

SKŁAD CHEMICZNY OSADÓW ORGANICZNYCH ZE STANOWISKA KOŹMIN LAS

ZARYS TREŚCI

W oparciu o wyniki składu chemicznego osadów organicznych w stanowisku Koźmin Las, przedstawiono rekonstrukcję warunków środowiskowych doliny Warty pod koniec allerołu i w młodszym dryasie. Do rekonstrukcji wykorzystano dane dotyczące zawartości materii organicznej, materii mineralnej, węgla wapnia, odczynu oraz koncentracji makro- (Na, K, Mg, Ca, Fe, Mn) i mikropierwiastków (Cu, Zn i Pb). Do czynników kształtujących skład chemiczny późnowistuliańskich osadów organicznych w dolinie Warty zaliczono sorpcję metali przez materię organiczną i uwodnione tlenki żelaza, zmienność akumulacji minerałów ilastych w środowisku sedymentacyjnym, sposób zasilania ekosystemu oraz właściwości akumulacyjne roślin w stosunku do określonych pierwiastków.

Słowa kluczowe: osady organiczne, dolina rzeczna, geochemia, Polska Środkowa

WPROWADZENIE

Osady organiczne pod względem właściwości fizykochemicznych zaliczane są do jednych z najbardziej niejednorodnych utworów (Kwiatkowski 1971; Myślińska 2001; Malawska i in. 2006; Domińczak, Okupny 2010). Za główny parametr warunkujący właściwości fizykochemiczne osadów bagiennych uznaje się zawartość substancji organicznej, wyrażanej najczęściej jako straty prażenia (Dean 1974; Bengtsson, Enell 1986). Z kolei składniki mineralne, identyfikowane w osadach organicznych, dzieli się na trzy grupy: składniki pochodzenia allochtonicznego, formy autogeniczne oraz składniki pochodzenia biogenicznego (Kwiatkowski 1971; Rydelek 2011). Wśród czynników wpływających na skład chemiczny osadów organicznych wymienia się przede wszystkim:

- budowę geologiczną i litologię zlewni (Cieśla, Marciniak 1982; Małecka 2012);
- skład chemiczny osadów budujących zlewnię zbiornika akumulacyjnego (Bojakowska, Gliwicz 2007; Okupny i in. 2013b);

- warunki klimatyczne (Boryczka, Wicik 1983; Więckowski 1988; Borówka 2007);
- sposób zasilania ekosystemów wodnych (Stangenberg i in. 1957; Goździk, Konecka-Betley 1992; Żurek 1993; Rydelek 2005);
- właściwości akumulacyjne roślin w stosunku do określonych pierwiastków (Kabata-Pendias, Pendias 1979; Oświt, Sapek 1982);
- zmiany natężenia denudacji na obszarze zlewni (Gołębiowski 1981; Borówka 1992; Wójcicki, Marynowski 2011; Okupny i in. 2013a);
- tempo sedymentacji utworów w obrębie zbiorników (Borówka 1992; Boyle 2001).

Bogata lista uwarunkowań składu chemicznego dowodzi, że prawdziwe jest twierdzenie odwrotne – poznając skład chemiczny wypełnień ekosystemów wodnych jesteśmy w stanie scharakteryzować rozwój obiektów i wysnuć wnioski paleogeograficzne natury lokalnej i regionalnej, a nawet ogólnej. Metody geochemiczne zaliczane

* Uniwersytet Pedagogiczny im. KEN, Wydział Geograficzno-Biologiczny, Instytut Geografii, Zakład Ekorozwoju i Kształtowania Środowiska Geograficznego, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków, e-mail: danek_1985@o2.pl.

** Uniwersytet Szczeciński, Wydział Nauk o Ziemi, Zakład Geologii i Paleogeografii, ul. Mickiewicza 18, 70-383 Szczecin.

*** Uniwersytet Łódzki, Wydział Nauk Geograficznych, Pracownia Geologii, ul. Narutowicza 88, 90-139 Łódź.

są do jednych z najważniejszych grup metod analizy osadów organicznych, pozwalających na rekonstrukcję współczesnych i dawnych procesów oraz warunków sedymentacji. Metody te umożliwiają m.in. rekonstrukcję warunków troficznych panujących w ekosystemach wodnych, retrodykcję zmian produkcji biomasy, ocenę pochodzenia materii organicznej oraz ocenę stopnia zanie-

czyszczenia środowiska przyrodniczego (Borówka 2007). W pracy przyjęto następującą hipotezę badawczą: za udokumentowaną zmienność składu chemicznego osadów organicznych na stanowisku Koźmin Las, stanowiących zapis historii funkcjonowania lasu, odpowiedzialne są zmiany środowiska geograficznego w późnym wistulianie.

CEL I METODYKA BADAŃ

Głównym celem przeprowadzonych badań geochemicznych jest retrodykcja warunków środowiskowych podczas depozycji udokumentowanych osadów organicznych. Materiał do analiz paleośrodowiskowych, a w tym do analizy geochemicznej, pobrano z ogniwa środkowego osadów organicznych, wbijając metalowe rynienki o długości 50 cm w ścianę odsłonięcia. Lokalizację profilu do analizy geochemicznej można odczytać z rysunku 2 zamieszczonego w pracy Dziedużyńskiej i Twardego (2014, w tym tomie). W ten sposób uzyskano rdzenie o nienaruszonej strukturze z przedziału głębokości między 200 a 250 cm. Geochemiczne prace laboratoryjne przeprowadzone w laboratorium Katedry Geomorfologii i Paleogeografii oraz w Pracowni Geologii Wydziału Nauk Geograficznych Uniwersytetu Łódzkiego obejmowały: oznaczenie podstawowych składników udokumentowanych osadów zgodnie z procedurami Borówki (1992), Tobolskiego (2000) i Myślińskiej (2001), tj. materii organicznej (metoda strat prążeń w piecu mufowym w temperaturze 550°C), węgla wapnia (metoda objętościowa przy pomocy aparatu Scheiblera), krzemionki terygeniczej i biogenicznej – opalu (rozpuszczanie popiołu w kwasie solnym i wodorotlenku potasu); oznaczenie odczynu udokumentowanych osadów metodą potencjometryczną. W Laboratorium Geochemicznym Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Szczecińskiego oznaczono dla 13 próbek koncentrację dziewięciu pierwiastków: Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn i Pb (rys. 1).

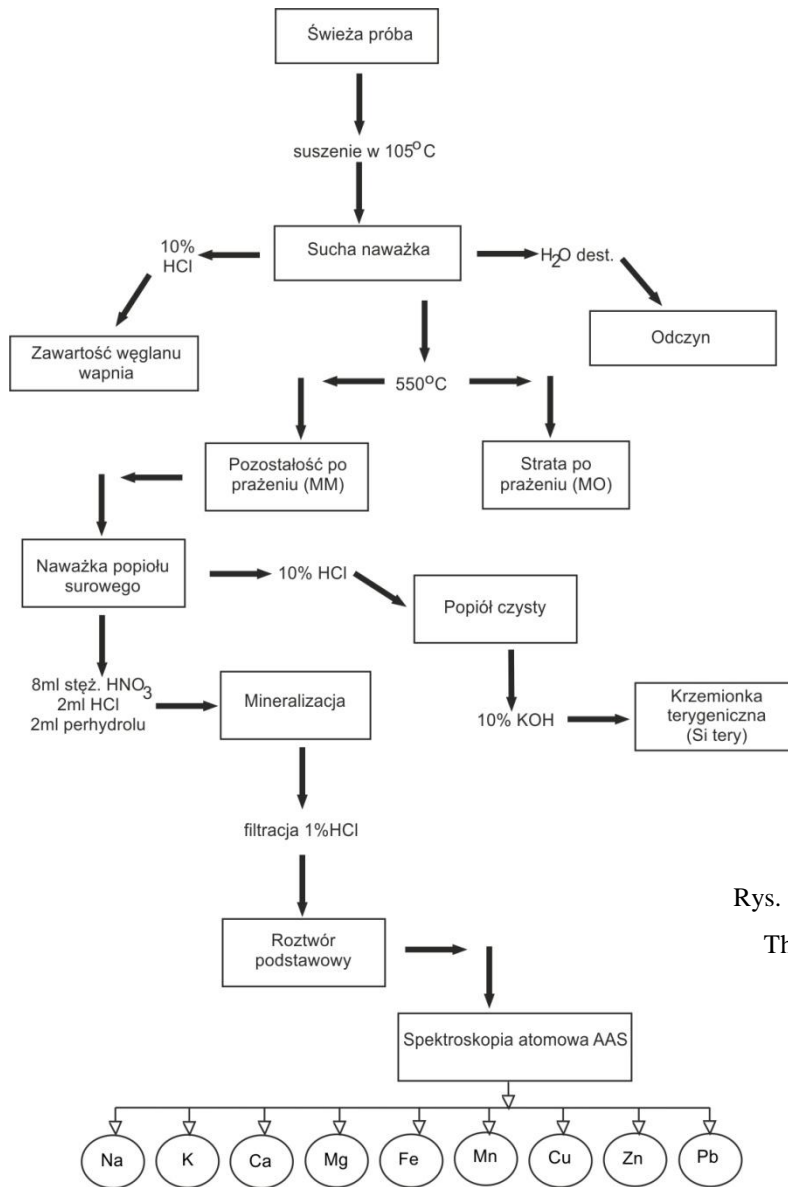
Statystyczna analiza wyników składu chemicznego polegała na obliczeniu: zakresu wartości dla danej cechy, średniej wartości dla danej cechy (mediana), współczynników zmienności poszczególnych składników (jako stosunek odchylenia standardowego do wartości średniej), wzajemnych związków korelacyjnych pomiędzy analizowanymi elementami geochemicznymi (współczynnik korelacji Pearsona – r , przy poziomie istotności $\alpha=0,05$) oraz zastosowaniu hierarchicznej analizy skupień. Statystyczną analizę wyników składu chemicznego przeprowadzono za pomocą programów PAST (Hammer i in. 2001) oraz Triplot 4.1.2. (Thompson 2001).

