

# STUDIA NATURAE 60

## **Czynniki kształtujące stężenia metali ciężkich w rzece Rabe i niektórych karpaccich zbiornikach zaporowych**

Factors influencing the concentrations of heavy metals  
in the Raba River and selected Carpathian dam reservoirs

Ewa Szarek-Gwiazda

STUDIA NATURAE 60



# STUDIA NATURAE 60

## **Czynniki kształtujące stężenia metali ciężkich w rzece Rabe i niektórych karpackich zbiornikach zaporowych**

Factors influencing the concentrations of heavy metals  
in the Raba River and selected Carpathian dam reservoirs

Ewa Szarek-Gwiazda



Kraków 2013

Redaktor naczelny – Editor in Chief  
Henryk OKARMA

Zespół redakcyjny – Associate editors  
Małgorzata GONERA, Róża KAŻMIERCZAKOWA,  
Agata SKOCZYLAS (sekretarz – secretary)

Rada Redakcyjna – Editorial Board

Zygmunt DENISIUK – Instytut Ochrony Przyrody PAN, Kraków  
Barbara KAWECKA – Instytut Ochrony Przyrody PAN, Kraków  
Adam ŁOMNICKI – Instytut Nauk o Środowisku UJ, Kraków  
Tadeusz NIEDŹWIEDŹ – Wydział Nauk o Ziemi UŚ, Sosnowiec  
Elżbieta PANCER-KOTEJOWA – Wydział Leśny UR, Kraków  
Stefan SKIBA – Instytut Geografii UJ, Kraków

Adres Redakcji: al. Mickiewicza 33, 31-120 Kraków, tel. 12 37 03 549  
e-mail: skoczylas@iop.krakow.pl

Recenzent: prof. dr hab. inż. Edeltrauda Helios-Rybicka  
Autor fotografii na okładce: Andrzej Kalemba  
Przygotowanie fotografii na okładce do druku: Grażyna Połczyńska-Konior  
Opracowanie okładki: Andrzej Kalemba

Copyright by Instytut Ochrony Przyrody PAN, Kraków 2013

ISSN 0081-6760

Druk:  
Drukarnia Vacat  
ul. Petrażyckiego 13, 30-399 Kraków

nakład 150 egz.

## Spis treści

Abstrakt	7
Abstract	9
1. WSTĘP	11
2. TEREN BADAŃ	16
2.1. Charakterystyka zbiorników zaporowych i ich zlewni	16
2.2. Budowa geologiczna i gleby	19
2.3. Przegląd dotychczasowych badań hydrologicznych i hydrochemicznych rzeki Raby i zbiorników: Dobczyckiego, Czorsztyńskiego i Rożnowskiego	21
3. METODYKA BADAŃ	23
3.1. Pobór próbek	23
3.1.1. Woda	23
3.1.2. Osad i woda przydenna	23
3.1.3. Makrofity	26
3.2. Badania laboratoryjne	26
3.2.1. Woda	26
3.2.2. Osad	26
3.2.3. Makrofity	27
3.3. Analizy statystyczne	27
4. WYNIKI BADAŃ	30
4.1. Czynniki kształtujące stężenia metali ciężkich w wodzie karpackiej rzeki Raby	30
4.1.1. Parametry środowiskowe rzeki powyżej zbiornika	30
4.1.2. Parametry środowiskowe rzeki poniżej zbiornika	34
4.1.3. Metale ciężkie w rzece powyżej zbiornika	35
4.1.4. Metale ciężkie w rzece poniżej zbiornika	43
4.1.5. Ładunki metali ciężkich w rzece powyżej i poniżej zbiornika	44
4.2. Czynniki kształtujące stężenia metali ciężkich w wodzie karpackiego Zbiornika Dobczyckiego	45
4.2.1. Parametry środowiskowe wody zbiornika	45
4.2.2. Zróżnicowanie stężeń metali ciężkich w wodzie zbiornika	47
4.2.3. Parametry kształtujące stężenia metali ciężkich w wodzie zbiornika	50
4.2.4. Wpływ powodzi na stężenia metali ciężkich w wodzie zbiornika	55
4.3. Metale ciężkie w wodach zbiorników karpackich: Dobczyckiego, Czorsztyńskiego i Rożnowskiego – badania porównawcze	57
4.3.1. Parametry środowiskowe wód zbiorników	57
4.3.2. Metale ciężkie w wodach zbiorników	57
4.4. Parametry kształtujące stężenia metali ciężkich w osadach w środkowej części zbiorników karpackich: Dobczyckiego, Czorsztyńskiego i Rożnowskiego – badania porównawcze	63
4.4.1. Odczyn i natlenienie wód przydennych	63
4.4.2. Uziarnienie i chemizm osadów	63
4.4.3. Metale ciężkie w osadach zbiorników	68

4.5. Przestrzenne zróżnicowanie stężeń metali ciężkich w osadzie Zbiornika Dobczyckiego w „normalnych” warunkach hydrologicznych i po powodzi	72
4.5.1. Uziarnienia i chemizm osadu w „normalnych” warunkach hydrologicznych	72
4.5.2. Uziarnienia i chemizm osadu po powodzi	77
4.5.3. Metale ciężkie w osadzie w „normalnych” warunkach hydrologicznych	77
4.5.4. Metale ciężkie w osadzie po powodzi	82
4.6. Potencjalna mobilność metali ciężkich w osadach zbiorników karpackich: Dobczyckiego, Czorsztyńskiego i Rożnowskiego	85
4.6.1. Formy występowania metali ciężkich w osadach w środkowej części zbiorników – badania porównawcze	85
4.6.2. Formy występowania metali ciężkich w osadach w przybrzeżnej części Zbiornika Dobczyckiego	87
4.7. Metale ciężkie w makrofitach ze Zbiornika Dobczyckiego	88
5. DYSKUSJA WYNIKÓW	91
5.1. Ocena i źródła zanieczyszczenia karpackich zbiorników zaporowych metalami ciężkimi	91
5.2. Czynniki kształtujące stężenia metali ciężkich w wodzie rzeki karpackiej	98
5.3. Wpływ zbiornika zaporowego na stężenia metali ciężkich w wodzie rzeki karpackiej	101
5.4. Czynniki kształtujące stężenia metali ciężkich w wodach zbiorników karpackich	103
5.5. Czynniki kształtujące stężenia metali ciężkich w osadach zbiorników karpackich	108
5.6. Potencjalna mobilność metali ciężkich zdeponowanych w osadach zbiorników karpackich	113
5.7. Akumulacja metali ciężkich w makrofitach	117
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	119
SUMMARY	122
LITERATURA	128

## Contents

Abstract	9
1. INTRODUCTION	11
2. STUDY AREA	16
2.1. The characteristics of dam reservoirs and their catchment basins	16
2.2. The geological structure and soil	19
2.3. Review of previous hydrological and hydrochemical studies of the Raba River and the reservoirs: Dobczycki, Czorsztyński and Rożnowski	21
3. MATERIAL AND METHODS	23
3.1. Sampling	23
3.1.1. Water	23
3.1.2. Sediment and near-bottom water	23
3.1.3. Macrophytes	26
3.2. Laboratory analysis	26
3.2.1. Water	26
3.2.2. Sediment	26
3.2.3. Macrophytes	27
3.3. Statistical analyses	27
4. RESULTS	30
4.1. Factors influencing heavy metals concentrations in the waters of the Carpathian Raba River	30
4.1.1. Environmental parameters of the river above the reservoir	30
4.1.2. Environmental parameters of the river below the reservoir	34
4.1.3. Heavy metals in the river above the reservoir	35
4.1.4. Heavy metals in the river below the reservoir	43
4.1.5. Loads of heavy metals in the river above and below the reservoir	44
4.2. Factors influencing heavy metals concentrations in the waters of the Carpathian Dobczycki Reservoir	45
4.2.1. Environmental parameters of the reservoir waters	45
4.2.2. Differentiation of heavy metal concentrations in the reservoir waters	47
4.2.3. Parameters influencing the heavy metal concentrations in the reservoir waters	50
4.2.4. Flooding impact on the heavy metal concentrations in the reservoir waters	55
4.3. Heavy metals in the waters of the Carpathian reservoirs: Dobczycki, Czorsztyński and Rożnowski – a comparative study	57
4.3.1. Environmental parameters of the reservoir waters	57
4.3.2. Heavy metals in the reservoir waters	57
4.4. Factors influencing heavy metals concentrations in the sediments of the Carpathian reservoirs: Dobczycki, Czorsztyński i Rożnowski – a comparative study	63
4.4.1. pH and dissolved oxygen in the near-bottom water	63
4.4.2. Grain size and chemical composition of sediments	63
4.4.3. Heavy metals in the reservoir sediments	68

