

## Zmienność parametrów fizykochemicznych wód torfowisk alkalicznych typu 7230

Krzysztof Józwiak<sup>1</sup>, Tatiana Solovey<sup>1</sup>, Sławomir Filar<sup>1</sup>, Dorota Węglarz<sup>1</sup>,  
Grzegorz Mordzonek<sup>1</sup>, Elżbieta Przytuła<sup>1</sup>, Adam Brodecki<sup>1</sup>



K. Józwiak

T. Solovey

S. Filar

D. Węglarz

G. Mordzonek

E. Przytuła

A. Brodecki

**Variability of physico-chemical parameters of waters of alkaline fen type 7230.** *Prz. Geol.*, 72: 63–71; doi: 10.7306/2024.42

*Abstract.* The research results of groundwater chemical composition in hydrogenous habitats are presented. The examined objects represent peatlands located in different types of geomorphological forms. Analysis of the impact of diverse organic sediments on groundwater chemical composition in their contact zone was conducted. The results have revealed that the type of the organic sediments impinges on the idiosyncrasy of groundwater chemical composition in the surroundings of hydrogenous habitats. The groundwater of peatlands is characterized by the highest concentrations of elements depending on organic matter decomposition

**Keywords:** groundwater chemistry, hydrogenous habitat, peatland, organic matter

Górskie i nizinne torfowiska zasadowe o cechach młak, turzycowisk i mechowisk w klasyfikacji EUNIS (*European Nature Information System*) są utożsamiane z jednostką D4.1 (Davies i in., 2004; European Environment Agency, 2017). Jednostka ta jest opisana następująco: *Mokradła, w tym torfowiska źródłiskowe, okresowo lub stale zaważnione, zasilane wodami zasadowymi, często wapiennymi, pochodzenia soligenicznego lub topogenicznego. Akumulacja torfu, jeśli zachodzi, uwarunkowana jest stale wysokim poziomem wody gruntowej. Roślinność może być zdominowana przez niskie lub wyższe turzycy (Carex spp.), ponikła (Eleocharis spp.), sity (Juncus spp.), trzęślicę (Molinia caerulea), trzcinę (Phragmites australis), marzycę (Schoenus spp.), seslerie (Sesleria spp.) lub dwuliścienne (np. Eupatorium cannabinum).*

W obecności wody zasadowej, oligotroficznej, mokradło takie zasiedlają zazwyczaj turzycy wraz z kobiercem mchów brunatnych. Z kolei torfowiska źródłiskowe wytworzone na osadach zawierających wody o podwyższonej zawartości wapnia i wodorowęglanów zawierają pakiety martwic wapiennych.

Głównymi cechami identyfikującymi torfowiska alkaliczne typu 7230 są: typowe zbiorowiska roślinne, zasilanie wodą podziemną (pierwszego poziomu wodonośnego lub wodami ascenzyjnymi z głębszych warstw wodonośnych) i alkaliczność zasilających wód. Torfowiska zasadowe pod względem hydrologicznym należą do torfowisk soligenicznych, tj. zasilanych bezpośrednio przez wody podziemne pochodzące z warstw wodonośnych obszarów

przyległych. Wody te, w zależności od składu litologicznego i mineralnego warstwy wodonośnej, charakteryzują się zmienną zawartością jonów wapnia i wodorowęglanów – a więc form decydujących w znacznym stopniu o pH wody. Za optymalne dla rozwoju torfowisk alkalicznych uznaje się pH mieszczące się w granicach 6,5–8,0. Natomiast nadmierna zawartość fosforu i azotu wpływa hamująco na rozwój roślinności torfowiskowej (Józwiak, 2020).

Zbiorowiska roślinne torfowisk alkalicznych (ang. *fen*) i ich skład gatunkowy są determinowane przez ciągłą lub okresową obecność wód płynących lub stojących, zarówno powierzchniowych, jak i podziemnych. W obszarach poza dolinami rzecznyimi wody podziemne są dominującym elementem zasilania w wodę siedlisk hydrogenicznych.

Torfowiska soligeniczne są zasilane przez wody podziemne o szybkim przepływie w warstwie wodonośnej. Występują one najczęściej na terenach o zróżnicowanym ukształtowaniu zwierciadła wód gruntowych, wymuszonym młodoglacjalną budową geologiczną (obserwuje się duże nachylenie zwierciadła wód podziemnych). Torfowiska tego typu dominują na obszarach występowania dolin rzecznych, falistych wysoczyzn morenowych, równin sandrowych czy równin jeziornych. Z powodu uwarunkowań hydrogeologicznych usytuowanie tych torfowisk w dolinach rzecznych wskazuje na ich związek z krawędziami dolin. Poziom wód zasilających torfowiska soligeniczne jest stale wysoki i przez większą część roku występuje blisko powierzchni terenu. Torfowiska zasadowe mają cechy

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; krzysztof.jozwiak@pgi.gov.pl, tatiana.solovey@pgi.gov.pl, slawomir.filar@pgi.gov.pl, dorota.weglarz@pgi.gov.pl, grzegorz.mordzonek@pgi.gov.pl, elzbieta.przytul@pgi.gov.pl, adam.brodecki@pgi.gov.pl; ORCID: K. Józwiak – 0000-0003-4538-5955, T. Solovey – 0000-0001-8949-4075, S. Filar – 0000-0002-9803-5628, D. Węglarz – 0009-0000-6573-920X, G. Mordzonek – 0009-0002-5966-4752, E. Przytuła – 0000-0002-2973-4273