W celu rekonstrukcji głównych etapów sedymentacji badanych osadów organicznych wykorzystano stratygraficzną zmienność koncentracji oznaczonych składników litogeochemicznych oraz zmiany w proporcjach udziału wybranych elementów, tj. wskaźnik erozji zlewni (jako stosunek sumy zawartości sodu, potasu i magnezu do wapnia), wskaźnik eutrofizacji (jako stosunek udziału żelaza do wapnia oraz udział krzemionki biogenicznej, zwłaszcza w odniesieniu do udziału krzemionki terygeniczej), wskaźniki typu i natężenia denudacji w zlewni ekosystemu (jako stosunki zawartości sodu do potasu, zawartości wapnia do magnezu oraz sumy pierwiastków litofilnych do wapnia), wskaźniki zmian warunków oksydacyjno-redukcyjnych (jako stosunki zawartości żelaza do manganu oraz miedzi do cynku).

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Hierarchiczna analiza skupień pozwoliła na wydzielenie w badanym profilu trzech poziomów geochemicznych (KL I, KL II, KL III), różniących się zasadniczo pod względem składu chemicznego.

Poziom KL I (głęb. 250–236 cm) jest ściśle związany z warstwami piasku, ciemnobrązowego mułu mineralno-organicznego i mułu organicznego, przykrytych silnie rozłożonym torfem (rys. 2A).



Rys. 1. Tok postępowania laboratoryjnego
The procedure of laboratory analysis

Głównym składnikiem litogeochemicznym opisywanych osadów jest krzemionka terygeniczna, której zawartość stopniowo maleje z 98,5% w spągu poziomym do 60,8% w stropie (rys. 2B). Osady te cechuje najwyższy w całym profilu średni udział materii organicznej (20%), węglanu wapnia (0,77%), krzemionki biogenicznej (0,87%) oraz wapnia (0,89 mg/g s.m.), manganu (0,12 mg/g s.m.) i cynku (1156 ug/g s.m.) (tab. 1). O dużej dynamice warunków środowiskowych (głównie hydrologicznych i geomorfologicznych), panujących w początkowej fazie sedymentacji badanych osadów organicznych, świadczą najwyższe wartości współczynnika zmienności dla niemal wszystkich cech geochemicznych, z wyjątkiem odczynu i krzemionki biogenicznej. Najniższe w całym profilu wartości stosunku Fe/Mn dowodzą

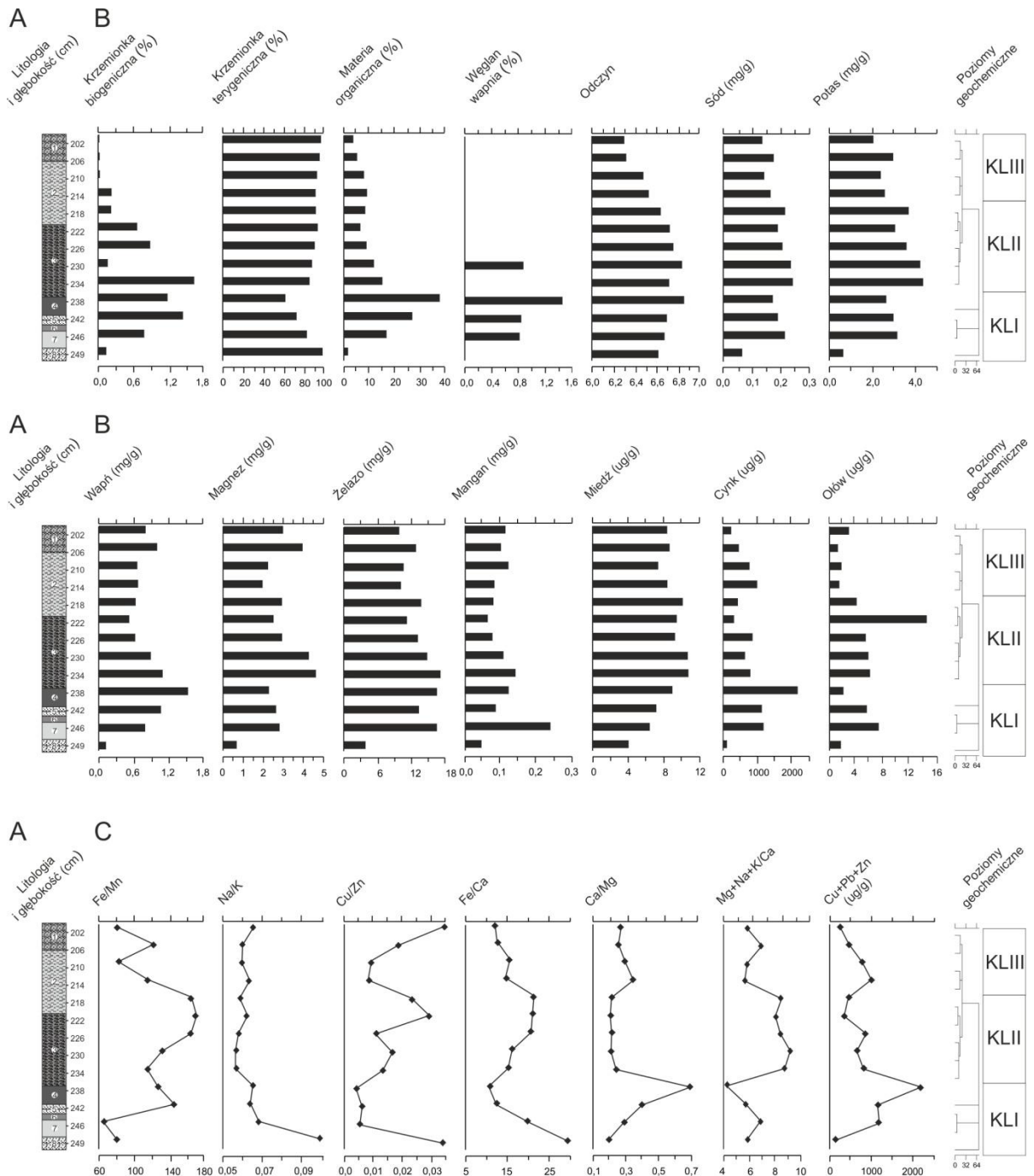
akumulacji osadów organicznych w warunkach okresowego przesuszenia (rys. 2C). Ze względu na wyraźny wzrost tego wskaźnika w stropie poziomym KL I można wnioskować o stopniowym pogorszeniu się warunków tlenowych na stanowisku. Według Okruszko i Szymanowskiego (1987) zróżnicowanie właściwości wodnych gleb torfowych jest wynikiem stanu ich uwilgotnienia w sezonie wegetacyjnym, spowodowanym wielkością ewapotranspiracji. Z kolei najwyższa zawartość węglanu wapnia (1,45%), wapnia (1,55 mg/g s.m.) oraz stosunku Ca/Mg (ok. 0,7) w stropie poziomym KL I może wynikać z biologicznego odwapniania wody lub/i ze wzrostu zasilania wodami gruntowymi ówczesnego ekosystemu leśnego. Może na to także wskazywać wyraźny spadek koncentracji pierwiastków związanych z zasilania

niem wodami powierzchniowymi (tj. manganu). Jony wapnia obecne wówczas w wodzie nie były prawdopodobnie wykorzystywane przez mięczaki do budowy zewnętrznych szkieletów, na co może wskazywać brak szczątków małakofauny w analizowanym osadzie (J. Krzywińska, inf. ustna). Nie można jednakże wykluczyć, że delikatne muszle małakofauny słodkowodnej uległy rozpuszczeniu pod wpływem oddziaływania wód infiltracyjnych o niskim pH. W opisywanym poziomie zaznacza się maksymalna suma metali ciężkich (ok. 2200 ug/g.s.m.), w strukturze której dominuje cynk (98,1%). Najwyższą koncentrację tego metalu (2184 ug/g s.m.) udokumentowano na głębokości 240–236 cm, w warstwie silnie rozłożonego torfu. Tak wysoka wartość tego metalu wynikać może z ewolucyjnie rozwiniętej tolerancji i właściwości bioakumacyjnych brzozy w stosunku do cynku (Kabata-Pendias, Pendias 1979; Fortescue 1980; Reimann i in. 2007). Z analizy makroszczątków wynika, że tylko na tej głębokości występują nieliczne szczątki brzozy (Stachowicz-Rybka, Korzeń 2014, w tym tomie). Z przeprowadzonych przez Meyers'a i in. (1995) badań porównawczych próbek drewna, igieł i kory świerka pochodzących z drzew współczesnych i drewna w wieku 10 tys. lat wynika, że zmniejszenie się stężenia niektórych składników chemicznych spowodowane może być zmianami diagenetycznymi (postsedymentacyjnymi).