4.5. Spatial distribution of heavy metal concentrations in the Dobczyce Reservoir sediment under “normal” hydrological condition and after the flooding	72
4.5.1. Grain size and chemistry of sediment under “normal” hydrological condition	72
4.5.2. Grain size and chemistry of sediment after the flooding	77
4.5.3. Heavy metals in the sediment under “normal” hydrological condition	77
4.5.4. Heavy metals in the sediment after the flooding	82
4.6. The potential mobility of heavy metals in the sediments of the Carpathian reservoirs: Dobczycki, Czorsztyński and Rożnowski	85
4.6.1. Binding forms of heavy metals in the sediments in the central part of the reservoirs – a comparative study	85
4.6.2. Binding forms of heavy metals in the sediments in the coastal part of the Dobczyce Reservoir	87
4.7. Heavy metals in the macrophytes from the Dobczyce Reservoir	88
5. DISCUSSION	91
5.1. Assessment and pollution sources of the Carpathian reservoirs by heavy metals	91
5.2. Factors influencing heavy metals concentrations in the waters of the Carpathian river	98
5.3. Effect of dam reservoir on the heavy metals concentrations in the waters of the Carpathian river	101
5.4. Factors influencing heavy metals concentrations in the waters of the Carpathian reservoirs	103
5.5. Factors influencing heavy metals concentrations in the sediments of the Carpathian reservoirs	108
5.6. The potential mobility of heavy metals in the sediments of the Carpathian reservoirs	113
5.7. Heavy metals accumulation in the macrophytes	117
6. CONCLUSION	119
SUMMARY	122
REFERENCES	128

**Abstrakt:** Przeprowadzone badania miały na celu wskazanie czynników decydujących o transporcie metali ciężkich Cd, Pb, Cu, Zn, Mn i Fe w wodach karpackiej rzeki i zbiorników zaporowych, ich akumulacji w osadach zbiorników i potencjalnym zagrożeniu dla biocenozy. Szczególną uwagę zwrócono na hydrologię (w tym wezbrania powodziowe) zasilającej rzeki oraz procesy eutrofizacyjne zachodzące w zbiorniku.

Szczegółowe badania prowadzono w rzece Rabe (powyżej i poniżej zbiornika) i Zbiorniku Dobczyckim (ZD) (wody: comiesięczne w latach 2005–2008; dwukrotne osadów: przed i po powodzi 2007 r., 30 punktów poboru próbek). Badania porównawcze prowadzono w zbiornikach: Dobczyckim, Czorsztyńskim (ZC) i Rożnowskim (ZR) w maju, wrześniu i listopadzie 2005 r. (dla wód w pelagialu, dla osadów w środkowej części, 4–6 punktów poboru próbek). Zagrożenie ze strony metali ciężkich określano w oparciu o: (1) formy ich występowania w osadach zbiorników, określające ich potencjalną mobilność i biodostępność, (2) akumulację metali w 4 gatunkach makrofitów: *Myriophyllum spicatum* L., *Najas marina* L., *Polygonum amphibium* L. i *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud. występujących w strefie przybrzeżnej Zbiornika Dobczyckiego. W latach 2005–2008 w rzece Rabe dwukrotnie wystąpiło wezbranie powodziowe (czerwiec 2005, wrzesień 2007). W oparciu o średnie roczne przepływy Raby, lata 2005 i 2006 uznano za hydrologicznie przeciętne, rok 2007 za hydrologicznie „mokry”, a rok 2008 za hydrologicznie „suchy”.

Fluktuacje stężeń metali ciężkich w wodzie Raby powyżej ZD kształtowane były przez czynniki klimatyczno-hydrologiczne, zlewniowe oraz procesy fizyczno-chemiczne i biologiczne zachodzące w rzece. Przepływ rzeki kształtował stężenia metali ciężkich Mn, Fe, Cd i Pb związane z zanieczyszczeniem obszarowym i erozją gleb zlewni. Fluktuacje stężeń metali, przy niskich i przeciętnych przepływach związane były z zanieczyszczeniami komunalnymi, migracją metali (Cu, Cd i Zn) z rozpuszczoną materią organiczną (wyrażoną BZT<sub>5</sub>), zawartością tlenu rozpuszczonego i odczynem (Fe). Związki Fe odgrywały istotną rolę w migracji Pb, Cu i Zn, a Mn w migracji Pb i Cu w latach hydrologicznie przeciętnych i „mokrych”, a ponadto związki Mn w migracji Cd w hydrologicznie „suchym” roku.

Stężenia Cd, Pb, Zn, Mn i Fe w wodzie rzeki poniżej zbiornika kształtowane były przez czynniki zlewniowe i procesy zachodzące w zbiorniku. Te ostatnie były przyczyną obniżenia odczynu i zawartości tlenu rozpuszczonego, a wzrostu wartości BZT<sub>5</sub> oraz stężeń Mn i Fe oraz związanych z nimi metali (głównie Pb i Cd) w okresie stagnacji letniej i wczesnej jesieni, gdy nie występowały wysokie przepływy. Stwierdzono wpływ „zasilania wewnętrznego” zbiornika Mn, Fe i Cd na zanieczyszczenie nimi rzeki poniżej zbiornika.

Fluktuacje stężeń metali ciężkich w wodach karpackich zbiorników zaporowych związane były głównie ze składem chemicznym zasilającej rzeki, warunkami hydrologicznymi oraz procesami eutrofizacyjnymi zachodzącymi w zbiornikach. Wpływ procesów eutrofizacyjnych ujawniał się poprzez zależność stężeń Cd i Pb (dodatnie korelacje) oraz Cu i Zn w epilimnionie od rozwoju glonów (zawartość chl *a*). Warunki redoks i pH środowiska, kształtowane przez procesy produkcji pierwotnej w epilimnionie i dekompozycji materii organicznej w hypolimnionie warunkowały stężenia Mn i Fe w wodach ZD. Skutkiem procesów eutrofizacyjnych było występowanie „zasilania wewnętrznego” ZD Mn i Fe (w mniejszym stopniu innymi metalami) podczas letniej stagnacji. Temu procesowi sprzyjało obniżenie pH (do 7,3–7,6) i zawartości tlenu rozpuszczonego (< 4,5 mg dm<sup>-3</sup> dla Mn; < 3 mg dm<sup>-3</sup> dla Fe), a ograniczało go lepsze natlenienie wód przydennych (jesienne mieszanie, większe przepływy). Badania porównawcze wykazały, że „zasilanie wewnętrzne” występowało niezależnie od trofii (mezotroficzny – eutroficzny) i typu (limniczny – reolimniczny) zbiornika.

Dynamika przepływu wody w Zbiorniku Dobczyckim kształtowała stężenia niektórych metali w słupie wody, w miesiącach i latach i wpływała na procesy zachodzące w zbiorniku. Podczas



wzbrania powodziowego nastąpił wzrost stężeń Mn, Fe, Cd i Pb pochodzenia zlewniowego (obszarowe) i ograniczenie „zasilania wewnętrznego” zbiornika metalami, a po powodzi obniżenie stężeń metali (Cd, Pb, Cu i Mn) w wodzie zbiornika (z wyjątkiem wód przydennych) wskutek sedymentacji zawieszin wraz z zanieczyszczeniami. Fluktuacje stężeń metali (Pb, Cd, Zn, Mn) w wodzie ZD w czasie długotrwałych okresów niskiego przepływu zasilającej rzeki spowodowane były dopływem ścieków komunalnych oraz ich migracją (głównie Cu) w formie kompleksów z rozpuszczoną materią organiczną. Czasowa zmienność stężeń metali ciężkich w wodach zbiorników warunkowana była kompleksowym oddziaływaniem powyższych parametrów środowiskowych.