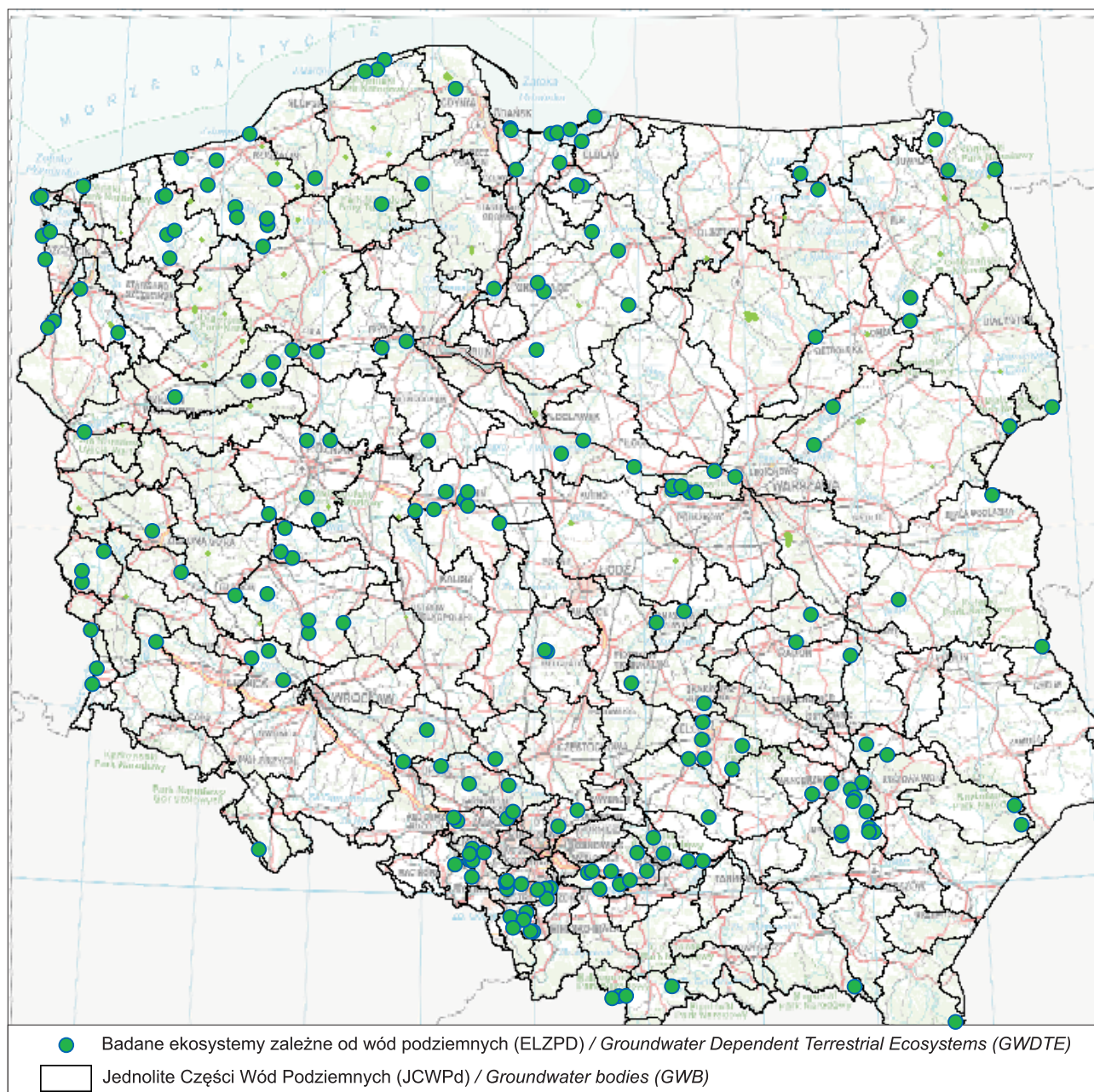
młak, torfowisk źródłkowych oraz torfowisk przepływowych (Filar i in., 2020).

Torfowiska alkaliczne są cennymi ekosystemami mokradłowymi, które w wyniku wzmoczonej antropopresji zaczęły zanikać w ostatnich dekadach. Ze względu na ogromną rolę w środowisku zostały one objęte ochroną w ramach Dyrektywy Rady 92/43/EWG z dnia 21 maja 1992 r. w sprawie ochrony siedlisk przyrodniczych oraz dzikiej fauny i flory (Habitats Directive, 1992). Definicja *fen* znacząco ewoluowała w czasie. Pierwotnie terminem tym określano torfowiska, które nie miały cech bagnisk (Du Rietz, 1954). Obecnie zakres pojęciowy słowa *fen* został zawężony do torfowisk zasilanych głównie przez wody podziemne (Bedford, Godwin, 2003).

Celem badań było określenie zakresu zmienności parametrów fizyczno-chemicznych wód krajowych ekosystemów zależnych od wód podziemnych.

## ZAKRES I METODYKA WYKONANYCH PRAC

Na podstawie wyników oceny stanu siedlisk przyrodniczych Państwowego Monitoringu Środowiska (PMS) oraz mapy siedlisk przyrodniczych pozyskanej z Generalnej Dyrekcji Ochrony Środowiska (GDOŚ) wytypowano do badań 321 torfowisk niskich typu 7230 (ryc. 1). Korzystając z baz danych zawierających informacje o tych torfowiskach, a także o przedsięwzięciach, które mogą wpływać na stan wód podziemnych (GIS MHP, GIS Mokradła, baza monitoringu jakości wód podziemnych, GIS Obszary Chronione – obszary specjalnej ochrony siedlisk i ptaków Natura 2000, parki narodowe i krajobrazowe oraz rezerваты) rozpoznano warunki hydrogeologiczne w rejonie tych obiektów. W ramach prac terenowych zidentyfikowano obiekty zagrażające ilości lub jakości wód torfowisk wytypowa-



Ryc. 1. Lokalizacja 321 badanych niskich torfowisk alkalicznych typu 7230

Fig. 1. Locations of 321 studied low alkaline fens, type 7230

nych do badań. Rozpoznanie obejmowało 2-letni przepływ wody w pierwszej warstwie wodonosnej.

W latach 2016–2022 próbki wody o objętości 1000 ml pobierano w okresie wegetacyjnym od lipca do września do butelek polietylenowych i chłodzono je do temperatury 4°C. W celu zmniejszenia wpływu wód opadowych na skład chemiczny badanych wód przestrzegano, żeby termin poboru próbki zawsze poprzedzało co najmniej 7 dni bez opadów.

Zgodnie z metodyką polowego wyznaczania wodozależności ekosystemu od wód podziemnych (ELZPd), zaproponowaną przez Janicę (2021), w każdym badanym torfowisku wykonano dwa wiercenia i zainstalowano rury filtracyjne do poboru wody z: 1) warstwy torfów oraz 2) warstwy wodonosnej pod torfowiskiem. Próbek wody nie pobrano z utworów podścielających 89 torfowisk, w spągu których natrafiono na gliny lub ropy o miąższości ponad 1,0 m, zakładając, że w takich warunkach geologicznych siedliska torfowe nie mają kontaktu z wodami podziemnymi.

Próbki wód pobierano za pomocą rury filtracyjnej, której długość zależała od miąższości warstwy torfu i była tak dostosowana, aby umożliwić pobór próbki z dolnej części profilu, zachowując warunek 20–50 cm odległości od stropu podłoża mineralnego.

Analizę chemiczną próbek wody wykonano w laboratorium Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie. Zawartość anionów ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) określono metodą chromatografii jonowej. Stężenie jonów amonowych, wodorowęglanowych oraz OWO określono metodą spektrofotometryczną. Dodatkowo oznaczono:

- Hg – absorpcyjna spektrometria atomowa;
- Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Ti, V, Zn – optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnej;
- Ag, Be, Sb, Se, Sn, U – spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnej.

Przed wykonaniem oznaczeń kationów i OWO próbki filtrowano (0,45 µm membranowe filtry) i zakwaszono (60% kwasem  $\text{HNO}_3$  w proporcji 9 porcji wody : 1 porcja kwasu).