Opisywany odcinek profilu stanowi zapis zdarzeń korelowanych z allerödem (por. Dzie duszyńska i in. 2014; Dzie duszyńska 2014, w tym tomie). Z punktu widzenia rozwoju mokradł w regionie łódzkim okres ten był bardzo ważny z kilku powodów (Forysiak 2012). Po pierwsze, doszło wówczas do powstania wielu zbiorników lub wzmoczenia tempa akumulacji biogenicznej w misach położonych w różnych sytuacjach geomorfologicznych. Powstaniu opisywanych osadów sprzyjać mogła słabo urozmaicona rzeźba doliny Warty oraz okresowe i niezbyt intensywne podtapianie dużych obszarów. W warunkach takich zachodziła sedimentacja inicjalnych utworów hydrogenicznych w dolinie rzeki Orzyc (Piaścik, Bieniek 1987). Po drugie, zmiany w bilansie wodnym istniejących wówczas jezior i torfowisk zapisały się w zmianie cech litologicznych osadów. Z zestawienia wyników składu chemicznego dla allerödskich osadów biogenicznych zdeponowanych w regionie łódzkim (tab. 2) wynika, że na stanowisku Koźmin Las zanotowano najwyższy udział krzemionki terygenicznej, która w tym przypadku wpłynęła rozcieńczająco na krzemionkę bio-

geniczną, materię organiczną i węglan wapnia (najniższe wartości udziału spośród porównywanych profili). Ujemne współczynniki korelacji między wymienionymi wyżej cechami, przy wysokim udziale krzemionki terygenicznej są stwierdzone również w innych obszarach, na przykład w osadach jeziora Sarbsko (Woszczyk 2011).

Poziom KL II, który obejmuje ciemnoszary muł organiczny oraz spąg żółto-szarego mułu organicznego, został wyodrębniony na głębokości 236–216 cm. Odznacza się on wysokim współczynnikiem zmienności koncentracji ołowiu (około 58%). W poziomie tym metal ten osiąga maksimum w skali całego profilu (14,4 ug/g.s.m.). Jest to wartość niższa od tła geochemicznego większości gleb z nie zanieczyszczonych obszarów Polski (Kabata-Pendias, Pendias 1993). A zatem, wobec braku wyraźnych śladów działalności człowieka w okolicy stanowiska (Płaza i in. 2014, w tym tomie, w druku), należy wykluczyć antropogeniczną dostawę tego metalu. Z drugiej jednak strony, wartość ta wyraźnie przekracza poziom tła geochemicznego osadów rzecznych obliczony przez Bojakowską i Sokołowską (1998). Brak istotnej statystycznie dodatniej korelacji pomiędzy koncentracją ołowiu a krzemionką terygeniczną w całym badanym profilu (rys. 3) pozwala wykluczyć bierną dostawę (wskutek wzmoczonej denudacji mechanicznej) tego metalu do funkcjonującego wówczas ekosystemu. Ponadto stwierdzono tutaj nieco ponad dwukrotny spadek udziału materii organicznej (z 14,7% do 6,09%) oraz siedmiokrotny spadek zawartości krzemionki biogenicznej (z 1,6% do 0,2%) przy stosunkowo stabilnym przebiegu udziału wszystkich pozostałych pierwiastków. Taka sytuacja świadczy o spadku pierwotnej produkcji biologicznej ekosystemu leśnego, zaś jego przyczyną może być osłabienie przebiegu procesu fotosyntezy. Według Kabaty-Pendias i Pendias (1979) osłabienie procesu fotosyntezy może być spowodowane podwyższeniem stężenia metali ciężkich w tkankach roślin danego ekosystemu. Ponadto osady te cechuje najwyższy w całym profilu średni udział sodu (0,21 mg/g s.m.), potasu (3,8 mg/g s.m.), magnezu (3,42 mg/g s.m.), żelaza (13,9 mg/g s.m.), miedzi (9,9 ug/g s.m.) oraz wartość odczynu (pH=6,73). Wahania ostatniej wymienionej wyżej cechy geochemicznej są ujemnie skorelowane ($r=-0,5$) z procentowym udziałem makroskopowych szczątków sosny (Stachowicz-Rybka, Korzeń 2014, w tym tomie).



Rys. 2. Litologia (A) wg Dzeduszyńska i in. (2014) oraz wyniki składu chemicznego (B) z wybranymi wskaźnikami geochemicznymi (C) osadów w stanowisku Koźmin Las

1 – szaro-żółty piaszczysty muł z materią organiczną; 2 – żółto-szary muł organiczny; 3 – ciemnoszary muł organiczny; 4 – brązowo-czarny, silnie rozłożony torf; 5 – ciemnobrązowy muł organiczny; 6 – drewno; 7 – ciemnobrązowy muł mineralno-organiczny; 8 – piasek z drobnym żwirem

Lithology (A) after Dzeduszyńska et al. (2014) and chemical properties results (B) with geochemical indicator (C) in the Koźmin Las site

1 – grey yellow sandy silt with organic matter; 2 – yellow grey organic mud; 3 – dark grey organic mud; 4 – brown black strongly decomposed peat; 5 – dark grey organic mud; 6 – wood fragments; 7 – silty organic mud; 8 – sand locally with fine gravels

Tabela 1

Zawartość wybranych składników geochemicznych w poszczególnych seriach osadów organicznych w stanowisku Kozmin Las

Contents of selected geochemical elements in particular series of organic sediments in Kozmin Las site

Cecha geochemiczna (jednostka)	Poziom geochemiczny														
	KL-I n=4					KL-II n=5					KL-III n=4				
	Min.	Max.	M	SD	V (%)	Min.	Max.	M	SD	V (%)	Min.	Max.	M	SD	V (%)
MO (%)	1,28	36,5	20,1	15,1	74,8	6,09	14,74	9,74	3,35	34,4	3,62	8,82	6,26	2,36	37,6
MM (%)	62,0	98,7	79,6	15,5	19,5	85,2	93,9	90,1	3,47	3,86	91,1	96,3	93,7	2,36	2,51
CaCO ₃ (%)	0,00	1,45	0,77	0,59	76,9	0,00	0,86	-	-	-	-	-	-	-	-
Si bio (%)	0,13	1,42	0,87	0,55	63,9	0,15	1,61	0,7	0,58	83,9	0,01	0,21	0,06	0,10	160,2
Si tery (%)	60,8	98,5	78,2	16,1	20,5	83,6	93,2	89,3	3,79	4,25	90,9	96,3	93,6	2,43	2,60
pH	6,62	6,86	6,17	0,10	1,52	6,64	6,84	6,73	0,07	1,07	6,3	6,53	6,41	0,11	1,79
Na (mg/g s.m.)	0,06	0,21	0,16	0,06	41,0	0,19	0,24	0,21	0,02	9,84	0,13	0,17	0,15	0,01	12,4
K (mg/g s.m.)	0,66	3,18	2,38	1,16	48,9	3,07	4,38	3,81	0,52	13,88	2,07	2,97	2,51	0,37	14,9
Ca (mg/g s.m.)	0,12	1,55	0,89	0,59	66,8	0,52	1,12	0,76	0,24	31,9	0,67	1,01	0,79	0,16	20,2
Mg (mg/g s.m.)	0,66	2,81	2,08	0,97	46,8	2,48	4,59	3,42	0,92	27,1	1,95	3,94	2,77	0,88	32,0
Fe (mg/g s.m.)	3,79	16,4	12,4	5,97	47,9	11,0	16,9	13,8	2,17	15,6	9,74	12,6	10,7	1,33	12,4
Mn (mg/g s.m.)	0,04	0,23	0,12	0,08	68,0	0,06	0,13	0,09	0,03	33,2	0,08	0,12	0,10	0,01	17,1
Cu (ug/g s.m.)	4,01	8,92	6,61	2,02	30,6	9,19	10,7	9,98	0,68	6,81	7,28	8,59	8,13	0,58	7,15
Zn (ug/g s.m.)	118,1	2184	1156	843,7	72,9	322,6	865,9	614,3	233	37,9	235,7	1000	619	337	54,4
Pb (ug/g s.m.)	1,66	7,26	4,12	2,71	65,7	4,01	14,3	7,15	4,12	57,5	1,19	2,83	1,76	0,73	41,8