Stwierdzono segregację uziarnienia i przestrzenne zróżnicowanie wartości innych parametrów środowiskowych (Fe, Mn, materii organicznej – z wyjątkiem ZR) w osadach w środkowej części zbiorników karpackich (ZD, ZC i ZR) i na całej powierzchni dna ZD. Nagromadzenie frakcji 0,006–0,002 i < 0,002 mm, materii organicznej, Fe i Mn w głębszych częściach zbiorników (w ZD strefa przejściowa i jeziorowa) sprzyjało akumulacji metali ciężkich (Cd, Pb, Cu i Zn). Fala powodziowa spowodowała zaburzenie rozmieszczenia powyższych parametrów w osadzie Zbiornika Dobczyckiego. Po powodzi, w części pozostającej pod wpływem zasilającej rzeki, stężenia metali (Cd, Pb, Zn i Mn) zależne były od procesów sedymentacyjnych naniesionej drobnopłynnej zawiesziny, a w części pozostałej – od oddziaływania zlewni bezpośredniej. Nastąpił wzrost zawartości materii organicznej, a obniżenie Eh i pH osadu ZD.

Odczyn i warunki redoks środowiska wpływały na całkowite stężenia metali ciężkich, natomiast w małym stopniu na formy ich występowania w osadach w środkowej części karpackich zbiorników. Większe zróżnicowanie form występowania metali, niezależne od ich całkowitych stężeń, obserwowano w przybrzeżnej części Zbiornika Dobczyckiego. Największą potencjalną mobilnością w części środkowej zbiorników charakteryzowały się Mn i Cd, a na niektórych punktach w części przybrzeżnej ZD – Cd, Mn, Pb, Zn i Cu. Potencjalna mobilność i biodostępność metali ciężkich w osadach karpackich zbiorników zaporowych była zależna od ich zawartości w formach jonowymiennej, węglanowej i łatwo redukowalnej, które są wrażliwe na zmiany warunków środowiskowych (pH, potencjał redoks).

Akumulacja metali ciężkich w makrofitach była niezależna od całkowitych stężeń metali w osadzie zbiornika. Wartości współczynników kumulacji metali (makrofit/osad) wykazały największą akumulację u *N. marina*, *M. spicatum* Cd i Mn, czyli metali o największej potencjalnej mobilności i biodostępności w osadzie.

Stężenia metali ciężkich w zbiornikach (woda, osad, makrofity) były typowe dla zbiorników wodnych w małym stopniu zanieczyszczonych. Wzajemne korelacje między metalami w wodach rzeki i zbiorników wskazywały na ich wspólne pochodzenie oraz podobieństwa w cyklu geochemicznym.

**Słowa kluczowe:** metale ciężkie, czynniki biotyczne i abiotyczne, rzeka karpacka, karpackie zbiorniki zaporowe, woda, osad, potencjalna mobilność metali, makrofity

**Abstract:** The aim of the study was to identify key factors that affect the transport of metals Cd, Pb, Cu, Zn, Mn and Fe in the waters of the Carpathian river and dam reservoirs, their accumulation in the bottom sediment of the reservoirs and their potential hazard to biota. Particular attention was paid to the hydrology of the supplying river (including floodings) and eutrophication processes occurring in the reservoir.

Detailed studies were carried out in the Raba River (above and below the reservoir) and the Dobczycki Reservoir (ZD) (water sampling: monthly in the years 2005–2008 from one site; sediment sampling: twice – before and after the flooding in 2007, from 30 sampling sites). A comparative study was carried out in three reservoirs: Dobczycki, Czorsztyński (ZC) and Rożnowski (ZR) in May, September and November 2005 (water samples from the pelagic zone; sediment samples from the central part; 4–6 sampling sites). Hazards posed by heavy metals were determined on the basis of: (1) their phase-specific binding form in the reservoir sediments, reflecting their potential mobility and bioavailability, (2) the accumulation of metals in 4 macrophyte species, i.e. *Myriophyllum spicatum* L., *Najas marina* L., *Polygonum amphibium* L. and *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud, occurring in the coastal zone of the Dobczycki Reservoir. Flooding has occurred twice in the Raba River between the years 2005 and 2008 (June 2005 and September 2007). On the basis of the average annual Raba River flow, the years 2005 and 2006 were considered hydrologically average, while 2007 a hydrologically “wet” year and 2008 a hydrologically “dry” year.

Fluctuations of concentrations of heavy metals in the water of the Raba River were influenced by the climate, hydrologic and catchment factors, as well as physicochemical and biological processes occurring in the river. The concentrations of heavy metals (Mn, Fe, Cd and Pb), associated with diffused contamination and catchment soil erosion, were influenced by the river flow. Fluctuations of the heavy metal concentrations at low and average flows, were related to municipal contamination, migration of metals (Cu, Cd and Zn) with dissolved organic matter (expressed as BOD<sub>5</sub>), pH and redox condition (Fe). Iron compounds played an important role in the migration of Pb, Cu and Zn, whereas Mn compounds – in the transport of Pb and Cu in the hydrologically average and “wet” years. Moreover, Mn compounds also played an important role in the migration of Cd in a hydrologically “dry” year.

The concentrations of Cd, Pb, Zn, Mn and Fe in the water of the river below the ZD were affected by catchment factors and eutrophication processes occurring in the reservoir. The latter were the reason for lower pH values and dissolved oxygen content during the summer stagnation, when high flows have not occurred. In addition, these processes caused higher BOD<sub>5</sub> values and an increase in the concentrations of Mn, Fe and associated metals (mainly Pb and Cd). The influence of “internal loading” of Mn, Fe, Cd in the Dobczycki Reservoir on the contamination of the river situated below was also found.

Fluctuations in the concentrations of heavy metals in the waters of the Carpathian reservoirs were caused mainly by chemical composition of the supplying waters, hydrological conditions and eutrophication processes occurring in the reservoir. The influence of the eutrophication processes was manifested by the occurrence of elevated concentrations of Cd, Pb (positive correlation with chl *a*), Cu and Zn in the epilimnion during algal mass development and blooms. Furthermore, redox conditions and pH, influenced by processes of primary production in the epilimnion and organic matter decomposition in the hypolimnion, determined the concentrations of Mn and Fe in the reservoir waters. The “internal loading” of Mn and Fe (also of other metals to a lesser extent) in the ZD during summer stagnation was also the result of the eutrophication processes. The latter process was promoted by lower pH (7.3–7.6) and a decrease in dissolved oxygen content (< 4.5 mg dm<sup>-3</sup> for Mn, < 3 mg dm<sup>-3</sup> for Fe), while it was limited by improved oxygenation of bottom waters (autumn

mixing of water, higher river flows). Comparative studies have shown that the “internal loading” occurred regardless of the trophic state (mesotrophic-eutrophic) and type (limnetic-reolimnetic) of the studied reservoir.

The dynamics of the water flow influenced the concentrations of some metals in the water column, during the months and years of the study and affected the processes occurring in the reservoir. During the flooding, there was an increase in the concentrations of Mn, Fe, Cd and Pb, associated with a non-point sources of pollution, and a reduction of the “internal loading” of heavy metals in the reservoir. After the flooding, a decrease in the metal concentration (Cd, Pb, Cu and Mn) in the reservoir waters (with the exception of the near bottom waters) was detected, what was the result of sedimentation of suspended solids with contaminations. Fluctuations in the concentrations of metals (Pb, Cd, Zn, Mn) in the ZD waters during prolonged periods of low flow of the main tributary were related to the municipal contamination, as well as to the migration of metals (mainly Cu) with dissolved organic matter (expressed as BOD<sub>5</sub>). Temporal variation in the heavy metal concentrations in the reservoir’s waters was affected by complex interactions of environmental parameters mentioned above.