Do analizy danych chemicznych zastosowano opisowe metody statystyczne. Statystyka obejmowała obliczenie wartości: minimalnej, maksymalnej, średniej, mediany, odchylenia standardowego, współczynnika zmienności oraz 25 i 75 percentyla. Normalność rozkładu zbadano za pomocą testu Shapiro-Wilka oraz obliczenia wskaźnika skośności i kurtozy. Następnie zastosowano test Levene'a w celu sprawdzenia jednorodności wariancji próbek. Ze względu na to, że test Levene'a wykazał niejednorodność danych, aby śledzić zależność między zmiennymi, obliczono dodatkowo współczynnik korelacji rangowej Tau Kendalla. Do zdefiniowania grup torfowisk na podstawie ich zmiennych fizycznych i chemicznych wykorzystano analizę skupień (CA). Przed tą analizą zestaw danych ustandaryzowano metodą *z-score*. Dane zsyntetyzowano za pomocą analizy głównych składników (PCA). Do oszacowania liczby istotnych statystycznie głównych składowych wykorzystano metodę *broken stick*.

## CHARAKTERYSTYKA BADANYCH TORFOWISK

Torfowiska źródłiskowe i przepływowe (*fen*) są charakterystycznym elementem krajobrazu w borealnej strefie Europy. Ten typ mokradeł uznano za jeden z ekosystemów

najbardziej zagrożonych przez wzmożoną działalność człowieka. Wiele takich torfowisk zostało zniszczonych w wyniku ekspansji rolnictwa (van Diggelen i in., 2006). W Europie degradacji uległo ok. 50% *fen*, a w większości państw Europy Zachodniej nawet ponad 90% (Joosten, Clarke, 2002). Podobnie jest w Stanach Zjednoczonych, gdzie szacuje się, że ok. 40% zasobów torfowisk zostało zniszczonych (Pearson, Loeschke, 1992). W Unii Europejskiej postępująca degradacja *fen* w samych latach 1990–2000 doprowadziła do ograniczenia ich powierzchni o 4% i w porównaniu z innymi ekosystemami było to najszybsze zanotowane zmniejszenie zasięgu siedlisk (SOER Synthesis, 2010). W Europie środkowej i zachodniej silna antropopresja wywierana na te wrażliwe ekosystemy spowodowała, że większość z nich funkcjonuje jako pojedyncze obszary w krajobrazie rolniczym (Navrátilová i in., 2006).

W Unii Europejskiej Polska zajmuje pierwsze miejsce pod względem arealu siedlisk *fen* (Wołejko i in., 2019). Jednak szacuje się, że zaledwie ok. 20–40% tych torfowisk zachowało roślinność torfotwórczą (Kotowski, Piórkowski, 2009), co świadczy o znacznym przekształceniu tych siedlisk.

Warunki siedliskowe *fen*, które są istotnie uzależnione od systemu hydrogeochemicznego, determinują występowanie różnych zbiorowisk roślinnych. Istotną rolę w kształtowaniu składu chemicznego wód bagiennych odgrywają wody zasilające, co potwierdzają liczne badania monitoringowe prowadzone w różnych skalach przestrzennych i czasowych (Schot, Pieber, 2012). Skład chemiczny wód torfowych zależy nie tylko od źródła wody, ale także od reakcji biochemicznych w torfowisku. Oddziaływanie wód podziemnych na ekosystemy typu *fen* zależy od interakcji pomiędzy lokalnymi, subregionalnymi i regionalnymi systemami przepływu wód podziemnych (Tóth, 1963; Dahl i in., 2007). Takie interakcje prowadzą do kształtowania różnych reżimów hydrogeologicznego zasilania mokradeł, które pośrednio sterują składem chemicznym wód torfowych. W przypadku zwiększenia skali całego systemu przepływu wód podziemnych w zasilaniu mokradeł wzrasta udział zmineralizowanych wód z głębszych warstw wodonosnych oraz stabilność poziomu wód w torfowisku.

Wody podziemne oddziałują na chemizm wód torfowych poprzez transport substancji rozpuszczonych, zdolność do buforowania oraz stabilizację obiegu elementów odżywczych. Do głównych składników transferowanych z wodami podziemnymi należą Ca, Mg, Fe i S – pierwiastki pochodzące głównie z rozpuszczania minerałów oraz N i P – przeważnie o genezie antropogenicznej (Wassen i in., 1992). Wody podziemne zasobne w węglany Ca i Mg przyczyniają się do zneutralizowania kwasowości mokradeł, co prowadzi do szybszego rozkładu substancji organicznej torfów i przyspiesza uwalnianie składników odżywczych (Wassen i in., 1990). Niemniej jednak dostępność P dla roślin może zostać zmniejszona z powodu wiązania fosforanów przez jony wapnia lub wodorotlenki żelaza, przy czym ostatni mechanizm zachodzi tylko w warunkach wyższego potencjału redoks (Grootjans i in., 2006). Woda podziemna uboga w tlen oraz zasobna w żelazo stabilizuje obieg składników odżywczych poprzez wiązanie w glebie fosforanów (van Dijk i in., 2019). Stale wysoki poziom wód w torfowiskach nie sprzyja ograniczeniu dostępności składników odżywczych, a wręcz przeciwnie – prowadzi do redukcji  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$ , co skutkuje obniżeniem zdolności wiązania żelaza przez fosforany (van Dijk i in., 2019).

Powszechnie akceptowane jest stwierdzenie, że pionowa zmienność chemizmu wód torfowych jest kontrolowana przez mieszanie się różnych rodzajów wód – wody podziemnej i opadowej (Griffiths, Sebestyen, 2016). W badaniach pionowego chemizmu wód torfowych zwykle skupiano się na wodach w przypowierzchniowej warstwie torfu (Proctor, 1994, 2006; Bragazza i in., 1998; Tahvanainen i in., 2003), podczas gdy akumulacja torfu prowadzi do ograniczenia przepływu wody i w konsekwencji górna część profilu zostaje odizolowana od wpływu wód podziemnych (Wassen, Joosten, 1996). Wtedy chemizm wód przypowierzchniowych jest kontrolowany przez opady atmosferyczne i parowanie. Co więcej, wykazano, że w głębszym torfowisku, trwale nasyconym wodą, chemizm wód

torfowych jest mniej zmienny i w mniejszym stopniu odzwierciedla dynamikę rozkładu substancji organicznej, jednak ulega zmianom wywołanym przez interakcje z wodami podziemnymi.