M – mediana, SD – odchylenie standardowe, V – współczynnik zmienności

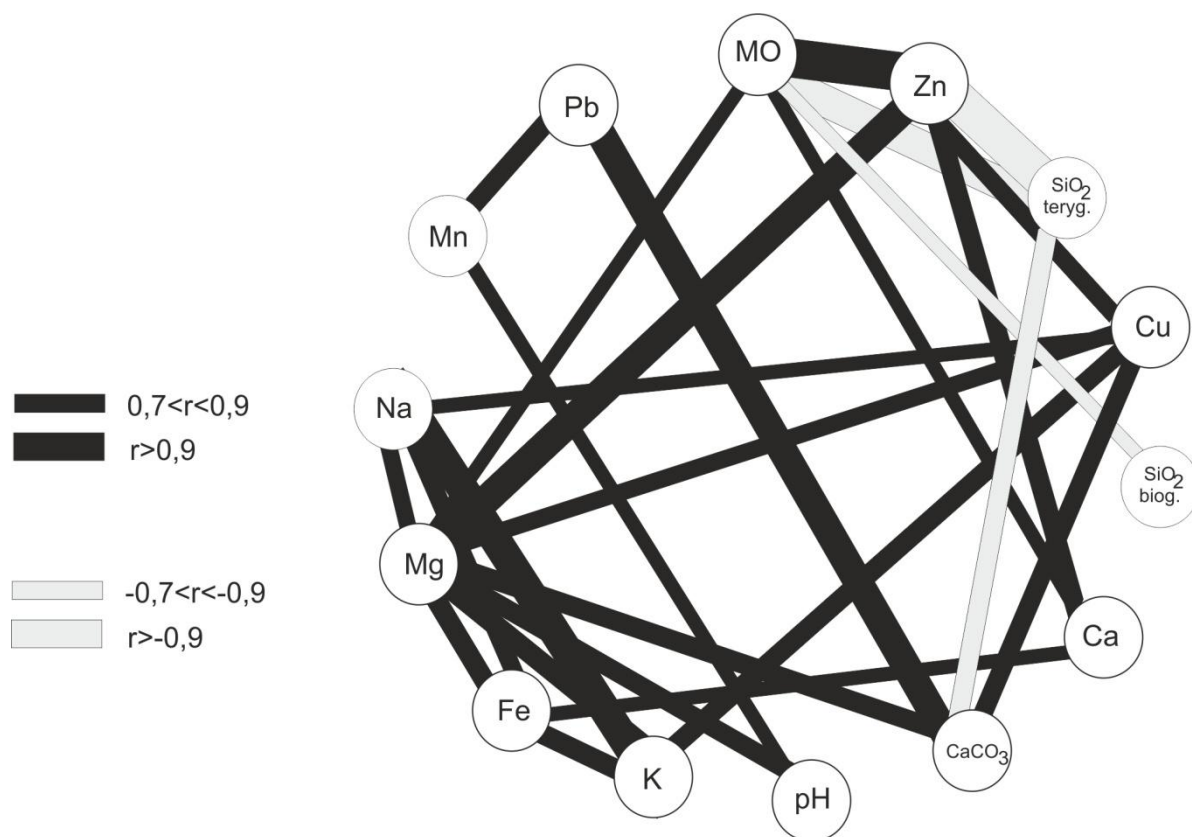
M – median, SD – standard deviation, V – coefficient of variation

Tabela 2

Zakres wartości oraz średni udział oznaczonych cech geochemicznych w osadach biogenicznych zdeponowanych podczas allerödu w wybranych zbiornikach akumulacyjnych regionu łódzkiego

The range of values and average content of the determined geochemical properties at the Alleröd biogenic deposits in the selected biogenic accumulation reservoirs of the Łódź region

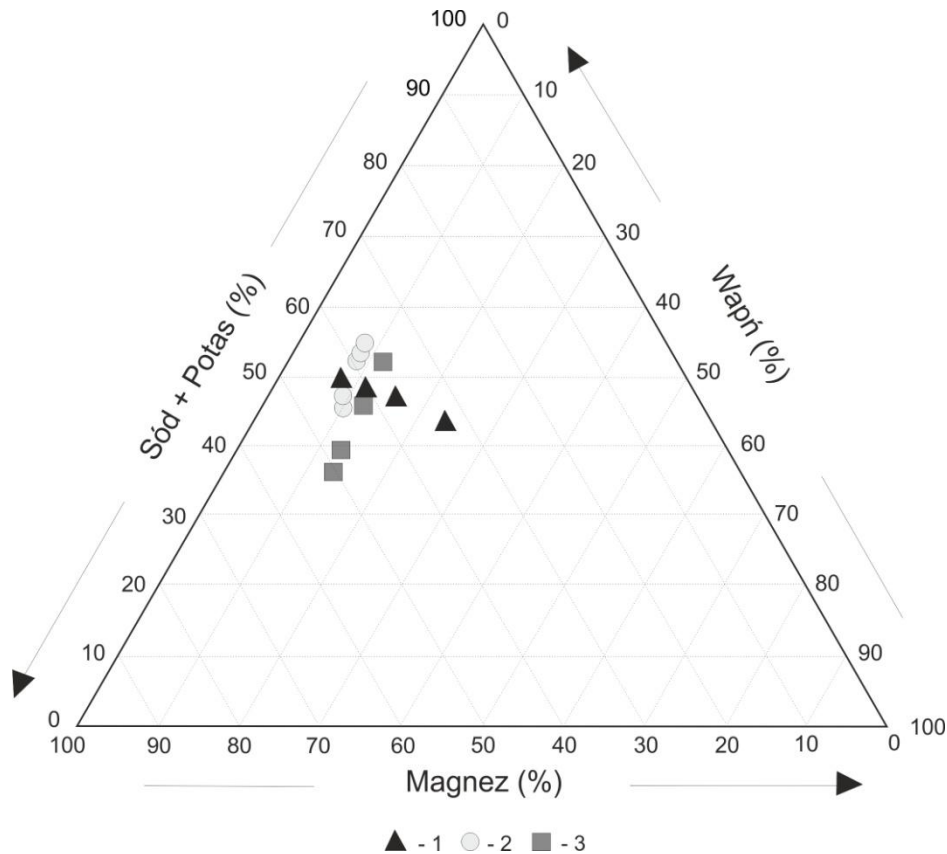
Cecha geochemiczna (jednostka)	Stanowisko																											
	Kozmin Las n=4				Korzeń (wg Borówka i in. 2011)				Ługi n=9 (wg Okupny 2013)				Podwódka n=8 (wg Okupny i in. 2013b)				Rąbień n=10 (wg Forysiak i in. 2012)				Żabieniec n=11 (wg Borówka, Tomkowiak 2010)							
	Min.	Max.	M		Min.	Max.	M		Min.	Max.	M		Min.	Max.	M		Min.	Max.	M		Min.	Max.	M					
MO (%)	1,28	36,5	20,1		13,7	20,9	18,7		33,3	54,4	39,2		88,4	90,7	89,4		62,5	74,7	69,1		11,8	44,1	30,9		11,8	44,1	30,9	
MM (%)	62,0	98,7	79,6		79,1	86,2	81,8		45,5	66,6	60,7		9,22	11,5	10,5		25,2	37,4	30,9		55,9	88,1	69,1		55,9	88,1	69,1	
CaCO ₃ (%)	0,00	1,45	0,77		-	-	-		0,65	17,0	4,68		-	-	-		-	-	-		-	-	-		-	-	-	
Si bio (%)	0,13	1,42	0,87		b.a	b.a	b.a		2,05	31,3	17,8		1,80	4,80	3,16		-	-	-		b.a	b.a	b.a		b.a	b.a	b.a	
Si tery (%)	60,8	98,5	78,2		b.a	b.a	b.a		18,7	43,5	29,4		6,23	8,35	7,35		-	-	-		b.a	b.a	b.a		b.a	b.a	b.a	
pH	6,62	6,86	6,17		b.a	b.a	b.a		6,02	6,89	6,50		5,71	6,02	5,87		b.a	b.a	b.a		b.a	b.a	b.a		b.a	b.a	b.a	
Na (mg/g s.m.)	0,06	0,21	0,16		0,15	0,19	0,17		0,04	0,09	0,05		0,02	0,04	0,03		0,14	0,19	0,17		0,14	0,14	0,14		0,14	0,14	0,14	
K (mg/g s.m.)	0,66	3,18	2,38		2,35	3,40	3,02		0,21	1,19	0,39		0,02	0,19	0,07		1,01	1,28	1,11		1,63	4,85	3,16		1,63	4,85	3,16	
Ca (mg/g s.m.)	0,12	1,55	0,89		0,10	0,16	0,12		7,87	62,7	21,4		5,52	13,7	9,40		5,86	7,01	6,32		2,16	6,37	4,58		2,16	6,37	4,58	
Mg (mg/g s.m.)	0,66	2,81	2,08		1,05	1,54	1,39		0,58	1,40	1,04		0,01	0,25	0,20		1,15	1,37	1,23		1,24	3,18	1,97		1,24	3,18	1,97	
Fe (mg/g s.m.)	3,79	16,4	12,4		7,40	9,56	8,51		128	294	193		3,30	8,24	5,86		3,13	5,55	4,02		5,54	12,5	1,97		5,54	12,5	1,97	
Mn (mg/g s.m.)	0,04	0,23	0,12		0,02	0,03	0,03		1,26	4,19	2,64		0,03	0,05	0,04		0,04	0,06	0,05		0,05	0,13	0,09		0,05	0,13	0,09	
Cu (ug/g s.m.)	4,01	8,92	6,61		18,1	22,4	19,4		6,14	15,5	10,6		1,55	3,39	2,31		12,4	14,6	13,3		3,23	23,7	10,7		3,23	23,7	10,7	
Zn (ug/g s.m.)	118,1	2184	1156		25,4	34,0	29,2		15,1	40,4	22,7		3,02	11,7	5,05		36,7	48,7	43,1		69,8	160,5	114		69,8	160,5	114	
Pb (ug/g s.m.)	1,66	7,26	4,12		-	-	-		-	-	-		0,01	0,03	0,02		-	-	-		0,88	7,09	3,22		0,88	7,09	3,22	



Rys. 3. Relacje między zawartością wybranych składników litogeochemicznych
Relations between amounts of selected lithochemical elements