The spatial variability of grain size and the values of other environmental parameters (Fe, Mn, organic matter – with the exception of the ZR) was found in the sediments of the central parts of the Carpathian reservoirs (ZD, ZC and ZR), and in the whole bottom surface of the ZD. The accumulation of 0.006–0.002 and < 0.002 mm fractions, organic matter, Fe and Mn in the deeper parts of the reservoirs (in the DR – transitory and lacustrine zone) was conducive to the accumulation of heavy metals (Cd, Pb, Cu and Zn). Flooding water caused the disturbance of the distribution of these parameters. After the flooding, in a part of the reservoir that remained under the influence of the supplying river, the metal concentrations (Cd, Pb, Zn and Mn) were affected mainly by the sedimentary processes of the fine-grained suspension, while in the other parts of the reservoir they were influenced by the direct catchment basin. An increase in the organic matter content and a decrease of pH and Eh of the ZD sediment after the flooding was found.

Although pH and redox condition affected the total metal concentrations, they influenced the chemical forms of metals in the sediments in the central part of the Carpathian reservoirs in a small extent. A greater variability of chemical forms of heavy metals, regardless of their total concentrations, was observed in the coastal area of the ZD. The greatest potential mobility in the central part of the reservoirs showed Mn and Cd, and in some coastal sites of the ZD – additionally Cd, Mn, Pb, Zn and Cu. Potential mobility and bioavailability of heavy metals in the sediments of the Carpathian reservoirs were affected by their content in the exchangeable, carbonate and easily reducible forms, which are sensitive to changes in the environmental conditions (pH, redox potential).

Accumulation of heavy metals in macrophytes was independent of the total concentration of metals in the sediments of the ZD. The values of accumulation coefficients of metals (macrophyte /sediment) showed the greatest accumulation of Cd and Mn in *N. marina* and *M. spicatum*, i.e. metals which were the most mobile elements in the sediment.

The concentrations of heavy metals in the studied reservoirs (in water, sediment, macrophytes) were typical for slightly contaminated basins. Correlations between metals in the waters of the river and the reservoirs indicated their common origin and similarities in the geochemical cycle.

**Key words:** heavy metals, biotic and abiotic factors, Carpathian river, Carpathian dam reservoirs, water, sediment, potential mobility of metals, macrophytes

## 1. WSTĘP

W ostatnich latach nastąpiło znaczne nasilenie badań w zakresie oceny ryzyka środowiskowego (Environmental Risk Assessment – ERA) w Europie (De Lange i in. 2005, Apitz 2008a, b, Förstner 2009). Przyczyniło się do tego znaczące zanieczyszczenie środowiska, powodujące szereg skutków szkodliwych dla biocenozy i zdrowia człowieka. Już w latach 90-tych ubiegłego stulecia wykorzystywano w różnych dziedzinach gospodarki ponad 80 000 związków chemicznych, a corocznie wprowadzano średnio 3000 nowych (Ota 1995). Szczególnie niebezpieczne są zawarte w nich metale ciężkie, które cechuje duża trwałość w środowisku, wysoki poziom bioakumulacji, a wiele z nich również wysoka toksyczność (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Przy przekroczeniu progowych stężeń mogą one powodować zaburzenia zarówno w funkcjonowaniu poszczególnych organizmów, jak i całego ekosystemu. W ekosystemach wodnych wpływają niekorzystnie między innymi na liczebność i strukturę zespołów bezkręgowców wodnych (Swansburg i in. 2002, Gower i in. 2006), rozwój ich larw (Martinez i in. 2004), powodują zmiany morfologiczne (Martinez i in. 2003, 2009), genetyczne, neurologiczne i fizjologiczne (Ross i in. 2002, Florea i Büsselberg 2006, Michailova 2011, Michailova i in. 2012 a). Jedną z poprawek Europejskiej Ramowej Dyrektywy Wodnej (European Water Framework Directive, WFD) 2000/60/EC (Directive 2000/60/EC, Quevauviller 2007) odnosi się do potrzeby zwiększenia wiedzy na temat substancji priorytetowych (należą do nich niektóre metale ciężkie) w środowisku w celu identyfikacji źródeł i ich skutecznego ograniczenia, a zwłaszcza substancji mających tendencję do akumulacji w osadach i / lub faunie i florze. Procesy, którym metale ciężkie podlegają w środowiskach wodnych i czynniki, które na nie wpływają oraz zagrożenia płynące z ich strony dla biocenozy są jeszcze niedostatecznie poznane zwłaszcza w karpackich zbiornikach zaporowych.

Pod koniec XX wieku na świecie zbudowano ponad 45 000 wielkich zapór, czyli takich, których wysokość konstrukcyjna wynosi 15 m i więcej. Zalicza się do nich również zapory o wysokości 10–15 m przy pojemności zbiornika co najmniej 3 mln m<sup>3</sup>. Ogółem 80% wszystkich zapór znajduje się na terenie pięciu państw: Chin, USA, Indii, Hiszpanii i Japonii (Asmal i in. 2000). W Polsce istnieje 69 wielkich zapór, w tym 19 zbiorników o pojemności ponad 50 mln m<sup>3</sup> i 99 większych zbiorników zaporowych o pojemności całkowitej przekraczającej 2 mln m<sup>3</sup> (Ochrona Środowiska GUS 2006, Kasza 2009). Większość zapór znajduje się na południu kraju czemu sprzyja istnienie w dolinach rzek i potoków karpackich i sudeckich odpowiednich warunków geologicznych oraz hydrologicznych (Kasza 2009). Zbiorniki zaporowe z jednej strony pełnią liczne funkcje ważne z gospodarczego, ekonomicznego i rekreacyjnego punktu widzenia, a z drugiej strony mogą mieć negatywny wpływ na środowisko naturalne zmieniając hydrologiczne, chemiczne, biologiczne i fizyczne właściwości rzek oraz zaburzając ciągłość systemu wodnego (Ligon i in. 1995, Asmal i in. 2000, Bombino i in. 2006, Hu i in. 2008, Kasza 2009). Jak dotychczas, niewiele wiadomo o wpływie zbiorników zaporowych na procesy migracji metali ciężkich w rzekach, na których są usytuowane (Harding i in. 1981, Reczyńska-Dutka 1985a, Kasza i Wojtan 2002, Kostecki 2003, Wiśniowska-Kielan i Niemiec 2005a, Karnaukhova 2008).

Zbiorniki zaporowe, podobnie jak jeziora, są systemami funkcjonalnymi kształtowanymi przez morfometrię misy zbiornika i zachodzące w nich procesy fizyczno-chemiczne oraz biologiczne. W większym stopniu niż jeziora podlegają one jednak czynnikom klimatycznym i hydrologicznym (Kajak 1998, Mazurkiewicz-Boroń 2002). Szczególnie dobrze jest to widoczne w podgórskich zbiornikach zaporowych (Leitão i Léglize 2000, Mazurkiewicz-Boroń 2002,