## SKŁAD CHEMICZNY WÓD TORFOWISK ALKALICZNYCH TYPU 7230

### Główne parametry fizyczne i chemiczne wód

Właściwości fizyczno-chemiczne wód badanych utworów torfowych są znacznie zróżnicowane (tab. 1). Największym odchyleniem standardowym charakteryzują się wyniki pomiarów Al, PEW i HCO<sub>3</sub>, a względnie rozproszone są stę-

**Tab. 1.** Statystyka opisowa zawartości składników chemicznych w wodach torfowych (n = 321)  
**Table 1.** Descriptive statistics of chemical components of peat waters (n = 321)

Wskaźnik Indicator		Zakres (min–maks.) Range (min–max)	Średnia Average	Mediana Median	Odchyl. stand. Standard deviation	Wariancja Variance	75 percentyl 75 <sup>th</sup> percentile	
pH	–	3,90–8,10	6,88	7,31	1,3	1,66	7,76	
PEW	μS/cm	58–1159	541	570	287	82288	692	
HCO <sub>3</sub>	mg/l	95–811	400	422	204	41705	466	
SO <sub>4</sub>		1,54–264	68,3	32,0	86	7322	81,1	
Cl		2,97–31,7	16,5	16,2	8,0	64,6	22,1	
Ca		4,50–292	130	125	82	6744	188	
Mg		0,50–24,8	8,26	7,30	7,7	58,6	12,4	
Na		1,10–29,8	9,80	7,35	8,3	69,0	14,1	
K		0,25–30,9	4,19	0,95	8,5	72,0	1,98	
NO <sub>3</sub>		0,46–4,91	1,56	1,24	1,1	1,16	2,06	
NH <sub>4</sub>		0,03–13,9	1,75	0,56	3,3	10,9	0,95	
OWO		8,00–143	40,6	18,0	43	1864	46,8	
Ti		0,001–0,02	0,003	0,001	0,01	0,001	0,001	
Fe		0,02–11,7	1,84	0,71	3,0	8,83	2,08	
Mn		0,001–2,35	0,38	0,12	0,7	0,47	0,20	
Zn		0,002–1,01	0,08	0,02	0,2	0,05	0,04	
B		0,01–0,35	0,06	0,03	0,1	0,01	0,05	
Ba		0,006–0,17	0,08	0,07	0,01	0,001	0,09	
Br		0,05–4,34	0,44	0,05	1,2	1,34	0,05	
F		0,05–0,28	0,08	0,05	0,1	0,01	0,05	
Al		μg/l	3,60–1787	313	21,0	597	356548	73,1
Cu			0,75–27,5	6,24	2,52	8,4	69,8	4,77
Cd	0,07–0,25		0,11	0,08	0,1	0,01	0,24	
Co	0,06–2,65		0,56	0,30	0,6	0,36	0,65	
Ni	0,80–7,30		3,22	2,55	2,0	4,13	4,60	
Pb	0,03–2,54		0,44	0,10	0,7	0,50	0,50	
Be	0,03–0,19		0,05	0,03	0,1	0,004	0,03	
Mo	0,03–3,89		0,84	0,42	1,1	1,15	1,22	
Sn	0,25–2,10		0,35	0,25	0,4	0,19	0,25	
U	0,03–8,54		1,91	0,69	2,5	6,39	3,64	
V	0,50–5,00		1,39	0,50	1,4	2,08	2,00	
Tl	0,03–0,08		0,03	0,03	0,01	0,001	0,03	
Cr	1,50–3,00		1,58	1,50	0,4	0,13	1,50	
As	1,00–13,0		10,3	4,73	3,3	10,6	5,75	

zenia Ca i SO<sub>4</sub>. Największą wariację (zmienna współczynnika Cv > 100%) wykazują Al, PEW, HCO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, Ca, OWO i As. Wyjątkowo małą zmienność współczynnika wariacji (poniżej 1%) wyliczono dla Ti, Mn, Zn, B, Ba, F, Cd, Co, Pb, Be, Sn, Tl i Cr. Taka specyfika rozkładu stężeń poszczególnych związków świadczy o dużym ilościowym i jakościowym zróżnicowaniu zasilania badanych torfowisk przez wody podziemne. Dodatkowo może świadczyć o uleganiu antropopresji.

O kluczowej roli wód podziemnych w zasilaniu badanych torfowisk świadczy także odczyn wód torfowych, który waha się od lekko kwaśnego (pH 6,58) do zasadowego (pH 8,10). Tylko w trzech torfowiskach odnotowano kwaśny odczyn wód torfowych (pH poniżej 5,0), któremu towarzyszyło wysokie stężenie OWO. Wskazuje to na zdecydowaną rolę kwasów organicznych w zakwaszaniu wód torfowych.

Przewodnictwo elektryczne wód torfowych zawierało się w granicach 58–1159 μS/cm, z medianą 570 μS/cm (tab. 1). Wyższe wartości PEW (> 800 μS/cm) odnotowano w torfowiskach zasilanych wodami podziemnymi o dużym przewodnictwie elektrycznym.

W badanych wodach w grupie anionów dominował jon HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, którego zawartość wahała się od 95 do 811 mg/l. Zawartość Cl<sup>-</sup> nie przekraczała 32 mg/l, a mediana 16 mg/l. W grupie kationów najwięcej było Ca<sup>2+</sup> – ok. 5–292 mg/l. Maksymalne stężenie Mg<sup>2+</sup> i Na<sup>+</sup> przeważnie nie przekra-