Publikowane wyniki badań (m.in. Robson i in. 1993; Mazurek 2000) wskazują, że nie zneutralizowana woda opadowa docierająca do dna lasu sosnowego w połączeniu z zakwaszającym oddziaływaniem ściółki sprzyja uwalnianiu dużych ilości toksycznych jonów oraz intensyfikuje procesy wietrzenia. Na badanym stanowisku sytuacja taka udokumentowana została w spągu poziomu KL II i objawia się wzrostem sumy pierwiastków litofilnych oraz najwyższą w całym profilu koncentracją miedzi (powyżej 10 $\mu\text{g/g}$ s.m.). Z badań Maksimowa i Okruszki (1950) nad sorbcją i desorbcją miedzi w osadach organicznych wynika, że metal ten wykazuje bardzo różną stabilność metaloorganicznych związków, zależną m.in. od warunków powstawania osadów i stopnia rozkładu materii organicznej. Podwyższoną mobilność geochemiczną miedzi w osadach organicznych tłumaczy się stopniem jej humifikacji (Sapek 1986) oraz warunkami podwyższonego odczynu, jakie panują na przykład w środowisku precypitacji węglanu wapnia (Woszczyk, Spychański 2007). Również w całym badanym profilu stwierdzono brak ko-

relacji między tym metalem ciężkim a odczynem czy węglanem wapnia. Najniższe wartości stosunków Na/K i Ca/Mg oraz brak węglanu wapnia w badanych osadach dowodzą przewagi procesów denudacji mechanicznej w otoczeniu stanowiska. Z kolei najwyższe wartości wskaźnika erozji zlewni (suma pierwiastków litofilnych nawet dziewięciokrotnie przekracza koncentrację wapnia) wynikają z podtopienia mokradła i sorpcji sodu, potasu, magnezu czy ołowiu przez minerały ilaste. Taki mechanizm sedymentacji osadów, z podwyższonym udziałem pierwiastków litofilnych, jest charakterystyczny dla ekosystemów wód stojących i wolno płynących. Mimo niewielkiej zmienności w relacji pomiędzy koncentracją sumy sodu i potasu, magnezu oraz wapnia dla całego profilu (rys. 4), osady poziomu KL II cechują się względnie stałą zawartością wapnia (współczynniki zmienności wynosi około 11%), zaś spadkowi sumy koncentracji sodu i potasu towarzyszy wzrost udziału magnezu. Taka relacja pierwiastków jest charakterystyczna dla wód słabo zmineralizowanych, takich jak rzeczne (Obolowski 2007).



Rys. 4. Relacje między zawartością wybranych elementów geochemicznych

1 – poziom geochemiczny KL I; 2 – poziom geochemiczny KL II; 3 – poziom geochemiczny KL III

Relations between amounts of selected geochemical elements

1 – geochemical zone KL I; 2 – geochemical zone KL II; 3 – geochemical zone KL III

Podczas sedymentacji opisywanych osadów panowały warunki redukcyjne (podtopienie stanowiska), o czym świadczy najwyższa średnia wartość (około 156) stosunku Fe/Mn. Jednocześnie w warstwie tej pojawiają się liczne owocki turzycy pospolitej żyjącej głównie w miejscach podmokłych (Stachowicz-Rybka, Korzeń 2014, w tym tomie). Podczas interpretacji zmian liczbowych wskaźnika Fe/Mn należy wziąć pod uwagę możliwość wytrącania się żelaza w postaci siarczku (kryształki pirytu). Według Borówkii (2007) i Rydelki (2013) takiej sytuacji sprzyjają niski potencjał redoks, odpowiedni poziom pH (powyżej 6) oraz obecność siarki. Na podstawie doniesień z obszaru Żuław Wiślanych (Witek 1965) oraz Dolnego Śląska (Laskowski, Szozda 1985), można sądzić, że najwyższa udokumentowana koncentracja żelaza w badanym profilu (16,9 mg/g s.m. na głęb. 236–232 cm) może być spowodowana warunkami lepszego natlenienia panującymi wokół korzeni roślin. Według Koneckiej-Betley (1968) oraz Kabaty-Pendias i Pendias (1979) istotną rolę

w procesach wytrącania się nierozpuszczalnych związków żelaza odgrywają jony wapnia oraz materia organiczna. Znajduje to potwierdzenie w silnej korelacji ($r > 0,63$) pomiędzy wymienionymi wyżej składnikami litogeochemicznymi (rys. 3). To właśnie żelazo i wapń, zawarte w glebach torfowych porośniętych lasem wykazują największe powinowactwo do tworzenia połączeń kompleksowych (Sapek i in. 1988). Na podstawie cech utworów mułowo-torfowych (Okruszko 1969; Lazar 1977; Ugla 1983) można przypuszczać, że sedymentacja zaliczonych do poziomu geochemicznego KL II osadów o ciemnym zabarwieniu, wysokim stopniu rozkładu materii organicznej, dużej zawartości materii mineralnej, lekko kwaśnym odczynie i podwyższonych wskaźnikach denudacji mechanicznej, odbywała się zarówno w wodach stojących, jak i podczas okresowych wezbrań. Z punktu widzenia hydrologii środowiska przyrodniczego siedliska tego typu reprezentują tereny podtapiane zimą i na wiosnę oraz oddające tę wodę stopniowo do rzek (Okruszko 1979).

Zaliczone do poziomu geochemicznego KL III (216–200 cm) osady szaro-żółtego piaszczystego mułu, z materiałem organicznym oraz żółto-szarego mułu organicznego cechują się najwyższym średnim udziałem materii mineralnej (średnia wynosi 93,7%), najniższym udziałem materii organicznej (od 3,62% do 8,82%). Sedymentacja pozbawionych węgla wapnia osadów odbywała się w warunkach obniżonej trofii (najniższe średnie wartości krzemionki biogenicznej – 0,06% oraz stosunku Fe/Ca – 13,64) a także w warunkach niewielkiej poprawy natlenienia wód (średnia wartość stosunku Fe/Mn nieco przekracza wartość 105 i nie spada poniżej 86). Dwukrotny wzrost koncentracji manganu w porównaniu z poziomem KL II wynikać może ze wzrostu znaczenia zasilania rzeczno lub powierzchniowego. Z kolei najniższa w całym profilu wartość współczynnika zmienności opisywanego pierwiastka (około 17%), przy jednoczesnym spadku intensywności wytrącania się żelaza, świadczy o stosunkowo niskim, ale stale utrzymującym się poziomie wody powierzchniowej. Jak wynika z analizy Pawłowskiego (2014, w tym tomie) w warstwie tej nastąpił powolny spadek ogólnej ilości osobników i gatunków wioślarek. Poziom ten wyróżnia się nie tylko najniższą średnią wartością koncentracji żelaza (10,7 mg/ g s.m.) ale także stopniowym spadkiem odczynu osadu (z 6,53 do 6,3 pH) oraz udziału cynku (z 1000 ug/g s.m. do 235,7 ug/g s.m.). Stwierdzony fakt, mówiący o tym, że w miarę wzrostu zakwaszenia środowiska zawartość pierwiastków w osadach organicznych maleje, potwierdzają wyniki badań Maksimowa i Pawłaka (1952), Tołwińskiej i in. (1969) oraz Borowca i Barana (1977). Wynika z nich, iż kwaśny odczyn wzmacnia ruchliwość mikro- oraz makroskładników i przyspiesza ich wyczerpywanie z osadu (np. przy udziale roślin jak i wody przesiąkającej w głąb profilu).

Opisywany odcinek profilu stanowi zapis zdarzeń korelowanych z młodszym dryasem, czyli późnowistuliańskim ochłodzeniem, którego zapis w regionie łódzkim znajduje się we wszystkich środowiskach sedymentacyjnych (Dzieduszyńska 2011, 2014, w tym tomie; por. Dzieduszyńska i in. 2014). W wyniku rozluźnienia pokrywy roślinnej wzrosła dostawa materiału piaszczysto-pyłastego do systemów rzecznych oraz zmienił się dotychczasowy trend z przewagi procesów erozyjnych na tendencje akumulacyjne, prowadzące do agradacji den dolinnych (m.in. Turkowska i in. 2000; Petera 2002; Forsytek 2005). W porównaniu do innych stanowisk z okolic Łodzi

opisywane osady cechują się najniższą zawartością materii organicznej i krzemionki biogenicznej (tab. 3). Z kolei za najwyższą koncentrację pierwiastków litofilnych odpowiada bierna dostawa kwarcu i glinokrzemianów bądź absorpcja jonów przez minerały ilaste. Geochemiczny zapis zmian paleogeograficznych z młodszego dryasu, objawiający się wzrostem domieszki mineralnej w osadach jeziornych, udokumentowano także na stanowiskach w dolinie Świętojanki (Goździk, Konecka-Betley 1992) czy Witowie (Wasylikowa 1964, 1999). Za bierną dostawę wymienionych wyżej składników litogeochemicznych odpowiadać może wzmożenie procesów eolicznych. Ich intensywność uwarunkowana była czynnikami lokalnymi i wahała się w granicach od 100 do 218 t/km² (Okupny i in. 2013a).

Z zestawienia wyników składu chemicznego dla późnoglacialnych (alleröd – młodszy dryas) osadów biogenicznych zdeponowanych w regionie łódzkim wynika, że na stanowisku Koźmin Las zanotowano najwyższy udział krzemionki terygenicznej, która w tym przypadku wpłynęła rozcieńczająco na krzemionkę biogeniczną, materię organiczną i węgiel wapnia, a jednocześnie najwyższą koncentrację cynku (por. tab. 2, 3). Badane stanowisko znajduje się pod względem geomorfologicznym w obrębie terasy niskiej, wznoszącej się obecnie około 1 m ponad współczesne dno doliny Warty, więc wysoki udział krzemionki terygenicznej nie budzi zdziwienia. Podczas stanów powodziowych w dolinie Warty, w allerödzie i młodszym dryasie była ona dostarczana przez wody rzeczne. Z tego powodu uzasadniony jest stosunkowo niski udział wapnia oraz węgla wapnia w analizowanych osadach, przy jednocześnie wysokiej koncentracji potasu czy magnezu, uzależnionej od ilości allochtonicznej materii mineralnej (Maksimow 1962). Zauważa się bardzo wysoką koncentrację cynku, która w większości próbek przekracza wartość 500 ug/g s.m., dochodząc maksymalnie do 2184 ug/g s.m. Tak wysokie zawartości cynku są najczęściej charakterystyczne dla osadów zanieczyszczonych (por. Kabata-Pendias, Pendias 1993). Związanie tak dużej ilości metali ciężkich powoduje silną koagulację substancji próchnicznej, co z kolei zmniejsza rozpuszczalność związków utworzonych pomiędzy metalami a substancjami próchnicznymi zawartymi w osadach organicznych (Sapek 1972).

