2011), mimo iż w tym czasie zaznacza się nieco wyższy udział bylicy (*Artemisia*). Nie można jednak wykluczyć atmosferycznej dostawy tych metali, na przykład po jakiejś stratosferycznej eksplozji wulkanicznej (np. SHOTYK i in. 2001).

W poziomie Kop1/IV notuje się wyraźny spadek udziału pyłku roślin wodno-bagiennych, a ponadto brak szczątków Cladocera (PAWŁOWSKI i in. 2012). Jednocześnie z analizy składowych głównych wynika (Ryc. 4), że w tym czasie zaznaczyła się tendencja wskazująca na przesuszanie torfowiska (PC2) oraz utrzymywanie się dość istotnej dostawy ołowiu i cynku, czyli metali skorelowanych z PC3 (Tab. 6).

Dolna granica poziomu Kop-1/V pokrywa się z granicą palinostratygraficzną pomiędzy okresami atlantyckim i subborealnym. Z wcześniejszych badań paleoekologicznych wynika, że w tym czasie panował raczej niski poziom wody w torfowisku przy jednoczesnym braku wyraźnych sygnałów informujących o wpływie rzeki Rawki (PAWŁOWSKI i in. 2012). Potwierdzają to również częściowo rezultaty badań geochemicznych. W poziomie tym mangan po raz pierwszy przesuwają się na nieco dalsze

miejsce w szeregu migracyjnym pierwiastków (Ryc. 5), świadcząc o nieco mniejszym wpływie wód rzecznych. Główna składowa PC2 informuje jednak (Ryc. 4), że w tym czasie nie dochodziło do przesuszania torfowiska, co potwierdza obecność szczątków Cladocera w osadach tego poziomu (PAWŁOWSKI i in. 2012). W analizowanym poziomie wzrasta nieco ku górze udział potasu, a jednocześnie spada zawartość sodu, co wskazuje, że w tym czasie rośnie znaczenie denudacji mechanicznej, a zwłaszcza biernej dostawy potasu (spadek wartości stosunku Na/K – ryc. 3). Źródłem potasu mogą być w tym przypadku zarówno wezbrania jak i procesy denudacyjne, które mogły się rozwijać na stromym stoku doliny Rawki, do której przylega bezpośrednio analizowany paleomeander. Zdaniem KWIATKOWSKIEGO (1971) i RYDELKA (2011a, 2013) to właśnie potas stanowi jeden z najważniejszych nieorganicznych elementów osadów torfowych, zaś jego udział może być dwójakiego pochodzenia: z rozkładu substancji roślinnej (np. trzciny, skrzypów) oraz z minerałów „obcych” (naniesionych do złoża, niezależnie od jego naturalnego rozwoju). Rozwój procesów denudacyjnych pod koniec akumulacji osadów torfowych poziomu Kop-1/V jest tym bardziej prawdopodobny, jeśli weźmie się pod uwagę fakt, że w tym czasie pojawiły się rośliny wskazujące na rozwój pasterstwa, a nawet pierwszy pyłek zbóż (FORYSIAK i in. 2011).

Bardziej istotny sygnał rozwoju procesów denudacyjnych uwarunkowanych antropopresją pojawia się w dolnej części poziomu Kop-1/VI (Ryc. 2 i 3), około 3500 lat cal. BP, a więc podczas epoki brązu, kiedy to wyraźnie wzrasta wartość wskaźnika erozji. Bezpośrednio przed tym epizodem na obszarze torfowiska rozwija się największa liczba gatunków Cladocera o zróżnicowanych wymaganiach ekologicznych – poziom KIVb wg PAWŁOWSKIEGO i in. (2012), co zdaniem tych autorów wskazuje między innymi na wzrost poziomu wód gruntowych w dolinie Rawki. Za taką interpretacją przemawia również wysoka wartość stosunku Fe/Mn, świadcząca o utrzymywaniu się wówczas warunków redukcyjnych, którym sprzyja podwyższony poziom wód gruntowych.