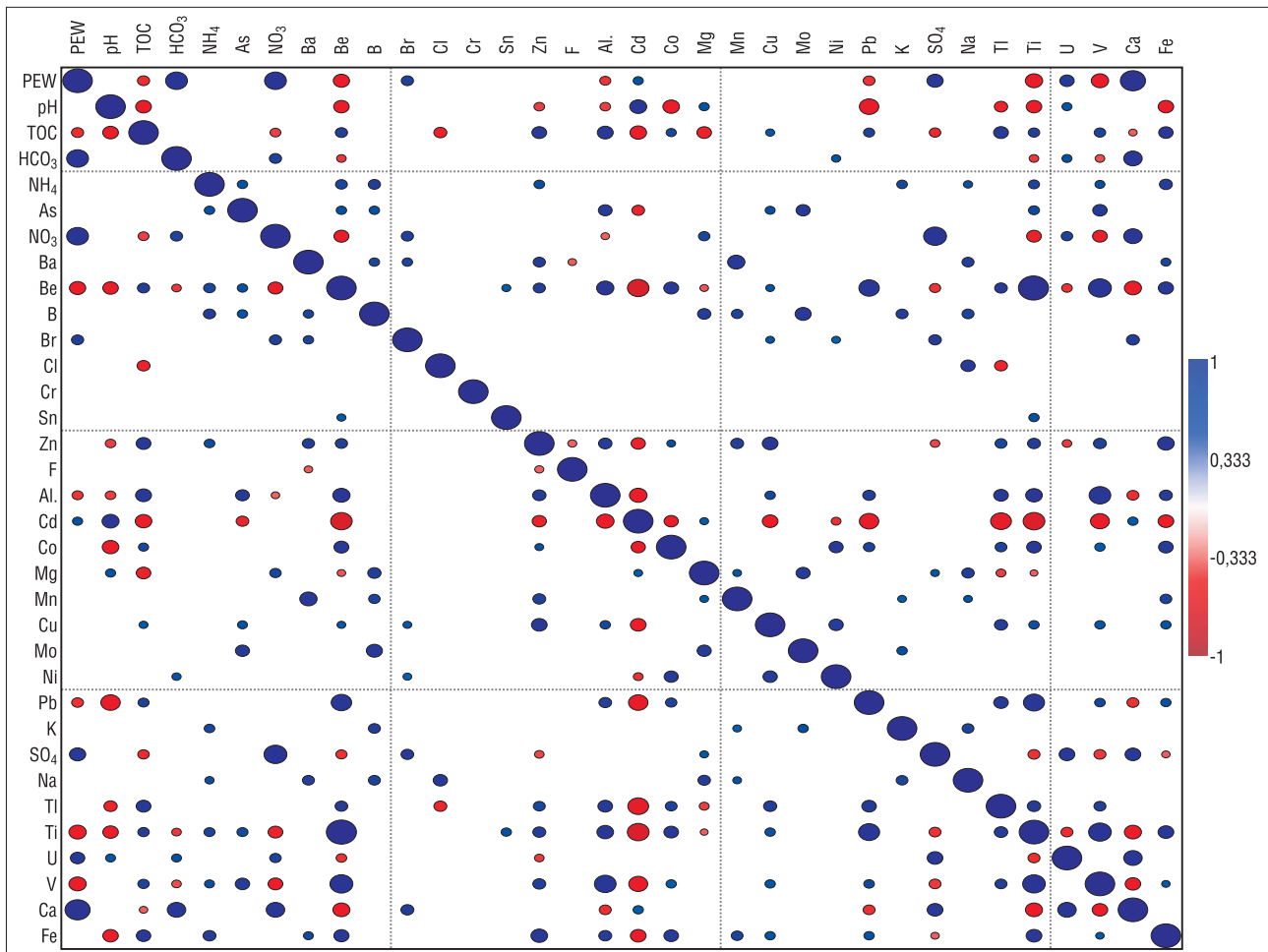
czało 15 mg/l, a mediana 7,30 mg/l. Zawartość K<sup>+</sup> obejmowała zakres od 0,25 do 30,9 mg/l, ale przeważnie nie przekraczała 2 mg/l. Większość próbek wód torfowych reprezentowała typ hydrochemiczny HCO<sub>3</sub>-Ca.

### Związki biogenne

Zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO) w wodach torfowych charakteryzowała się znacznym zróżnicowaniem (tab. 1) – od 8 do 143 mg/l (wobec mediany 18 mg/l). Wyniki pomiarów zawartości NO<sub>2</sub><sup>-</sup> mieściły się poniżej granicy oznaczalności, dlatego zostały wykluczone z dalszych obliczeń. Natomiast zawartość mineralnych związków azotu nie wykazywała dużego zróżnicowania (stężenie NO<sub>3</sub><sup>-</sup> od 0,46 do ok. 5 mg/l, mediana 1,24 mg/l; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> od 0,03 do 13,9 mg/l, w 75 percentylu ok. 0,95 mg/l). Zmienność współczynnika wariacji OWO wyniosła 1864%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – ok. 1,16, a NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – 10,9.

### Mikroelementy

Zawartość większości pierwiastków śladowych była bardzo zróżnicowana. Zmienność współczynnika wariacji wahała się od ok. 0,001% (Ti) do 356548% (Al). Stężenie Fe i Mn mieściło się w granicach odpowiednio 0,02–11,7 mg/l oraz 0,001–2,35 mg/l. Największą zmiennością stężeń charakteryzowały się Al (wsp. wariacji



Ryc. 2. Współczynnik korelacji Tau Kendalla o istotności statystycznej  $p > 0,05$  składników fizyczno-chemicznych wód torfowych  
Fig. 2. Kendall's Tau correlation coefficient with statistical significance  $p > 0,05$  between physico-chemical components of peat waters

356548%) i Cu (wsp. wariancji 70%), o zakresach stężeń odpowiednio 3,60–1787 i 0,75–27,5 µg/l. Około 75% wyników pomiarów zawartości Al mieściło się poniżej 73 µg/l, a Cu – poniżej 5 µg/l. Znaczącą zmiennością zawartości (Cv powyżej 4%) wyróżniały się także Ni (0,80–7,30 µg/l), U (0,03–8,54 µg/l) i As (1,00–13,0 µg/l).

Stężenia pierwiastków niemetalicznych: B, Br i F, zawierały się odpowiednio w przedziałach 0,01–0,35 mg/l, 0,05–4,34 mg/l i 0,05–0,28 mg/l. Zawartość Ni, Cd i Co zwykle nie przekraczała odpowiednio 4,60 µg/l, 0,25 µg/l i 0,65 µg/l. Spośród pierwiastków śladowych najmniejszą zmiennością stężenia charakteryzował się Tl (0,03–0,08 µg/l) o współczynniku zmienności 0,001%. Wartości współczynnika zmienności pierwiastków ziem alkalicznych, takich jak Ba (0,006–0,17 mg/l) i Be (0,03–0,19 µg/l), wynosiły odpowiednio 0,001% i 0,004%. Zawartość metali: Zn, Pb, Mo, Sn, V i Cr, nie przekraczała przeważnie 2 µg/l, za wyjątkiem Zn (40 µg/l).

Zależności pomiędzy składnikami fizyczno-chemicznymi wód torfowych zidentyfikowano na podstawie współczynnika korelacji Tau Kendalla. Współczynnik ten wskazał silną dodatnią korelację (>0,6) między HCO<sub>3</sub>, Ca i PEW (ryc. 2). Analiza korelacji ujawniła również wysoką (>0,6) dodatnią korelację między grupami:

- Pb i Be, Ti;
- NO<sub>3</sub> i PEW, SO<sub>4</sub>, Ca;
- V i Al, Ti, Be.

Silną korelację ujemną (>-0,6) stwierdzono między Cd i Pb, Al, Be, Tl, Ti, V. Wszystkie metale wykazywały pewien stopień zależności, co może wskazywać na ich wspólne pochodzenie. Zaobserwowano, że najwięcej powiązań ma Be, w szczególności z Ti, Pb, Cd i V. Korela-

cja Cu z Ni potwierdza prawdopodobnie antropogeniczną genezę. Współwystępowanie wysokich stężeń Cu i Ni rejestrowano m.in. w płytkich wodach podziemnych w pobliżu hut Cu-Ni (Rausch i in., 2005). Podwyższone stężenia Pb w wodzie mogą dodatkowo świadczyć o udziale zanieczyszczeń dostarczanych poprzez depozycję materiału z atmosfery (Cabala i in., 2013; Śmieja-Król, Bauerek, 2015). Z migracji wraz z wodami podziemnymi może również pochodzić większa zawartość Ti w wodach badanych torfowisk (Cabala i in., 2013).