Tabela 3

Zakres wartości oraz średni udział oznaczonych cech geochemicznych w osadach biogenicznych zdeponowanych podczas młodszego dryasu w wybranych zbiornikach akumulacyjnych regionu łódzkiego

The range of values and average content of the determined geochemical properties at the Younger Dryas biogenic deposits in the selected biogenic accumulation reservoirs of the Łódź region

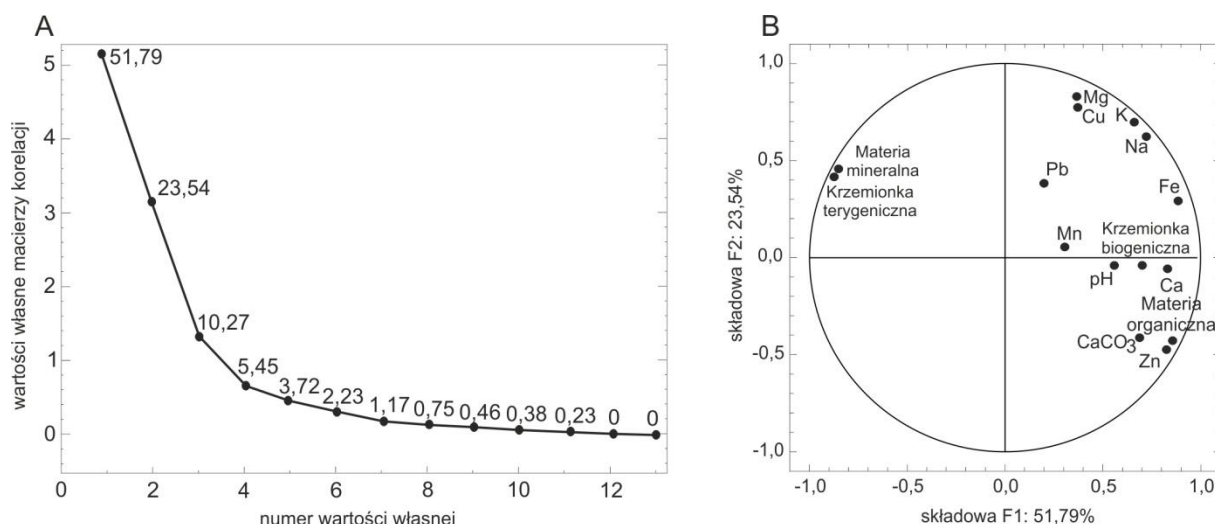
Cecha geochemiczna (jednostka)	Stanowisko																
	Koźmin Las n=9			Korzeń n=6 (wg Borówka i in. 2011)			Ługi n=15 (wg Okupny 2013)			Podwódka n=6 (wg Okupny i in. 2013b)			Rąbień n=10 (wg Forysiak i in. 2012)		Żabieniec n=7 (wg Borówka, Tomkowiak 2010)		
	Min.	Max.	M	Min.	Max.	M	Min.	Max.	M	Min.	Max.	M	Min.	Max.	Min.	Max.	M
MO (%)	3,62	14,7	8,0	14,3	78,3	33,7	59,2	79,0	86,4	92,1	89,0	48,3	76,7	65,8	18,8	39,6	28,1
MM (%)	85,2	96,3	91,9	21,7	85,7	66,3	20,9	40,7	7,89	13,5	10,9	23,3	51,6	34,1	60,3	81,1	71,8
CaCO ₃ (%)	0,00	0,86	-	-	-	-	0,00	0,78	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si bio (%)	0,01	1,61	0,38	b.a	b.a	b.a	1,22	8,4	2,20	7,20	4,55	b.a	b.a	b.a	b.a	b.a	b.a
Si tery (%)	83,6	96,3	91,4	b.a	b.a	b.a	19,7	32,3	3,93	10,1	6,36	b.a	b.a	b.a	b.a	b.a	b.a
pH	6,3	6,84	6,57	b.a	b.a	b.a	5,33	5,89	5,35	6,07	5,69	b.a	b.a	b.a	b.a	b.a	b.a
Na (mg/g s.m.)	0,13	0,24	0,18	0,14	0,19	0,16	0,13	0,32	0,02	0,05	0,03	0,15	0,45	0,25	0,22	0,32	0,26
K (mg/g s.m.)	2,07	4,38	3,16	2,24	3,65	2,79	1,23	2,08	0,01	0,03	0,02	1,00	3,91	1,88	2,52	4,08	3,39
Ca (mg/g s.m.)	0,52	1,12	0,77	0,10	1,34	0,44	10,5	18,9	6,84	8,99	8,30	5,65	7,69	6,27	2,22	5,70	4,05
Mg (mg/g s.m.)	1,95	4,59	3,09	0,94	1,51	1,22	1,81	2,29	0,12	0,15	0,13	1,11	2,16	1,66	1,41	2,43	1,96
Fe (mg/g s.m.)	9,74	16,9	12,2	2,46	5,81	4,53	1,58	35,4	0,67	10,5	13,1	3,64	13,3	7,28	6,55	9,89	7,96
Mn (mg/g s.m.)	0,06	0,13	0,09	0,01	0,03	0,02	0,09	1,07	0,02	0,06	0,03	0,04	0,09	0,06	0,08	0,14	0,10
Cu (ug/g s.m.)	7,28	10,7	9,05	19,4	73,1	33,6	8,56	19,1	0,99	6,17	2,04	14,2	28,4	19,7	6,66	41,4	10,5
Zn (ug/g s.m.)	235,7	1000	616,6	13,1	21,8	18,7	17,0	86,3	2,02	4,45	2,76	35,4	76,4	55,5	74,3	166	107
Pb (ug/g s.m.)	1,19	14,3	4,45	0,00	14,9	5,51	0,03	0,13	-	-	-	-	-	-	3,16	8,24	6,06

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Rozkład analizowanych elementów geochemicznych, rejestrujących fazy rozwoju badanego ekosystemu błotnego, wykazuje duże zróżnicowanie, świadczące o wyraźnych zmianach typu i intensywności procesów wpływających na sedymentację poszczególnych serii osadów. Najważniejszymi czynnikami, wywierającymi wpływ na skład chemiczny osadów ze stanowiska Koźmin Las są właściwości sorpcyjne osadów organicznych, procesy denudacji mechanicznej i biernej dostawy pierwiastków litofilnych oraz zmiany natlenienia środowiska sedymentacyjnego wynikające głównie z podtopienia dna doliny Warty.

Wymienione wyżej czynniki wyróżniono na podstawie przeprowadzonej analizy czynnikowej metodą składowych głównych. Wyodrębnione trzy składowe wyjaśniają 85,6% ogólnej wariancji danych (rys. 5A). Pierwsza składowa (F1) jest silnie dodatnio skorelowana z większością elementów litogeochemicznych z wyjątkiem krzemionki terygenicznnej i materii mineralnej (rys. 5B). Współwystępowanie wszystkich oznaczanych pierwiastków jest zjawiskiem powszechnym i wynika z sorbowania metali przez materię organiczną i uwodnione tlenki żelaza czy strącania siarczków metali w warunkach ograniczonego natlenienia (Sapek i in. 1988). Składowa druga (F2) jest silnie dodatnio skorelowana z zawartością materii mineralnej, krzemionki terygenicznnej oraz pierwiastków litofil-

nych (Na, K i Mg) migrujących w sposób bierny (rys. 5B). Zdaniem Kwiatkowskiego (1971) i Rydelka (2011) to właśnie te składniki litogeochemiczne stanowią najważniejszą grupę nieorganicznych elementów osadów torfowych, zaś ich udział może być dwójakiego pochodzenia: z rozkładu substancji roślinnej (np. trzciny, skrzypów) oraz z minerałów „obcych” (nanesionych do złoża, niezależnie od jego naturalnego rozwoju). Z kolei Woszczyk i Spychalski (2007) uważają, że za zmiany zawartości w osadzie ww. pierwiastków odpowiada koncentracja sorbenta, zaś wyjaśnienie czasowej zmienności ich udziału sprowadzać się powinno do ustalenia przyczyn większej lub mniejszej akumulacji minerałów ilastych w środowisku sedymentacyjnym. Składowa trzecia (F3) wyjaśnia wyłącznie zmienność krzemionki biogenicznnej, manganu i ołowiu. Na podstawie dotychczasowych doświadczeń z obszaru północnej Polski można sądzić, że udział pierwszego z wymienionych wyżej składników uzależniony jest od tempa dostawy krzemionki terygenicznnej czy strącania węglanu wapnia. Tym samym paleogeograficzna interpretacja krzemionki biogenicznnej jest często niejednoznaczna (Woszczyk 2011). Z kolei wysunięcie się manganu na pierwsze miejsce w szeregu migracyjnym pierwiastków wynikać może z przewagi zasilania rzecznoego lub powierzchniowego (Borówka 2007).