W poziomie Kop1/VII najwyższą wartość uzyskuje składowa PC3, wskazująca na wzmoczoną dostawę ołowiu i cynku. Spada jednocześnie zawartość materii organicznej wskutek zmurszenia górnej warstwy torfu. W tym poziomie zauważa się także ponowny wzrost znaczenia dostawy potasu i manganu, co wiąże się zapewne z okresowym zalewaniem torfowiska podczas wysokich stanów wody w Rawce. W chwili obecnej trudno rozstrzygnąć, czy większy udział ołowiu jest tutaj związany z zanieczyszczeniami komunalnymi i przemysłowymi dostarczonymi przez Rawkę podczas wysokich stanów powodziowych, czy też jest to efekt atmosferycznej dostawy tego metalu do środowiska.

#### Summary

### CHEMICAL COMPOSITION OF BIOGENIC SEDIMENTS FROM THE RAWKA RIVER VALLEY (KOPANICHA PEATLAND, ŁOWICZ-BŁONIE PLAIN)

Kopanicha peatland is located in western part of the Rawka river valley, near Skierniewice. In order to reconstruct the main stages of sedimentation of organic deposits, taken from the central part of the Kopanicha peatlands, used stratigraphic variability of concentration marked litho-geochemistry elements



(organic matter, mineral matter, macro- and microelements) and erosion index (Na+Mg+K/Ca), eutrophication index (Fe/Ca), type and rate of denudation in the catchment index (Na/K, Ca/Mg) and redox index (Cu/Zn, Fe/Mn).

Peat development in the oxbow lake complex occurred at the beginning of the Atlantic period, and peat growth lasted until the modern times, but with clear interruptions in the Atlantic and Subatlantic (FORYSIAK 2012).

As a result of the hierarchical cluster analysis seven geochemical zones (Kop1/I-VII) were selected. These zones differ significantly of chemical composition. The main component of studied sediment is organic matter (84.6–95.5%), which indicates the relative changes in the primary of biological production in wetlands. The average content of the tested components have the low differentiation between all geochemical levels, constitute a record of stable environmental conditions (mainly hydrological and geomorphological). Sediments of geochemical level Kop-1/I are characterized by the high content of mineral matter and higher rates of mechanical denudation and erosion rate of the catchment. Geochemical levels Kop-1/II and Kop-1/III provide the record of sedimentation autochthonous rock-forming matter of autogenic origin (increase content of organic matter to 95.5% and associated change of mechanical denudation and redox conditions (decrease of lithogenic elements and Fe/Mn ratio). Geochemical levels Kop1/IV represents the phase of alder swamp peat layer deposition in reduced conditions (increased Fe/Mn ratio to 80.8) and increased chemical denudation (Ca/Mg ratio ranges from 32.6 to 69.2). Geochemical level Kop-1/V records sedimentation of autochthonous rock-forming matter of autogenic origin (organic matter ranges from 90.2% to 91.6%) and associated change of mechanical denudation (first increase catchment erosion indicator to 0.88 and then decrease to 0.78) and redox conditions (first increase conditions of oxidation-reduction indicator to 96.4 then decrease to 62.8). Their sedimentation took place both in stagnant ground waters, as well as during periodic floods. Geochemical level Kop-1/VI represents of peat layer, which sedimentation occurred in periodic of drying bed. The content of organic matter decreased to about 90% and Fe/Mn ratio decreased to 39, indicates the change of reduced into oxidized conditions. Geochemical level Kop-1/VII is the record change type of sedimentation of peat on muck, as is also indicated by abrupt decrease of organic matter (from 93.7 to 88.8%), decrease of Fe/Mn ratio (to 26.7) and increase in catchment erosion indicator (from 0.6 to 0.74).