MacDonagh i in. 2009) usytuowanych na rzekach charakteryzujących się znaczną fluktuacją przepływów. W ostatnich latach nasiliło się występowanie długotrwałych opadów powodujących wezbrania w rzekach południowej Polski. Przykładowo, warunki powodziowe na rzece Raby, karpackim dopływie Wisły, obserwowano w latach 1987 (max przepływ  $451 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ), 1996 ( $529 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ), 1997 ( $884 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ), 2001 ( $484 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ), 2005 ( $348 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ), 2007 ( $430 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ) (RZGW Kraków) i 2010 ( $1150 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ) (Drożdżał i in. 2010). Wartością graniczną charakterystyczną dla wód powodziowych dla Raby jest  $300 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  (Godlewska i in. 2003). W czasie wysokich przepływów w wodach rzek usytuowanych w różnych zlewniach obserwowano zarówno wzrost, jak i zmniejszenie stężeń metali ciężkich (Neal i in. 1997, Schäfer i Blanc 2002, Audry i in. 2004a, 2010). W czasie wysokich przepływów dochodzi do znaczącej erozji zlewni rzek karpackich (Łajczak 1999), której sprzyja niewłaściwy sposób jej użytkowania (Pawlik-Dobrowolski 1993, Wiśniowska-Kielan i Klima 2005). Pola uprawne spotykane są często powyżej 700 m n.p.m. (Wróbel 1997). Wezbraniu powodziowemu towarzyszy gwałtowna zmienność parametrów fizyczno-chemicznych wód zbiorników zaporowych, takich jak termika, natlenienie i zawartość soli mineralnych (Mazurkiewicz i Żurek 1999, Faithful i Griffiths 2000, Godlewska i in. 2003, Tüzün i İnce 2006, Szarek-Gwiazda i in. 2009). Wezbrania powodziowe mogą uruchomić olbrzymie ładunki metali z osadów zbiorników zaporowych usytuowanych na terenach przemysłowych, gdy są one beztlenowe i silnie zanieczyszczone metalami ciężkimi. Oszacowano, że w czasie dużej powodzi, wskutek resuspcencji i natlenienia osadów zbiorników: Cajarc, Temple i Marcenac we Francji uruchomieniu do rzeki Lot uległo ok. 870 t Zn, 18 t Cd i 25 t Pb i 17 t Cu (Audry 2010). Nieznane jest oddziaływanie fali powodziowej na stężenia metali ciężkich w wodzie i osadzie podgórskich zbiorników zaporowych.

Podstawowym problemem, z punktu widzenia wykorzystania zbiorników zaporowych jako rezerwarów wody pitnej, jest ich podwyższona trofia. Eutrofizacja zachodzi w zbiornikach od początku ich istnienia, a natężenie tego procesu zależy od czynników zewnętrznych (zlewniowych) i wewnętrznych (Mazurkiewicz-Boroń 2002). Wzrost eutrofizacji wywołuje szereg niekorzystnych zjawisk, jak masowy rozwój fitoplanktonu, w tym sinic, czy obniżenie zawartości tlenu i odczynu w warstwie przydennej (Vollenweider 1976, Mazurkiewicz-Boroń 2002, Wilk-Woźniak i Mazurkiewicz-Boroń 2003), co prowadzi do obniżenia jakości wód. Zbiorniki karpackie wykazują różny poziom trofii (Mazurkiewicz-Boroń 2002, Twardy i in. 2003). Wiadomo, że glony mają dużą zdolność do wiązania metali ciężkich (Gupta i Rastogi 2008, Rajfur i in. 2010). Niektórzy autorzy uważają zmiany pH wody za jeden z najważniejszych czynników wpływających na mobilność metali ciężkich w ekosystemach wodnych (Munk i Faure 2004, Calmano i in. 2005, Cappuyns i Swennen 2005). W zbiornikach wód śródlądowych względnie małe zmiany pH zachodzące w przedziale 7,0–9,5 mogą powodować istotny wzrost koncentracji metali w roztworze (Salomons i Baccini 1986, Helios-Rybicka 1997). Wiadomo również, że wzrost warunków redukcyjnych powoduje uwalnianie metali związanych z łatwo redukowanymi formami w osadzie (Calmano i in. 1993, Calmano i in. 2005). Dlatego wydaje się, że skutki procesów eutrofizacyjnych mogą silnie kształtować stężenia metali ciężkich w wodzie zbiorników karpackich, a „zasilenie wewnętrzne” może mieć kluczowe znaczenie w zanieczyszczeniu niektórymi metalami ciężkimi wód zbiorników i rzek poniżej zbiorników.

Osady pełnią niezwykle ważną rolę w ekosystemach wodnych. Są one „magazynem” sedymentującej materii mineralnej i organicznej i – jak już wspomniano – potencjalnym źródłem zanieczyszczenia środowiska wodnego. Ze względu na dużą dynamikę zmian, jakim mogą podlegać osady, zwraca się uwagę na konieczność ich badań w kontekście Ramowej Dyrektywy Wodnej (Apitz 2008a, b, Förstner 2009), zwłaszcza na terenach silnie zanieczyszczonych.

Struktura osadów zbiornika determinowana jest głównie jakością zawiesiny dopływającej do zbiornika z wodami rzek, zależnej od erodowanego podłoża (Abraham 1998). Rzeki karpackie noszą duży ładunek zawiesiny mineralnej (Łajczak 1999) i jest ona dominującą frakcją osadów w zbiornikach zaporowych (Szarek-Gwiazda i Sadowska 2010). Pomimo, że stwierdzane są zależności stężeń metali ciężkich od zawartości materii organicznej w osadach zbiorników karpackich (Szarek-Gwiazda 2000, Reczyński i in. 2010) wydaje się, że jej znaczenie w akumulacji metali ciężkich jest mniejsze niż allochtonicznej materii mineralnej (związki Al, Mn, Fe, minerały ilaste). Wydaje się również, że zróżnicowanie stężeń metali ciężkich w osadach zbiorników karpackich powinno być kształtowane przez czynniki morfometryczne i hydrodynamiczne warunkujące procesy sedymentacyjne w zbiorniku. Jednakże występujące wysokie przepływy i wezbrania powodziowe mogą je silnie modyfikować.

Jak już wspomniano, bardzo ważna z ekologicznego punktu widzenia jest ocena ryzyka środowiskowego. Może być ona oparta na ocenie potencjalnej mobilności metali ciężkich zdeponowanych w osadzie, jak również na akumulacji metali w biocenozie (bezkregowce bentosowe, makrofity). Szczególnie ważna dla biocenozy jest płytsza, przybrzeżna strefa zbiorników zaporowych, która jest środowiskiem tarła większości ryb, a także bytowania i żerowania ich narybku. Formy występowania metali ciężkich w osadzie dennym były powszechnie wykorzystywane do oceny ich potencjalnej mobilności w różnych ekosystemach wodnych (Sobczyński i Siepak 2001, Ciszewski i in. 2004, Szarek-Gwiazda i Mazurkiewicz-Boroń 2002, 2006, Hlavay i in. 2004, Głosińska i in. 2005, Wiechuła i in. 2005, Chrastrný i in. 2006, Aleksander-Kwaterczak i Helios-Rybicka 2009, Namieśnik i Rabajczyk 2010, Audry i in. 2010, Michailova i in. 2012b).

Makrofity są często wykorzystywane do oceny stopnia zanieczyszczenia i biodostępności metali ciężkich w ekosystemach wodnych (MacFarlane i Burchett 2002, 2003, Deng i in. 2004, Samecka-Cymerman i Kempers 2004, Bragato i in. 2006, Duman i in. 2006, Bonanno i Giudice 2010, Bonano 2011). Mogą one pobierać metale ciężkie z wody przez liście oraz z osadu przez korzenie (Lewander i in. 1996, Lesage i in. 2007, Li i in. 2010). Makrofity wynurzone (jak *Phragmites australis*) pobierają metale ciężkie z osadu przez korzenie (Stoltz i Greger 2002, Weis i in. 2004) i tylko mała ich część jest transportowana do części nadziemnych (Baldantoni i in. 2004, Weis i Weis 2004, Bonanno i Giudice 2010, Bonano 2011). Rośliny wynurzone zwykle akumulują mniejsze ilości metali niż rośliny o liściach pływających po powierzchni i rośliny zanurzone (Baldantoni i in. 2004, Majej i Germ 2009). Wysoki poziom akumulacji metali ciężkich charakteryzuje niektóre gatunki z rodziny rdestnicowatych (Potamogetonaceae) (Demirezen i Aksoy 2004, Fritioff i Greger 2006). Gatunki makrofitów wykazujące ponadprzeciętną zdolność do akumulacji metali ciężkich wykorzystywane są w fitoremediacji jako alternatywna metoda usuwania metali z zanieczyszczonych gleb i wód (Weis i in. 2004, Bragato i in. 2006, Zhang i in. 2009, Bonanno i Giudice 2010, Bonano 2011). Zależności między całkowitymi stężeniami metali ciężkich w wodzie czy osadzie oraz w makrofitach spotykane były rzadko (Samecka-Cymerman i Kempers 2004, Deng i in. 2004, Duman i in. 2006). Akumulacja metali ciężkich w makrofitach zależy bowiem od wielu czynników, np. gatunku rośliny, warunków środowiska (Guilizzoni 1991), sezonu (Hardej i Ozimek 2002, Duman i in. 2006), źródła poboru metalu i mechanizmów transportu (Baldantoni i in. 2004), interakcji między metalami (Ait Ali i in. 2004), mineralnego typu podłoża, na którym rosną (Wang i in. 2009). Ponadto, niektóre gatunki roślin, zwłaszcza występujące na terenach zanieczyszczonych metalami ciężkimi, wykształciły szereg metod detoksykacji (Weis i in. 2004). Wytwarzają one na korzeniach płytki związków Fe i Mn, które absorbują i unieruchamiają metale ciężkie (Jiang i in. 2009), wydzielają substancje, które mogą zmieniać chemizm osadów (pH, warunki redoks) (Almeida i in. 2004, Jacob i Otte