Rys. 5. Wartości własne macierzy korelacji (A) i współrzędne czynnikowe (B) dla zbioru wyników analiz chemicznych osadów w stanowisku Koźmin Las

Eigenvalues of correlation matrix (A) and factor loadings (B) for a set of results of chemical analysis from deposits in the Koźmin Las site

Przedstawiona analiza pozwala wysunąć następujące wnioski na temat geochemicznego zapisu zmian środowiska w dolinie Warty pod koniec allerołu i w młodszym dryasie, kiedy to funkcjonował i uległ destrukcji subfossylny las:

- udokumentowane na stanowisku Koźmin Las osady organiczne, z pozostałościami lasu młodszodryasowego, powstały w wyniku gromadzenia się szczątków organicznych i mineralnych o różnym składzie chemicznym, w wodach rozlewiska powstałego na dnie doliny rzecznej;
- w kształtowaniu składu chemicznego osadów zaliczonych do ogniwa środkowego dużą rolę odegrały zmienne w cza-

sie procesy oksydacyjno-redukcyjne, związane z zawartością tlenu w wodach stojących i wodach płynących (o niewielkich prędkościach przepływu) oraz dostawa allochtonicznej materii mineralnej i jej właściwości sorpcyjne, a także włączenie części pierwiastków do obiegu biologicznego;

- zapisane w poziomie geochemicznym KL II podniesienie się poziomu wody (wartość wskaźnika warunków oksydacyjno-redukcyjnych powyżej 160) w dolinie było prawdopodobnie jedną z głównych przyczyn destrukcji późnovistuliańskiego lasu.

LITERATURA

- Bengtsson L., Enell M., 1986 – Chemical analysis. W: B.E. Berglund (ed.), Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology. John Wiley&Sons, Chichester, England, UK: 423-451.
- Bojakowska I., Sokołowska G., 1998 – Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. *Przegląd Geologiczny*, 46, 1: 49-54.
- Bojakowska I., Gliwicz T., 2007 – Pierwiastki śladowe w osadach jezior Suwalszczyzny. W: E. Smolska, P. Szwarczewski (red.), Zapis działalności człowieka w środowisku przyrodniczym. Materiały VI Warsztatów Terenowych Sejny-Suwałki 14-16 czerwca 2007 r. WGiSR UW, Warszawa, 57-60.
- Borowiec J., Baran S., 1977 – Wpływ warunków ekologicznych na skład i występowanie pierwiastków śladowych w glebach torfowych niskich regionu lubelskiego. *Biuletyn Torf*, 2, 53: 37-50.
- Borówka R.K., 1992 – Przebieg i rozmiary denudacji w obrębie śródwysoczynowych basenów sedymentacyjnych podczas późnego vistulianu i holocenu. Wyd. UAM, Poznań, Seria Geografia, 54: 177 s.
- Borówka R.K., 2007 – Geochemiczne badania osadów jeziornych strefy umiarkowanej. *Studia Limnologia et Telmatologica*, 1, 1: 33-42.
- Borówka R.K., Tomkowiak J., 2010 – Skład chemiczny osadów z profilu torfowiska Żabieniec. W: J. Twardy, S. Żurek, J. Forysiak (red.), Torfowisko Żabieniec. Warunki naturalne, rozwój i zapis zmian paleoekologicznych w jego osadach. Bogucki Wyd. Nauk., Poznań: 163-172.
- Borówka R.K., Forysiak J., Bieniek B., Kloss M., Obremska M., Pawłowski D., Kuliowski M., Witkowski A., Kierzek A., Żurek S., 2011 – Zapis zmian warunków środowiskowych w dolinie dolnej Widawki na podstawie analizy utworów biogenicznych torfowiska Korzeń. W: J. Forysiak, M. Ziulkiewicz (red.), Torfowiska dorzecza Widawki. Wybrane problemy i przykłady. Łódź-Belchatów: 75-92.
- Boryczka J., Wicik B., 1983 – Holocenne cykle klimatu w środkowej Polsce na podstawie statystycznej analizy osadów jeziornych. *Przegląd Geofizyczny*, 28, 3-4: 291-302.
- Boyle J.F., 2001 – Inorganic geochemical methods in palaeolimnology. W: W.M. Last, J.P. Smol (eds), Tracking Environmental Change Using Lake Sediments, vol. 2: Physical and Geochemical Methods: 83-141.
- Cieśla A., Marciniak B., 1982 – Rozwój późnoglacialnych zbiorników jeziornych z Niechorza (Pomorze Zachodnie) w świetle analizy diatomologicznej i geochemicznej. *Kwartalnik Geologiczny*, 26, 1: 191-215.
- Dean W.E.J., 1974 – Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Petrology*, 44: 242-248.
- Domińczak P., Okupny D., 2010 – Przestrzenne zróżnicowanie wybranych właściwości fizykochemicznych osadów biogenicznych torfowiska Kopanicha koło Skierniewic. *Prace Geograficzne*, 123: 99-110.
- Dzieduszyńska D., 2011 – Ochłodzenie młodszego dryasu i jego efekty morfogenetyczne w regionie łódzkim. *Acta Geographica Lodziensia*, 98: 104 s.

- Dzieduszyńska D., 2014 – Zmiany środowiska u schyłku wistulianu w Polsce Środkowej w świetle badań w stanowisku Koźmin Las. *Acta Geographica Lodziensia*, 102: 97-106.
- Dzieduszyńska D., Twardy J., 2014 – Ogólna charakterystyka stanowiska Koźmin Las. *Acta Geographica Lodziensia*, 102: 11-21.
- Dzieduszyńska D.A., Kittel P., Petera-Zganiacz J., Brooks S.J., Korzeń K., Krąpiec M., Pawłowski D., Płaza D.K., Płóciennik M., Stachowicz-Rybka R., Twardy J., 2014 – Environmental influence on forest development and decline in the Warta River valley (Central Poland) during the Late Weichselian. *Quaternary International*, 324: 99-114.
- Fortescue J.A.C., 1980 – Environmental geochemistry. A holistic approach. Springer-Verlag, New York: 347 s.
- Forysiak J., 2005 – Rozwój doliny Warty między Burzeninem i Dobrowem po zlodowaceniu warty. *Acta Geographica Lodziensia*, 90: 116 s.
- Forysiak J., 2012 – Zapis zmian środowiska przyrodniczego późnego wistulianu i holocenu w osadach torfowisk regionu łódzkiego. *Acta Geographica Lodziensia*, 99: 164 s.
- Forysiak J., Borówka R.K., Kloss M., Obremaska M., Okupny D., Żurek S., 2012 – Geologiczna i geomorfologiczna charakterystyka torfowiska Rąbień oraz wstępne wyniki badań osadów biogenicznych. *Acta Geographica Lodziensia*, 100: 65-76.
- Gołębiowski R., 1981 – Kierunki i intensywność denudacji na obszarze zlewni górnej Raduni w późnym würmie i holocenie. *Zeszyty Naukowe UG, Rozprawy i Monografie*, 26: 165 s.
- Goździk J., Konecka-Betley K., 1992 – Późnowistuliańskie utwory węglanowe w zagłębieniach bezodpływowych rejonu kopalni Bełchatów. Cz. II. Skład chemiczny i mineralny. *Roczniki Gleboznawcze*, 43, 3-4: 125-124.
- Hammer Q., Harper D.A.T., Ryan P.D., 2001 – Past: Paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontology Electronica*, 4, 1: 1-9.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1979 – Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym. Wyd. Geologiczne, Warszawa: 300 s.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1993 – Geochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa: 364 s.
- Konecka-Betley K., 1968 – Zagadnienie żelaza w procesie glebotwórczym. *Roczniki Gleboznawcze*, 19, 1: 51-97.
- Kwiatkowski A., 1971 – Nieorganiczne składniki torfu. *Biuletyn Torf*, 4, 31: 1-17.
- Laskowski S., Szozda B., 1985 – Niektóre właściwości chemiczne mąd odrzańskich rejonu Przychowej. *Roczniki Gleboznawcze*, 36, 3: 27-40.
- Lazar J., 1977 – Gleboznawstwo z podstawami geologii. PWN, Warszawa: 498 s.
- 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.
- Maksimow A., Pawlak T., 1952 – Sorbcja manganu w torfach. *Roczniki Nauk Rolniczych*, 59: 163-179.
- Malawska M., Ekonomiuk A., Wiłkomirski B., 2006 – Chemical characteristics of some peatlands in southern Poland. *Mires and Peat*, 1: 1-14.
- Małecka K., 2012 – Geochemiczna zmienność pierwiastków ziem rzadkich i metali ciężkich w osadach profundalu i litoralu wybranych jezior Polski. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 450: 63-74.
- Mazurek M., 2000 – Zmienność transportu materiału rozpuszczonego w zlewni Kłudy jako przejaw współczesnych procesów denudacji chemicznej (Pomorze Zachodnie). Wyd. Nauk UAM, Poznań, Seria Geografia, 62: 125 s.
- Meyers P.A., Leenheer M.J., Bourbonniere R.A., 1995 – Diagenesis of Vascular Plant Organic Matter Components during Burial in Lake Sediments. *Aquatic Geochemistry*, 1: 35-52.
- Myślińska E., 2001 – Grunty organiczne i laboratoryjne metody ich badania. PWN, Warszawa: 208 s.
- Obolewski K., 2007 – Wpływ stężenia wybranych metali w wodzie przepływowego starorzecza na kompleks trzcina-perifition i rosza-perifition. *Ochrona środowiska i zasobów naturalnych*, 31: 380-387.
- Okruszko H., 1969 – Powstawanie mułów i gleb mułowych. *Roczniki Gleboznawcze*, 20, 1: 25-49.
- Okruszko H., 1979 – Mokradła i ich klasyfikacja w Polsce. *Biuletyn Torf*, 2, 61: 49-58.
- Okruszko H., Szymanowski M., 1987 – Różnicowanie właściwości fizyczno-wodnych gleb wytworzonych z torfów niskich pod wpływem różnego użytkowania. *Biuletyn Torf*, 4, 95: 1-17.
- Okupny D., 2013 – Zmiany środowiska geograficznego w regionie łódzkim w świetle cech geochemicznych osadów wybranych torfowisk. Maszynopis rozprawy doktorskiej. Katedra Geomorfologii i Paleogeografii UŁ, Łódź: 173 s.
- Okupny D., Fortuniak A., Tomkowiak J., 2013a – Cechy denudacji w regionie łódzkim w późnym wistulianie w świetle chemicznych badań osadów torfowiskowych. *Acta Geographica Lodziensia*, 101: 89-99.
- Okupny D., Fortuniak A., Tomkowiak J., 2013b – Pionowa zmienność składu chemicznego osadów biogenicznych torfowiska Podwódka.