The most important factors (distinguished on the basis of principal components analysis) that affect the chemical composition of sediments from the site Kopanicha are: sorption of organic deposits, oxygenation changes in sedimentary environment, which are mainly due to the flooding of the Rawka river valley and human activity.

## LITERATURA

- BALAGA K., SZEROCZYŃSKA K., TARAS H., MAGIERSKI J., 2002. Natural and anthropogenic conditioning of the development of Lake Perespilno (Lublin Polesie) in the Holocene. *Limnological Review* **2**: 15–27.
- BOJAKOWSKA I., LECH D., 2008. Zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w torfach występujących na obszarze Polski. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria Górnictwo* **285**: 31–41.
- BOROWIEC J., URBAN D., MIKOSZ A.I., 2007. Zmienność geochemiczna siedlisk łąkowych doliny Bugu w rejonie Dubienki. *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, Lublin-Polonia, LXII, 2, Sectio E*: 205–216.
- BORÓWKA R.K., 1992. The pattern and magnitude of denudation in interplateau sedimentary basins during the Late Vistulian and Holocene (in Polish with English summ.). *Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Seria Geografia* **54**: 1–177.
- BORÓWKA R.K., 2001. Stratygraficzna zmienność składu chemicznego osadów wypełniających Zalew Szczeciński i jezioro Dąbie. [w:] W. FLOREK (red.) *Geologia i Geomorfologia Pobrzeża i Południowego Bałtyku* **4**: 9–24.
- BORÓWKA R.K., 2007. Geochemiczne badania osadów jeziornych strefy umiarkowanej. *Studia Limnologica et Telmatologica* **1**(1): 33–42.

- BORÓWKA R.K., FORYSIAK J., BIENIEK B., KLOSS M., OBREMSKA M., PAWŁOWSKI D., KULIKOWSKI M., WITKOWSKI A., KIERZEK A., ŻUREK S., 2011. Zapis zmian warunków środowiskowych w dolinie dolnej Widawki na podstawie analizy utworów biogenicznych torfowiska Korzeń. *Warsz. Nauk. "Torfowiska w krajobrazie przekształconym"*, Przew. Sesji teren. "Torfowiska dorzecza Widawki. Wybrane problem I przykłady". Łódź-Belchatów: 75–92.
- BRÄNNVALL M.-L., BINDER R., EMTERYD O., RENBERG I., 2001. Four thousand years of atmospheric lead pollution in northern Europe: a summary from Swedish lake sediments. *Journal of Paleolimnology* **25**: 421–435.
- DOMIŃCZAK P. and OKUPNY D., 2010. Spatial variability of selected physicochemical properties of biogenic sediments in the Kopanicha peatland near Skierniewice (in Polish with English summ.). *Prace Geograficzne IGiGP* **123**: 99–110.
- FORYSIAK J., 2012. Record of changes in the natural environment of the Late Weichselian and Holocene preserved in the sediments of peatlands of the Łódź Region (in Polish with English summ.). *Acta Geographica Lodziensia* **99**: 1–164.
- FORYSIAK J., OBREMSKA M., TWARDY J., 2011. Records on antropogenic environmental changes in small river valleys in the vicinity of Łowicz (Central Poland): their significance for the reconstructions of Late Holocene settlement tendencies. *Bull. Geogr. – Physical Geogr. Series 4*: 7–20.
- GALUSZKA A., 2006. Methods of determining geochemical background in environmental studies (in Polish with English summ.). *Regionalne Studia ekologiczno-krajobrazowe. Problemy Ekologii Krajobrazu* **16**: 507–517.
- HAMMER Ø., HARPER D.A.T., RYAN P.D., 2001. PAST: Paleontological Statistics software package for education and data analysis. *Palaeontologia Electronica* **4**: 9.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1993. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 1–364.
- KALICKI T., 2006. Reflection of climatic changes and human activity and their role in the Holocene evolution of Central European valleys (in Polish with English summ.). *Prace Geograficzne IGiPZ PAN* **204**: 1–348.
- KALISZ B., ŁACHACZ A., 2009. Content of nutrients, heavy metals and exchangeable cations in riverine organic soils. *Polish Journal of Soil Science XLII*, 1: 43–52.
- KOBOJEK E., 2013. The influence of beaver activity on local fluvial processes in selected rivers on the Łowicz -Blonie Plain (in Polish with English summ.). *Acta Universitatis Lodziensis, Folia Geographica Physica* **12**: 17–32.
- KONDRACKI J., 2000: *Geografia regionalna Polski*. PWN, Warszawa: 1–440.
- KOZAKIEWICZ A., 1952. Charakterystyka substancji organicznej gleb torfowych i torfów torfowisk dolinowych. *Roczniki Gleboznawcze, Warszawa*, **11**: 73–100.
- KÜTTNER A., MIGHALL T.M., DE VLEESCHOUWER F., MAUQUOY D., MARTÍNEZ CORTIZAS A., FOSTER I.D.L., KRUPP E., 2014. A 3300-year atmospheric metal contamination record from Raeburn Flow raised bog, south west Scotland. *Journal of Archeological Science* **44**: 1–11.
- KWIATKOWSKI A., 1971. Nieorganiczne składniki torfu. *Biuletyn Torf* **4**, 31: 1–17.
- MAKSIMOW A., 1962. Zawartość magnezu ogółem w torfach niskich. *Roczniki Gleboznawcze* **12**: 183–193.
- MAKSIMOW A., OKRUSZKO H., 1950. Sorbcja i elektrodializa miedzi w torfach. *Roczniki Gleboznawcze* **1**: 70–92.
- ŁAWACZ W., PLANTER M., STASIAK K., TATUR K., WIĘCKOWSKI K., 1978. The past, present and future of three Mazurian Lakes. *Polskie Archiwum Hydrobiologii* **25**: 233–238.