2004a, b) i ograniczać dostępność metali dla rośliny (Almeida i in. 2004, Bi i in. 2007), czy ograniczają translokację metali ciężkich z korzeni do łodygi i liści, chroniąc w ten sposób aparat fotosyntetyczny (MacFarlane i Burchett, 2002). Dlatego wydaje się celowe określanie zagrożenia dla biocenozy ze strony metali ciężkich zdeponowanych w osadzie zarówno na podstawie ich potencjalnej dostępności (formy występowania metali w osadzie), jak i ich akumulacji w makrofitach.

Badania metali ciężkich w zbiornikach zaporowych w Polsce w ostatnich latach prowadzone były z dużą intensywnością. Dotyczyły one między innymi określenia: źródeł zanieczyszczenia, oceny stopnia zanieczyszczenia wody i osadów metalami, parametrów decydujących o migracji metali w wodzie i systemie woda – osad, rozmieszczenia i form występowania metali ciężkich w osadzie oraz ich akumulacji w biocenozie (Kwapuliński i in. 1991, 1992a, b, 1993, 1996, Kwapuliński i Wiechuła 1992, Loska i in. 1994, 1997, 2000, 2004, Jurkiewicz-Karnkowska i Królak 1999, Loska i Wiechuła 2000, 2002, 2003, Ryborz-Masłowska i in. 2000, Dobrowolski i Skowrońska 2001, 2006, Wiechuła i in. 1997, 2002, 2004, 2005, Gruca-Rokosz i in. 2004, Kostecki i Kowalski 2004, 2007, Ligęza i in. 2004, Czaplicka-Kotas i Szostak 2006, Czaplicka-Kotas i in. 2007, 2010, Ciesielczuk i Kusza 2007, Gierszewski 2008, Rosińska i Dąbrowska 2011). Jak dotychczas nie podjęto badań dotyczących wpływu skutków procesów eutrofizacyjnych i powodzi na dystrybucję metali ciężkich w wodach i osadach karpackich zbiorników zaporowych. W tego typu zbiornikach nie prowadzono również kompleksowych badań dotyczących migracji metali ciężkich w systemie rzeka – zbiornik – rzeka, mogących wykazać wpływ zbiornika na migrację metali ciężkich w rzece, na której jest on usytuowany. Badania dotyczące metali ciężkich w osadach zbiorników, zarówno w Polsce jak i na świecie, wykonywane były zazwyczaj w oparciu o małą liczbę miejsc poboru próbek. Zastosowanie większej ich liczby jest niezbędne dla głębszego poznania procesów, jakim metale ciężkie podlegają w karpackich zbiornikach zaporowych.

Celem przeprowadzonych badań było określenie czynników decydujących o transporcie metali ciężkich (Cd, Pb, Cu, Zn, Mn i Fe) w wodzie rzeki i karpackich zbiorników zaporowych, rozmieszczenia metali ciężkich w osadzie zbiorników w różnych warunkach hydrologicznych oraz ocena potencjalnej mobilności metali ciężkich w osadzie, i na tej podstawie zweryfikowanie następujących hipotez badawczych:

- (1) czynniki hydrologiczne znacząco kształtują stężenia niektórych metali ciężkich w wodzie rzeki karpackiej;
- (2) zbiorniki zaporowe zaburzają procesy transportu metali ciężkich w rzece karpackiej;
- (3) cykl geochemiczny metali w karpackich zbiornikach zaporowych kształtowany jest w dużej mierze przez czynniki klimatyczno-hydrologiczne i procesy eutrofizacyjne;
- (4) materia mineralna (związki Al, Mn, Fe, frakcje pylasto-ilaste) ma dominujące znaczenie w akumulacji metali ciężkich w osadach zbiorników karpackich, a kształtowane przez czynniki hydrodynamiczne rozmieszczenie składników mineralnych i organicznych decyduje o rozmieszczeniu metali ciężkich na dnie zbiornika.

Badania miały również na celu oszacowanie zagrożenia dla biocenozy ze strony metali ciężkich, zwłaszcza zakumulowanych w osadzie. W tym celu określono: (1) formy ich występowania w osadzie czyli potencjalną mobilność i biodostępność, (2) akumulację metali ciężkich w makrofitach.

Przeprowadzone kompleksowe badania miały umożliwić weryfikację postawionych hipotez i wskazać czynniki decydujące o transporcie metali w karpackiej rzece i zbiornikach zaporowych, ich akumulacji w osadzie i potencjalnym zagrożeniu dla biocenozy. Wyjaśnić, które czynniki decydują o rozkładzie zanieczyszczeń (metali ciężkich) na powierzchni dna karpackiego zbior-

nika. W jakiej mierze depozycja metali ciężkich zależy od procesów sedymentacyjnych materii mineralnej pochodzenia allochtonicznego (minerały ilaste, związki Al, Fe, Mn), a w jakiej od materii organicznej (allo- i autochtonicznej). Określić wpływ skutków procesów eutrofizacyjnych na transport metali w wodzie i „zasilanie wewnętrzne” wód zbiornika metalami. Ze względu na brak kompleksowych badań odnośnie do powyższych problemów w karpackich zbiornikach zaporowych, zwłaszcza z terenu Polski, uzyskane wyniki będą uzupełnieniem naukowych danych odnoszących się do mechanizmów funkcjonowania podgórskich zbiorników. Szczególnie ważne są zbiorniki wykorzystywane jako źródło wody pitnej dla mieszkańców południowej Polski.

Badania przeprowadzono w trzech karpackich zbiornikach zaporowych: Dobczyckim, Czorsztyńskim i Rożnowskim, różniących się szeregiem cech, między innymi: wiekiem, morfometrią i czasem retencji wody (Mazurkiewicz-Boroń 2002). Szczegółowe badania przeprowadzono w rzece Rabie i w Zbiorniku Dobczyckim, a porównawcze w Zbiorniku Czorsztyńskim i Zbiorniku Rożnowskim. Badaniami objęto Cd i Pb, czyli pierwiastki znajdujące się na liście substancji priorytetowych, Cu i Zn należące do grupy substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. (Dz.U. Nr 257 poz. 1545), oraz Mn i Fe decydujące o procesach migracji i akumulacji innych metali ciężkich.



## 2. TEREN BADAŃ

## 2.1. Charakterystyka zbiorników zaporowych i ich zlewni

Badania prowadzono w Zbiorniku Dobczyckim (ZD) usytuowanym na Rabie oraz w Zbiorniku Czorsztyńskim (ZC) i Zbiorniku Rożnowskim (ZR) zlokalizowanych na Dunajcu; rzeki te to prawostronne, karpackie dopływy Wisły. Zbiorniki zróżnicowane są między innymi pod względem pojemności, wieku, morfometrii, powierzchni zalewu i czasu retencji wody (Tab. 1) (Mazurkiewicz-Boroń 2002). Charakteryzuje je duża pojemność i znaczna głębokość (średnia  $\geq 10$  m). Zbiornik Rożnowski jest jednym z najdłużej (> 70 lat), a Zbiornik Czorsztyński najkrócej funkcjonujących zbiorników w Polsce. Zbiornik Czorsztyński i Zbiornik Dobczycki są limniczne, natomiast Zbiornik Rożnowski jest reolimniczny.