- W: R.K. Borówka, A. Cedro, I. Kavetsky (red.), Współczesne problemy badań geograficznych. Uniwersytet Szczeciński, Wydział Nauk o Ziemi. Szczecin: 83-91.
- Oświt J., Sapek B., 1982 – Ocena zawartości składników mineralnych w roślinach łąk naturalnych. *Roczniki Gleboznawcze*, 33, ½: 145-151.
- Pawłowski D., 2014 – Warunki ekologiczne rozwoju późnovistuliańskiego zbiornika Koźmin Las w świetle analizy Cladocera. *Acta Geographica Lodziensia*, 102: 65-70.
- Petera J., 2002 – Vistuliańskie osady dolinne w basenie uniejowskim i ich wymowa paleogeograficzna. *Acta Geographica Lodziensia*, 83: 164 s.
- Piaścik H., Bieniek B., 1987 – Gleby hydrogeniczne doliny rzeki Orzyc w Kotlinie Kurpiowskiej. *Biuletyn Torf*, 4, 95: 18-37.
- Płaza D.K., Twardy J., Kittel P., 2014 – Z badań nad schyłkowo paleolitycznym osadnictwem w Kotlinie Kolskiej. *Acta Geographica Lodziensia*, 102: 87-95.
- Płaza D.K., Kittel P., Petera-Zganiacz J., Dzieduszyńska D., Twardy J., w druku – Late Palaeolithic settlement pattern in palaeogeographical context of the river valleys in the Koło Basin (Central Poland). *Quaternary International*.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.quaint.2014.09.058>.
- Reimann C., Arnoldussen A., Boyd R., Finne T.E., Koller F., Nordgulen Ø., Englmaier P., 2007 – Element contents in leaves of four plant species (birch, mountain ash, fern and spruce) along antropogenic and geogenic cocentration gradients. *Science of the Total Environment*, 377: 416-433.
- Robson A.J., Neal C., Hill S., Smith C.J., 1993 – Linking variations in short-and medium-term stream chemistry to rainfall inputs-some observations at Plynlimon, mid-Wales. *Journal of Hydrology*, 144: 291-310.
- Rydelek P., 2005 – Genetyczna uwarunkowania przestrzennej zmienności zawartości węgla organicznego i siarki w obrębie torfowiska w dolinie rzeki Kurówki. *Przegląd Geologiczny*, 53, 8: 673-676.
- Rydelek P., 2011 – Geneza i skład części mineralnych wybranych złóż torfów niskich Wysozczyzny 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.
- Sapek A., 1972 – Wiązanie miedzi, manganu i cynku przez substancje próchniczne z torfów. *Roczniki Gleboznawcze*, 23, 2: 51-55.
- Sapek B., 1986 – Pomiar sorpcji miedzi jako test oceny pojemności sorpcyjnej utworów organicznych. *Roczniki Gleboznawcze*, 37, 2-3: 343-349.
- Sapek B., Sapek A., Gotkiewicz J., 1988 – Wpływ różnego użytkowania na właściwości chemiczne i sorpcyjne gleby torfowej. *Biuletyn Torf*, 1, 96: 10-27.
- Stachowicz-Rybka R., Korzeń K., 2014 – Rozwój roślinności w późnym vistulianie oraz funkcjonowanie i zanik ekosystemu leśnego w stanowisku Koźmin Las. *Acta Geographica Lodziensia*, 102: 53-63.
- Stangenberg M., Żemoytel-Kolanko K., Sol-ski A., Stangenberg K., 1957 – Osady jeziorne w Żuchowie koło Karnkowa. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 118: 267-316.
- Thompson T.A., 2001 – Triplot. 4.1.2 Trilinear diagram plotting program (Win 98SE to Win7).
- Tobolski K., 2000 – Przewodnik do oznaczania torfów i osadów jeziornych. *Vademecum Geobotanicum*, PWN, Warszawa: 508 s.
- Tołwińska M., Czarnowska K., Konecka-Bettley K., 1969 – Niektóre właściwości chemiczne gleb hydromorficznych. *Roczniki Gleboznawcze*, 20, 2: 435-445.
- Turkowska K., Forysiak J., Petera J., Miotk-Szpiganowicz G., 2000 – Morfogenez powierzchni Kotliny Kolskiej w okolicach Koźmina. *Acta Geographica Lodziensia*, 78: 89-134.
- Ugla H., 1983 – Gleboznawstwo rolnicze. PWN, Warszawa: 557 s.
- Wasylikowa K., 1964 – Roślinność i klimat późnego glacjału w środkowej Polsce na podstawie badań w Witowie koło Łęczycy. *Biuletyn Peryglacjalny*, 13: 261-417.
- Wasylikowa K., 1999 – Przemiany roślinności jako odbicie procesów wydymotwórczych i osadniczych w młodszym dryasie i holocenie na stanowisku archeologicznym w Witowie koło Łęczycy. *Prace i Materiały Muzeum Archeologicznego i Etnograficznego w Łodzi, Seria Archeologia*, 41: 43-80.
- Więckowski K., 1988 – Wahania poziomu jezior a zmiany wilgotności klimatu. W: Z. Churski (red.), Naturalne i antropogeniczne przemiany jezior i mokradeł w Polsce. Rozprawy UMK, Toruń: 68-78.
- Witek T., 1965 – Gleby Żuław Wiślanych. *Pamiętnik Puławski*, 18: 158-266.
- Woszczyk M., 2011 – Paleolimnologiczna interpretacja krzemionki biogenicznej – dyskusja na przykładzie wybranych jezior Niżu Polskiego. *Badania Fizjograficzne, Seria A, Geografia Fizyczna*, 62: 165-179.
- Woszczyk M., Spychalski W., 2007 – Czynniki czasowej zmienności zawartości wybranych metali ciężkich w osadach Jeziora Sarbsko (Nizina Gardzieńsko-Łebska) na tle genezy

- zbiornika. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 31: 485-496.
- Wójcicki K.J., Marynowski L., 2011 – Zawartość węgla organicznego w osadach dolinnych jako wskaźnik denudacji holoceniowej w dorzeczu górnej Odry. *Przegląd Geograficzny*, 83, 1: 5-26.
- Żurek S., 1993 – Zmiany paleohydrologiczne w mokradłach. *Przegląd Geograficzny*, 65, 1-2: 75-95.

CHEMICAL COMPOSITION OF ORGANIC SEDIMENTS FROM THE SITE KOŹMIN LAS

SUMMARY

Abstract. The chemical composition of organic deposits from the site Koźmin Las are the basis of reconstruction of environment conditions of the Warta River valley at the end of the Alleröd and in the Younger Dryas. Environmental archives presented in this study, comprise organic matter content, mineral matter content, calcium carbonate content, reaction and macro- (Na, K, Mg, Ca, Fe, Mn) and microelements (Cu, Zn and Pb). The sorption of metals by organic matter and hydrated iron oxides, clay minerals accumulation variability in depositional environment, water relations of the ecosystem and bioaccumulation of some elements are the factors determining the chemical composition of organic sediments in the Warta river valley.

Key words: organic sediments, river valley, geochemistry, central Poland

In order to reconstruct the main stages of sedimentation of organic deposits, taken from the outcrops of the Adamów Lignite Mine, used stratigraphic variability of concentration marked lithochemistry elements (organic matter, mineral matter, bio and terrigenous silica, calcium carbonate, macro- and microelements) and changes in the proportions of the participation of selected elements, i.e., catchment erosion indicator, eutrophication indicator, type and rate of denudation in the catchment indicator and conditions of oxidation-reduction indicator.

As a results of the hierarchical cluster analysis was collected in the study profile of three geochemical level (KL I, KL II, KL III), which differ significantly of chemical composition. The main lithochemistry component of studied sediment is terrigenous silica (60,8-98,5%), which the share of results of surface water supply ecosystem from the turn of Alleröd and Younger Dryas. High values of the coefficient of variation for almost all geochemical features, constitute a record high growth of environment

al conditions (mainly hydrological and geomorphological), which prevailing in the initially and finally phase of sedimentation studied organic deposits (geochemical levels: KL I and KL II). Sediments of geochemical level KL I are characterized by dark color, high degree of decomposition of organic matter, high content of mineral matter, slightly acidic, higher rates of mechanical denudation and erosion rate of the catchment. Their sedimentation took place both in stagnant waters, as well as during periodic floods.

The most important factors that affect the chemical composition of sediments from the site Koźmin Las are: sorption of organic deposits, mechanical denudation processes and passive lithophilic elements supply and oxygenation changes in sedimentary environment, which are mainly due to the flooding of the Warta river valley. Rise of water level in the valley (the indicator oxidation-reduction conditions above 160) was probably one the main causes of Late Weichselan forest destruction.