- OKRUSZKO H., 1964. Czynniki hydrologiczne jako podstawa podziału torfowisk. *Wiadomości Instytutu Melioracji i Użytków Zielonych* **4**: 147–164.
- OKRUSZKO H., 1979. Mokradła i ich klasyfikacja w Polsce. *Biuletyn Torf* **2**, 61: 49–58.
- OKUPNY D., FORTUNIAK A., TOMKOWIAK J., 2013. Pionowa zmienność składu chemicznego osadów biogenicznych torfowiska Podwódka (Kotlina Szczercowska). [w:] R.K. BORÓWKA, A. CEDRO, I. KAVETSKYY (red.) *Współczesne problemy badań geograficznych*. Uniwersytet Szczeciński: 83–92.
- OKUPNY D., ŻUREK S., FORYSIAK J., 2014. Spatial pattern of mire distribution of the Lodz region (in Polish with English summ.). *Studia Limnologica et Telmatologica* **8**(2), 81–91.
- OSWIT J., ŻUREK S., LIWSKI S., 1980. Stosunki glebowe doliny Śliny na tle warunków wodnych. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* **234**: 159–195.
- PAWŁOWSKI D., KLOSS M., OBREMSKA M., SZYMANOWSKI M., ŻUREK S., 2012. Evolution of small valley mire in central Poland as a result of hydroclimatic oscillations. *Geochronometria* **39**(2): 133–148.
- PAWŁOWSKI D., MILECKA K., KITTEL P., WOSZCZYK M., SPYCHALSKI W., 2015. Palaeoecological record of natural changes and human impact in a small river valley in Central Poland. *Quaternary International* **370**: 12–28.
- POLVI L. E., WOHL E., 2012. The beaver meadow complex revisited – the role of beavers in post-glacial floodplain development. *Earth Surf. Process. Landforms* **37**: 332–346.
- POLAŃSKI A., SMULIKOWSKI K., 1969. *Geochemia*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa: 1–663.
- PRATTE S., MUCCI A., GARNEAU M., 2013. Historical records of atmospheric metal deposition along the St. Lawrence Valley (eastern Canada) based on peat bog cores. *Atmospheric Environment* **70**: 831–840.
- ROSELL F., BOZSÉR O., COLLEN P., PARKER H. 2005. Ecological impact of beavers *Castor fiber* and *Castor canadensis* and their ability to modify ecosystems. *Mammal Review* **35**(3): 248–276.
- ROTNIICKI K., 1983. Modeling past discharges of meandering rivers. [w:] K.J. GREGORY (red.) *Background to palaeohydrology*. John Wiley and Sons Ltd, Chichester: 321–354.
- ROTNIICKI K., 1991. Retrodiction of palaeodischarges of meandering and sinuous alluvial rivers and its palaeohydroclimatic implications. [w:] L. STARKEL, K.J. GREGORY AND J.B. THORNES (red.), *Temperate Palaeohydrology*. John Wiley and Sons Ltd, Chichester: 431–471.
- ROTNIICKI K., MŁYNARCZYK Z., 1989. Late Vistulian and Holocene channel forms and deposits on the middle Prosna river and their palaeohydrological interpretation (in Polish with English summ.). *Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Seria Geografia* **43**: 1–76.
- ROTNIICKI K., ROTNICKA J., MŁYNARCZYK Z., 1989: Quantitative palaeohydrology in the analysis of valley floor development and its significance for palaeoclimatic research (in Polish with English summ.). *Przegląd Geograficzny* **61**(4): 457–482.
- RYDELEK P., 2005. Genetyczne uwarunkowania przestrzennej zmienności zawartości węgla organicznego i siarki w obrębie torfowiska w dolinie rzeki Kurówki. *Przegląd Geologiczny* **53**(8): 673–676.
- RYDELEK P., 2011a. Geneza i skład części mineralnych wybranych złóż torfów niskich Wysoczyzny Lubartowskiej. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie* **11**(2): 135–149.
- RYDELEK P., 2011b. Torfowiska niskie Wysoczyzny Lubartowskiej jak potencjalne naturalne bariery geologiczne. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* **446**: 407–416.
- RYDELEK P., 2013. Origin and composition of mineral constituents of fen peats from Eastern Poland. *Journal of Plant Nutrition* **36**: 911–928.
- SAPEK B., 1986. Pomiar sorpcji miedzi jako test oceny pojemności sorpcyjnej utworów organicznych. *Roczniki Gleboznawcze* **37**(2–3): 343–349.