Korelacja (>0,5) pomiędzy NO<sub>3</sub> i SO<sub>4</sub> może wskazywać, że w dostarczaniu SO<sub>4</sub> do badanych torfowisk uczestniczą: proces mineralizacji substancji organicznej i ograniczony rozwój procesów denitryfikacji jako efekt dobrej wymiany wód w badanych ekosystemach. Można to jednak interpretować jako wskaźnik antropogenicznego dostarczania azotanów i siarczanów w wyniku nawożenia gruntów.

Korelacja NO<sub>3</sub> z Ca może wynikać ze wzmocnienia procesów uwalniania i wymywania wapnia w wyniku nityfikacji i tworzenia się kwasu azotowego (Russel, 1973). Im większy udział w osadach przypowierzchniowych minerałów łatwo rozpuszczających się (węglany), tym większe będzie uwalnianie Ca. Jony azotanowe łatwo migrują w wodzie, w związku z tym mogą być transportowane do torfowisk wraz z wodami podziemnymi, na co wskazuje korelacja (>0,5) NO<sub>3</sub> i Ca.

W celu wytypowania głównych grup hydrochemicznych wód badanych torfowisk zastosowano analizę klastrową (CA) do standaryzowanych danych. Na podstawie CA zidentyfikowano dwie główne grupy torfowisk, które różnią się składem chemicznym wód torfowych (tab. 2).

**Tab. 2.** Główne grupy hydrochemiczne badanych wód torfowych wytypowane na podstawie analizy klastrowej (CA)  
**Table 2.** Main hydrochemical groups of the tested peat waters selected on the basis of cluster analysis (CA)

Wskaźnik Indicator		Grupa I (n = 241) Group I (n = 241)		Grupa II (n = 81) Group II (n = 81)	
		25–75 percentyl 25 <sup>th</sup> –75 <sup>th</sup> percentile	Mediana Median	25–75 percentyl 25 <sup>th</sup> –75 <sup>th</sup> percentile	Mediana Median
PEW	µS/cm	68–102	78	490–696	573
HCO <sub>3</sub>	mg/l	b.d.	b.d.	307–455	422
SO <sub>4</sub>		1,9–3,7	2,3	16–81	42
Cl		5,2–8,4	7,4	12–22	18
Ca		10–20	16,4	112–188	129
Mg		1,2–2,1	2,0	3–12	9
Na		3,6–9,6	4,2	4–11	7
K		0,9–1,9	1,6	0,3–2,8	0,8
Zn		0,07–0,55	0,09	0,009–0,018	0,013
Al	µg/l	1,2–1,7	1,6	0,009–0,030	0,018
Cu		0,01–0,02	0,01	0,001–0,003	0,002
Fe	mg/l	2,8–4,5	4,2	0,08–1,04	0,36
Mn		0,06–0,15	0,1	0,03–0,17	0,12
Ba		0,06–0,09	0,06	0,05–0,09	0,07
B		0,02–0,03	0,03	0,02–0,05	0,03
OWO		120–134	125	13–33	17
NO <sub>3</sub>		0,54–0,66	0,61	0,93–2,06	1,47
NH <sub>4</sub>		0,86–1,34	0,99	0,34–0,76	0,52

**Grupa I.** Torfowiska charakteryzujące się bardzo kwaśnym odczynem wód torfowych (pH <5,0), niską mineralizacją (50–130  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), wysoką koncentracją OWO (>100 mg/l), Al (>0,7 mg/l), V (>3  $\mu\text{g}/\text{l}$ ), Zn (>0,06 mg/l), Cu (>10  $\mu\text{g}/\text{l}$ ), Pb (>1,0  $\mu\text{g}/\text{l}$ ).

**Grupa II.** Torfowiska wykazujące wspólną cechę – stężenia głównych składników są kontrolowane przez alkaliczne wody podziemne. Ogólnie można stwierdzić, że PEW wód torfowisk grupy II mieści się w granicach 400–900 mg/l, ich odczyn jest obojętny lub lekko zasado-

wy (pH 7–8), OWO <50 mg/l i, że w porównaniu z wodami grupy I zawierają więcej składników głównych i azotanów.

### SKŁAD CHEMICZNY WÓD PODZIEMNYCH ZASILAJĄCYCH TORFOWISKA

Wśród składników chemicznych wód podziemnych, podobnie jak w wodach torfowych, największym odchyleniem standardowym charakteryzują się Al, PEW,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  i Ca (tab. 3). Największą wariancję, mierzoną warto-

**Tab. 3.** Statystyka zawartości składników chemicznych w wodach podziemnych zasilaających torfowiska alkaliczne (n = 232)  
**Table 3.** Descriptive statistics of chemical components of groundwater recharging alkaline fens (n = 232)

Wskaźnik Indicator		Zakres (min–maks.) Range (min – max)	Średnia Average	Mediana Median	Odchyl. stand. Standard deviation	Wariancja Variance	75 percentyl 75 <sup>th</sup> percentile
pH	–	3,36–7,69	6,92	7,36	1,2	1,5	7,56
PEW	$\mu\text{S}/\text{cm}$	62–1724	584	470	410	168325	782
$\text{HCO}_3$		60–878	410	371	271	73214	549
$\text{SO}_4$		1,10–830	102	42,7	207	42865	70,4
Cl		7,14–46,1	18,0	13,0	11,6	135	25,6
Ca		8,50–483	142	94,0	127	16193	223
Mg		0,60–21,4	6,99	5,30	5,7	32,2	8,2
Na		3,40–33,3	10,1	6,40	9,1	83,3	10,6
K		0,25–5,30	1,92	1,80	1,4	2,1	2,40
$\text{NO}_3$		0,28–55,6	8,52	1,86	17,6	310	2,75
$\text{NH}_4$		0,03–4,85	1,09	0,53	1,5	2,1	1,04
OWO		2,50–75	13,0	6,0	18,8	354	15,0
Ti	mg/l	0,001–0,009	0,002	0,001	0,002	0,0	0,001
Fe		0,005–2,71	0,54	0,13	0,8	0,6	0,76
Mn		0,023–2,39	0,41	0,02	0,6	0,40	0,39
Zn		0,005–8,22	0,62	0,02	2,1	4,4	0,14
B		0,005–0,10	0,03	0,03	0,03	0,0	0,04
Ba		0,03–0,20	0,07	0,05	0,05	0,0	0,10
Br		0,05–0,20	0,06	0,05	0,04	0,0	0,05
F		0,05–0,19	0,06	0,05	0,04	0,0	0,05
Al		0,25–1680	162	12,3	444	197110	26,4
Cu		1,46–8,84	3,88	3,25	2,1	4,4	5,00
Cd		0,03–0,07	0,04	0,02	0,02	0,0	0,04
Co		0,02–4,79	0,95	0,31	1,3	1,6	1,40
Ni		0,80–14,4	5,98	5,50	4,5	20,0	7,90
Pb		0,03–0,85	0,12	0,03	0,2	0,0	0,08
Be		0,03–0,70	0,07	0,03	0,2	0,0	0,03
Mo		0,03–21,8	2,63	0,70	5,5	30,6	1,75
Sn		0,25–0,25	0,25	0,25	0,0	0,0	0,25
U		0,03–14,7	2,66	0,53	4,3	18,3	3,44
V		0,50–3,00	1,00	0,50	0,8	0,7	1,50
Tl		0,03–0,03	0,03	0,03	0,0	0,0	0,03
Cr	1,5–4,0	1,67	1,5	0,6	0,4	1,5	
As	1,00–9,0	2,67	2,00	2,2	4,8	3,50	