**Zbiornik Dobczycki** (N 49°51', E 19°55') jest usytuowany na 60. km Raby (Mazurkiewicz-Boroń 2000). Woda w zbiorniku jest wymieniana około 3,6 razy w ciągu roku. Jest zbiornikiem mezo-eutroficznym, typu podgórskiego (Wilk-Woźniak i in. 2007). Pod względem morfologicznym składa się z trzech części: Basenu Myślenickiego ze strefą cofkową obejmującego największą część powierzchni zbiornika (62% powierzchni całkowitej); głębokiego Basenu Dobczy-

Tabela 1. Charakterystyka zbiorników zaporowych (wg Mazurkiewicz-Boroń 2002)  
Table 1. The characteristics of the studied dam reservoirs (acc. Mazurkiewicz-Boroń 2002)

Parametr Parameter	Zbiornik (Reservoir)		
	Dobczycki	Czorsztyński	Rożnowski
Rok uruchomienia Start exploitation	1987	1997	1942
Normalny poziom piętrzenia (m n.p.m.) – n PP Standard damming ordinate (m a.s.l.) – n PP	269,9	529,0	264,0**
Pojemność zbiornika – n PP (mln m <sup>3</sup> ) Capacity – nPP (mln m <sup>3</sup> )	125	231,9	228,7
Powierzchnia zalewu – n PP (ha) Surface area – n PP (ha)	950	1051	950
Średnia głębokość – max PP (m) Mean depth – max PP (m)	11,7	19,0	10,0 (13,0)*
Głębokość maksymalna (m) Max depth (m)	28	46	31
Długość zbiornika (km) Reservoir length (km)	10	11	22
Szerokość zbiornika (km) Reservoir width (km)	ok. 1	ok. 1	ok. 0,7
Wielokrotność wymiany wody w roku Water exchange (times year <sup>-1</sup> )	3,4	3,3	11,1
Czas wymiany wody (dni) Time of water exchange (days)	107	111	33

\*wyjściowa 1942 (initial 1942), \*\* rzędna progę jazu (ordinate sill of weir)

kiego znajdującego się w pobliżu zapory (26%), pod względem hydrobiologicznym zbliżonego do jeziora, oraz Zatoki Wolnica o charakterze stawowym (12%) (Ryc. 1). Basen Dobczycki ma charakter dymiktyczny z wiosenną i jesienną homotermią, Basen Myślenicki i Zatoka Wolnicy są polimiktyczne (Amirowicz 1997, Mazurkiewicz-Boroń 2002).

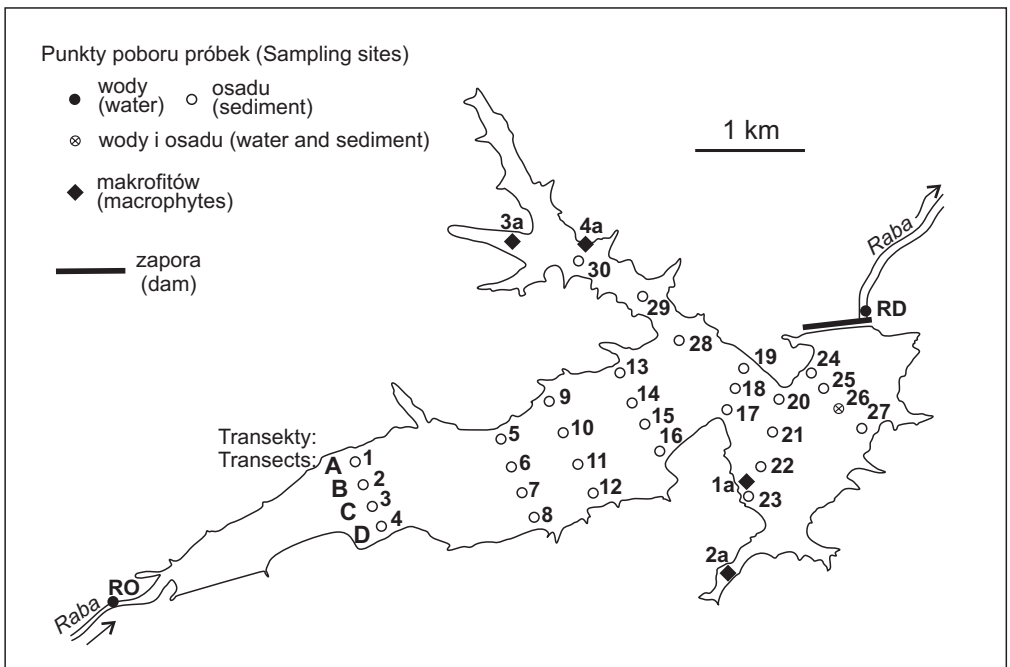
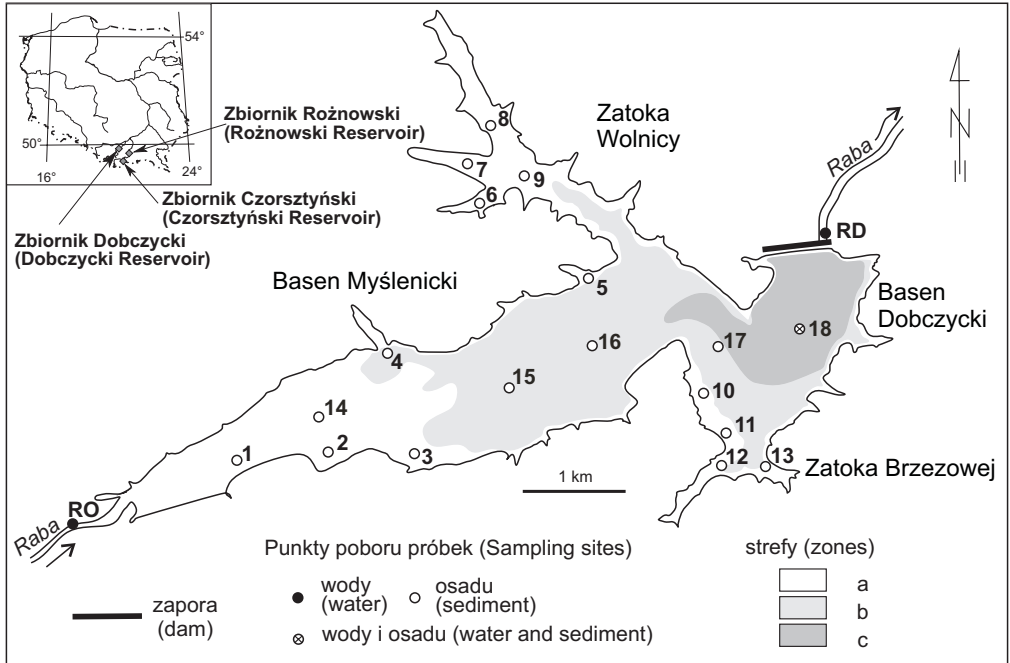
Zbiornik zasilany jest głównie wodami Raby (88,6% całkowitego dopływu), mniejsze dopływy dostarczają 6,7% wody, spływy bezpośrednie 2,1%, a opady atmosferyczne na powierzchnię zbiornika 2,6% (Mazurkiewicz 1988). Raba zbiera wodę ze zlewni o powierzchni 784 km<sup>2</sup> położonej na terenie Beskidu Wyspowego i częściowo Pogórza Karpackiego. Na obszarze Karpat znajduje się 86% zlewni, wskutek czego ma charakter rzeki górskiej (Matek 2000). Wśród rzek karpackich odznacza się największą amplitudą wahań stanów wody. Jako typową rzekę karpacką charakteryzuje ją wiosenno-letni reżim przepływu z wyraźną dominacją wezbrań letnich (70% maksimów rocznych) (Krzanowski 2002). W okresie letnim występuje największy spływ powierzchniowy. Struktura użytkowania rolniczego zlewni Raby wykazuje niedostosowanie do warunków przyrodniczych regionu polegające na zbyt dużym udziale gruntów ornych, a zbyt małym trwałych użytków zielonych. Górską i podgóorską część zlewni charakteryzuje zalesienie w granicach 36–41%. W ogólnej powierzchni użytków rolnych, grunty orne zajmują 60–73%, pozostałą część stanowią użytki zielone (Tab. 2). W zlewni bezpośredniej część lewostronna znajduje się na obszarze Pogórza Wielickiego, prawostronna na obszarze Pogórza Wiśnickiego (Mazurkiewicz-Boroń 2000).