- SHOTYK W., NESBIT W., FYE W.S., 1990. The behaviour of major and trace elements in complete vertical peat profiles from three *Sphagnum* bogs. *International Journal of Coal Geology* **15**: 163–190.
- SHOTYK W., WEISS D.J., KRAMERS J.D., FREI R., CHEBURKIN A.K., GLOOR M., REESE S., 2001. Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruère, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace elements (Si, Ti, Y, Zr, Hf and REE) since 12370 <sup>14</sup>C yr BP. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**: 2337–2360.
- URBAN D., MICHALSKA R., 2000. Zawartość pierwiastków śladowych w glebach i roślinności łąkowej wybranych obiektów torfowiskowych Poleskiego Parku Narodowego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* **471**(2): 835–840.
- WOJCIECHOWSKI A., 2000. Zmiany paleohydrologiczne w środkowej Wielkopolsce w ciągu ostatnich 12 000 lat w świetle badań osadów jeziornych rynny kórnicko-zaniemyskiej. *Wyd. Naukowe UAM, seria Geografia* **63**: 1–236.
- ŻUREK S., 1990. Związek procesu zatorfienia z elementami środowiska przyrodniczego wschodniej Polski. *Roczniki Nauk Rolniczych, seria D, Monografie* **220**: 1–175.
- ŻUREK S., 1993. Zmiany paleohydrologiczne w mokradłach. *Przegląd Geograficzny*, LXIV, 1–2: 75–95.