ścią współczynnika  $C_v > 100\%$ , wykazywały Al, PEW,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ , Ca, OWO, Cl i  $\text{NO}_3$ . Wyjątkowo małą zmienność współczynnika wariancji, poniżej 1%, wyliczono dla Ti, Fe, Mn, B, Ba, Br, F, Cd, Pb, Be, Sn, V, Tl i Cr.

Wody podziemne w porównaniu z wodą torfową charakteryzują się większym odchyleniem standardowym większości parametrów, oprócz OWO, Al, Cu i K. Cechują się także większym zróżnicowaniem stężeń składników chemicznych, z wyjątkiem OWO, Al, Mg, K,  $\text{NH}_4$ , Fe, Cu i As. W wodach podziemnych zawartość większości składników chemicznych przeważnie jest mniejsza niż w wodach torfowych. Jednak w wodach torfowych stwierdzono zmniejszanie się stężeń  $\text{NO}_3$  i  $\text{SO}_4$  pod wpływem procesów redukcyjnych oraz K, Cu, Ni i Mo w wyniku sorpcji przez torfy.

## PODSUMOWANIE

Wyniki przeprowadzonych badań hydrogeologicznych i hydrochemicznych wskazują, że torfowiska alkaliczne na obszarach postglacjalnych charakteryzują się dużym zróżnicowaniem chemizmu wód torfowych. W zależności od genyzy torfowiskowej oraz umiejscowienia w układzie hydrodynamicznym rozwój i funkcjonowanie torfowiska są zależne od lokalnych, przejściowych lub regionalnych systemów wodonośnych.

Torfowiska ombrogeniczne w zagłębieniach bezodpływowych są zasilane wodami przypowierzchniowymi o bardzo krótkim okresie przebywania w systemie hydrogeologicznym o zasięgu lokalnym.

Torfowiska w rynnach polodowcowych oraz dolinach rzecznych mają kontakt hydrauliczny z głębokimi poziomami wodonośnymi, drenując obszary położone daleko poza ich zlewnię. W efekcie wody podziemne zasilające te siedliska reprezentują odmienne właściwości fizyczno-chemiczne, odzwierciedlające warunki ich przepływu.

Prędkość odpływu wód z torfowiska, proporcje mieszania się wód opadowych i podziemnych oraz wewnętrzne procesy transformacji chemicznej i biochemicznej prowadzą do stopniowego wzrostu zróżnicowania składu chemicznego wód siedlisk hydrogenicznych. Różnice te mogą być większe na obszarach podlegających intensywnemu oddziaływaniu zanieczyszczeń antropogenicznych.

Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że:

1. Do głównych uwarunkowań kształtujących skład chemiczny wód torfowych należą: czynniki geogeniczne (obejmujące właściwości systemu wodonośnego na obszarze postglacjalnym), antropogeniczne (o znaczeniu lokalnym) i atmosferyczne (odzwierciedlające oddziaływanie regionalne depozycji mokrej).

2. Wielkość i miąższość torfowiska, stan zawodnienia w skali wielolecia oraz typ zbiorowisk roślinnych stanowią o dominacji procesów hydrogeochemicznych w poszczególnych strefach siedliska.

3. Podwyższone stężenia oraz zróżnicowanie stężeń  $\text{HCO}_3$ , Ca, Mg i Sr jest determinowane specyfiką chemizmu wód podziemnych, podczas gdy zawartość składników biogennych i metali ciężkich wykazuje mozaikowe i większe zróżnicowanie stężeń, w większym stopniu odzwierciedla wewnętrzne procesy w torfowisku.

4. Dodatkowym źródłem zanieczyszczeń wód ekosystemów bagiennych może być depozycja atmosferyczna. Wody te wraz z opadem atmosferycznym na obszarach

przemysłowych i w pobliżu aglomeracji miejskich mogą być wzbogacone między innymi w takie metale, jak Cu czy Zn.

5. Procesy biochemiczne, które kształtują skład chemiczny wód torfowych, są związane z materią organiczną. W czasie obniżenia zwierciadła wód podziemnych poprawiają się warunki tlenowe i dochodzi do utleniania biofilnych składników w procesie mineralizacji materii organicznej. W efekcie powstają między innymi mineralne formy azotu i siarki, co może wpływać na zwiększenie zawartości  $\text{NO}_3$  i  $\text{SO}_4$  w wodach bagiennych. Ponadto zawartość materii organicznej wraz z potencjałem redoks istotnie wpływają na stężenia i formy występowania niektórych metali, a zwłaszcza Al, Fe i Mn.

Serdeczne podziękowania kieruję do Recenzenta za konstruktywne i cenne uwagi merytoryczne, propozycje uzupełnień i komentarze. Prace zostały zrealizowane w ramach umowy dotacji zawartej pomiędzy Ministerstwem Infrastruktury a Państwowym Instytutem Geologicznym – Państwowym Instytutem Badawczym.

## LITERATURA

- BAZA danych GIS Mapy Hydrogeologicznej Polski w skali 1:50 000 – Pierwszy Poziom Wodonośny – Występowanie i Hydrodynamika. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- BAZA danych GIS Mapy Hydrogeologicznej Polski w skali 1:50 000. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- BAZA danych GIS Siedliska przyrodnicze Polski w skali 1:50 000, GDOŚ, Warszawa.
- BEDFORD B.L., GODWIN K.S. 2003 – Fens of the United States: distribution, characteristics, and scientific connection versus legal isolation. *Wetlands*, 23: 608–629.
- BRAGAZZA L., ALBER R., GERDOL R. 1998 – Seasonal chemistry of pore water in hummocks and hollows in a peat mire in the southern alps (Italy). *Wetlands*, 18: 320–328.
- CABALA J., SMIEJA-KRÓL B., JABLOŃSKA M., CHROST L. 2013 – Mineral components in a peat deposit: looking for signs of early mining and smelting activities in Silesia–Cracow region (Southern Poland). *Environ. Earth Sci.*, 69: 2559–2568.
- DAHL M., NILSSON B., LANGHOFF J.H., REFSGAARD J.C. 2007 – Review of classification systems and new multi-scale typology of groundwater-surface water interaction. *J. Hydrol.*, 344: 1–16.
- DAVIES C.E., MOSS D., HILL M.O. 2004 – EUNIS habitat classification revised 2004. European Environmental Agency, European Topic Centre on Nature Protection and Biodiversity.
- DU RIETZ G.E. 1954 – Die Mineralbodenwasserzeigergerne als Grundlage einer natürlichen Zweigliederung der nord- und mitteleuropäischen Moore. *Vegetatio*, 5–6: 571–585.
- EUROPEAN Environment Agency 2017 – EUNIS habitat classification; <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/eunis-habitat-classification>
- FILAR S., JÓZWIĄK K., PRZYTUŁA E., WĘGALRZ D. 2020 – Ograniczenia środowiskowe w ustalaniu zasobów dyspozycyjnych wód podziemnych zlewni Biebrzy. *Informator PSH. Państw. Inst. Geol.-PIB. GRIFFITHS N.A., SEBESTYEN S.D. 2016 – Dynamic vertical profiles of peat porewater chemistry in a northern peatland. Wetlands*, 36: 1119–1130.
- GROOTJANS A.P., ADEMA E.B., BLEUTEN W., JOOSTEN H., MADARAS M., JANÁKOVÁ M. 2006 – Hydrological landscape settings of base-rich fen mires and fen meadows: an overview. *Appl. Veg. Sci.*, 9:175–184.
- HABITATS Directive 92/43/EEC of 21 May 1992 on the conservation of natural habitats and of wild fauna and flora.
- JANICA R. 2021 – Opracowanie metodyki „polowego wyznaczenia wodozależności ekosystemu zależnego od wód podziemnych (ELZPd) w zależności od aktualnych i średnich z wielolecia warunków hydrogeologicznych”. Synteza PSH, 2021 r. Arch. Zakładowe GBW Państw. Inst. Geol.-PIB, temat nr 27.
- JOOSTEN H., CLARKE D. 2002 – Wise Use of Mires and Peatlands: Background and principles including a framework for decision-making. IMCG and IPS, Saarijärvi.
- JÓZWIĄK K. 2020 – Wytyczne do opisu, charakterystyki i rozpoznawania ekosystemów w hydrogeologicznych pracach terenowych.

- KOTOWSKI W., PIÓRKOWSKI H. 2009 – Ekosystemy mokradłowe użytkowane rolniczo. [W:] Mioduszewski W., Dembek W. (ed.), Woda na obszarach wiejskich. Instytut Melioracji i Użytków Zielonych, Falenty.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D. 2007 – Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa.
- NAVRÁTILOVÁ J., NAVRÁTIL J., HÁJEK M. 2006 – Relationship between environmental factors and vegetation in nutrient enriched fens at fishpond margins. *Folia Geobot.*, 41: 353–376.
- PEARSON J.A., LOESCHKE M.J. 1992 – Floristic composition and conservation status of fens in Iowa. *J. Iowa Acad. Sci.*, 99: 41–52.
- PROCTOR M.C.F. 1994 – Seasonal and shorter-term changes in surface-water chemistry on four English ombrogenous bogs. *J. Ecology*, 82: 597–610.
- PROCTOR M.C.F. 2006 – Temporal variation in the surface-water chemistry of a blanket bog on Dartmoor, Southwest England: analysis of 5 years data. *European J. Soil Sci.*, 57: 167–178.
- RAUSCH N., UKONMAANAHO L., NIEMINEN T.M., KRACHLER M., SHOTYK W. 2005 – Porewater evidence of metal (Cu, Ni, Co, Zn, Cd) mobilization in an acidic, ombrotrophic bog impacted by a smelter, Harjavalta, Finland and comparison with reference sites. *Environ. Sci. Technol.*, 39(11): 8207–8213.
- RUSSEL E.W. 1973 – Soil conditions and plant growth. 10<sup>th</sup> ed., Longman, London.
- SCHOT P.P., PIEBER S.M. 2012 – Spatial and temporal variations in shallow wetland groundwater quality. *J. Hydrol.*, 422–423: 43–52.
- SOER Synthesis 2010 – The European environment – state and outlook 2010: synthesis. European Environ. Agency, Copenhagen.
- ŚMIEJA-KRÓL B., BAUEREK A. 2015 – Controls on trace-element concentrations in the pore waters of two Sphagnum-dominated mires in southern Poland that are heavily polluted by at-mospheric deposition. *J. Geochem. Exploration*, 151: 57–65.
- TAHVANAINEN T., SALLANTAUS T., HEIKKILÄ R. 2003 – Seasonal variation of water chemical gradients in three boreal fens. *Ann. Bot. Fennici*, 40: 345–355.
- TÓTH J. 1963 – A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. *J. Geophys. Res.*, 68: 4795–4812.
- VAN DIGGELEN R., MIDDLETON B., BAKKER J., GROOTJANS A., WASSEN M. 2006 – Fens and floodplains of the temperate zone: Present status, threats, conservation and restoration. *Appl. Veg. Sci.*, 9: 157–162.
- VAN DIJK G., WOLTERS J., FRITZ C., DE MARS H., VAN DUINEN G.J., ETTWIG K.F., STRAATHOF N., GROOTJANS A.P., SMOLDERS A.J.P. 2019 – Effects of groundwater nitrate and sulphate enrichment on groundwater-fed mires: a case study. *Water Air Soil Pollut.*, 230: 122.
- WASSEN M.J., JOOSTEN J.H.J. 1996 – In search of a hydrological explanation for vegetation changes along a fen gradient in the Biebrza Upper Basin (Poland). *Vegetatio*, 124: 191–209.
- WASSEN M.J., BARENDREGT A., PALCZYNSKI A., DE SMIDT J.T., DE MARS H. 1990 – The relationship between fen vegetation gradients, groundwater flow and flooding in an undrained valley mire at Biebrza. *Poland. J. Ecol.*, 78: 1106–1122.
- WASSEN M.J., BARENDREGT A., PALCZYNSKI A., SMIDT J.T., DE MARS H. 1992 – Hydroecological analysis of the Biebrza mire (Poland). *Wetlands Ecology and Management*, 2: 119–134.
- WOŁEJKO L., PAWLACZYK P., STAŃKO R. 2019 – Torfowiska alkaliczne w Polsce – zróżnicowanie, zasoby, ochrona. *Wyd. Klubu Przyrodników, Świebodzin.*