**Zbiornik Czorsztyński** (N 49°25', E 20°20') położony jest we wschodniej części kotliny Nowotarskiej. Powstał w 1997 roku przez spiętrzenie na 173,3. km wód Dunajca, który powyżej zbiornika ma charakter rzeki górskiej. Jego źródła leżą głównie w Tatrach Zachodnich, a dorzecze prawie w całości znajduje się na obszarze fliszowym. Dużym dopływem Zbiornika Czorsztyńskiego jest rzeka Białka. Ma swoje źródła w Tatrach Wysokich, znacznie mniejsze dorzecze niż Dunajec i dostarcza do zbiornika głównie rumowisko wleczone złożone z okruchów skał granitowych (Koziełska-Sroka i in. 2010). Zbiornik Czorsztyński jest jednym z najwyższych położonych zbiorników zaporowych w Polsce (nPP – 529 m n.p.m.). Woda jest w nim wymieniana około 3 razy w ciągu roku. Jest on zbiornikiem mezotroficznym, typu podgórskiego (Wilk-Woźniak i in. 2007). Funkcjonuje wraz z położonym poniżej zbiornikiem Sromowce Wyżne.

**Zbiornik Rożnowski** (N 49°43', E 20°40'), położony na Pogórzu Rożnowskim, powstał przez spiętrzenie Dunajca na 80. km jego biegu. Funkcjonuje od 1942 r. i charakteryzuje się wysokim stopniem zamulenia – około 30% ubytkiem pojemności w ciągu 70 lat. Zbiornik kształtem przypomina nieregularną literę „S” (Ryc. 2). Linie brzegową zbiornika cechuje wielka nieregularność, szereg zatok, półwyspów i cieśnin. Brzegi zbiornika w dalszym ciągu są nieustabilizowane, a przede wszystkim abrazyjne i ulegają dużym przekształceniom. Materiał z abradowanych brzegów uczestniczy w wypłycaaniu zbiornika. Woda jest w nim wymieniana około 11 razy w ciągu roku (Mazurkiewicz-Boroń 2002). Jest on zbiornikiem eutroficznym, typu podgórskiego (Wilk-Woźniak i in. 2007).

Spośród badanych zbiorników, ZR ma największą powierzchnię zlewni (4 razy większa od ZC i 6 razy od ZD), jak również niekorzystną wartość współczynnika Schindlera ( $P_{zlewni} + P_{zbiornika} / V_{zbiornika}$ ) (w m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup>: ZD 6,2; ZC 4,9; ZR 29,3). Zlewnie zbiorników Rożnowskiego i Czorsztyńskiego charakteryzuje większe zalesienie niż Zbiornika Dobczyckiego (Tab. 2). Większy udział mają w nich użytki zielone, zmniejszające spływy powierzchniowe i tym samym zanieczyszczenia obszarowe dostające się do wód (Tab. 1 i 2). Dunajec charakteryzuje duża amplituda przepływów, która w okresie 1961–2000 wynosiła 520 cm (Baścik i Chełmicki 2004). Podobnie jak Raba, jest rzeką o wiosenno-letnim reżimie przepływu.

Doliny Raby i Dunajca są gęsto zasiedlone, mają nieuporządkowaną gospodarkę wodno-ściekową, z okresowym napływem ludności w celach turystyczno-rekreacyjnych. Powyżej Zbiornika Dobczyckiego znajdują się trzy ośrodki miejskie: Myślenice, Mszana Dolna i Rab-



ka posiadające mechaniczno-biologiczne oczyszczalnie ścieków. Dunajec zanieczyszczony jest przede wszystkim ściekami komunalnymi z Zakopanego oraz ściekami komunalnymi i przemysłowymi z Nowego Targu i Nowego Sącza, w tym ściekami pogarbarskimi, w związku z funkcjonowaniem na terenie zlewni górnego Dunajca dużej liczby małych garbarni (Dominik i in. 2003, 2007).

Badane zbiorniki są zbiornikami wielozadaniowymi, gdyż stanowią ochronę przeciwpowodziową, gromadzą wodę na okres suszy oraz wykorzystują ją do produkcji energii elektrycznej za pomocą elektrowni szczytowo-pompowych. Zbiorniki Czorsztyński i Rożnowski mają zbiorniki wyrównawcze: Sromowce Wyżne i Czchów. Podstawowym zadaniem Zbiornika Dobczyckiego jest zaopatrzenie w wodę miasta Krakowa (Mazurkiewicz–Boroń 2002). Zbiorniki Czorsztyński i Rożnowski pełnią również funkcje rekreacyjne.

## 2.2. Budowa geologiczna i gleby

Podłoże prawie całego górskiego obszaru zlewni Raby budują piaskowcowo-lupkowe utwory serii magurskiej i warstw podmagurskich, natomiast podgóorską część zlewni głównie łupki i piaskowce istebniańskie i godulskie (Pasternak 1969a). Utwory geologiczne warunkują typy wykształconych gleb. Beskidzką część zlewni zbiornika pokrywają głównie gleby brunatne kwaśne oraz sporadycznie brunatne właściwe i wylugowane powstałe z utworów fliszowych, o składzie granulometrycznym glin średnich i ciężkich pylastych. Strukturę pokrywy glebowej w otoczeniu Zbiornika Dobczyckiego, podobnie jak na całym Pogórzu Karpackim, charakteryzuje duży stopień mozaikowatości. Pogórze Wielickie (lewy brzeg zbiornika) pokrywają gleby gliniaste, brunatne wylugowane oraz gleby płowe, powstałe ze skał fliszowych oraz utworów pyłowych różnego pochodzenia. Pod względem składu granulometrycznego są to głównie utwory pyłowe oraz gliny średnie i ciężkie pylaste, fragmentarycznie występują również gliny pylaste lekkie. W zlewni Zatoki Wolnica dominują gleby pylaste i pylasto-ilaste (należące do typu gleb płowych) wytworzone z utworów lessopodobnych. Na Pogórzu Wiśnickim, w zlewniach prawostronnych dopływów (Ratanicy, Brzeźówki) występują gleby bielcowe i brunatne kwaśne o składzie granulometrycznym piasków gliniastych i glin średnich. W bezpośrednim sąsiedztwie zbiornika oraz w obniżeniach terenu występują gleby glejowe, natomiast w dolinie Raby i dolinach jej dopływów wytworzyły się mady (Kurek i in. 1993, Mrozek i in. 1993).

Zlewnia Dunajca leży w obrębie Karpat Wewnętrznych, obejmujących Tatry, Podhale i Pieniny, zbudowane głównie ze skał krystalicznych i mezozoicznych skał osadowych, oraz w obrębie Karpat Zewnętrznych (fliszowych) obejmujących pasmo Gorców, Beskid Wyspowy i Sądecki, Kotlinę Sądecką i Pogórze Rożnowskie. Zbiornik Czorsztyński znajduje się na styku trzech pasm górskich: Gorców, Pienin Czorsztyńskich i Pienin Spiskich. Największą powierzchnię zlewni Zbiornika Rożnowskiego zajmują Karpaty fliszowe zbudowane z piaskowców, zle-

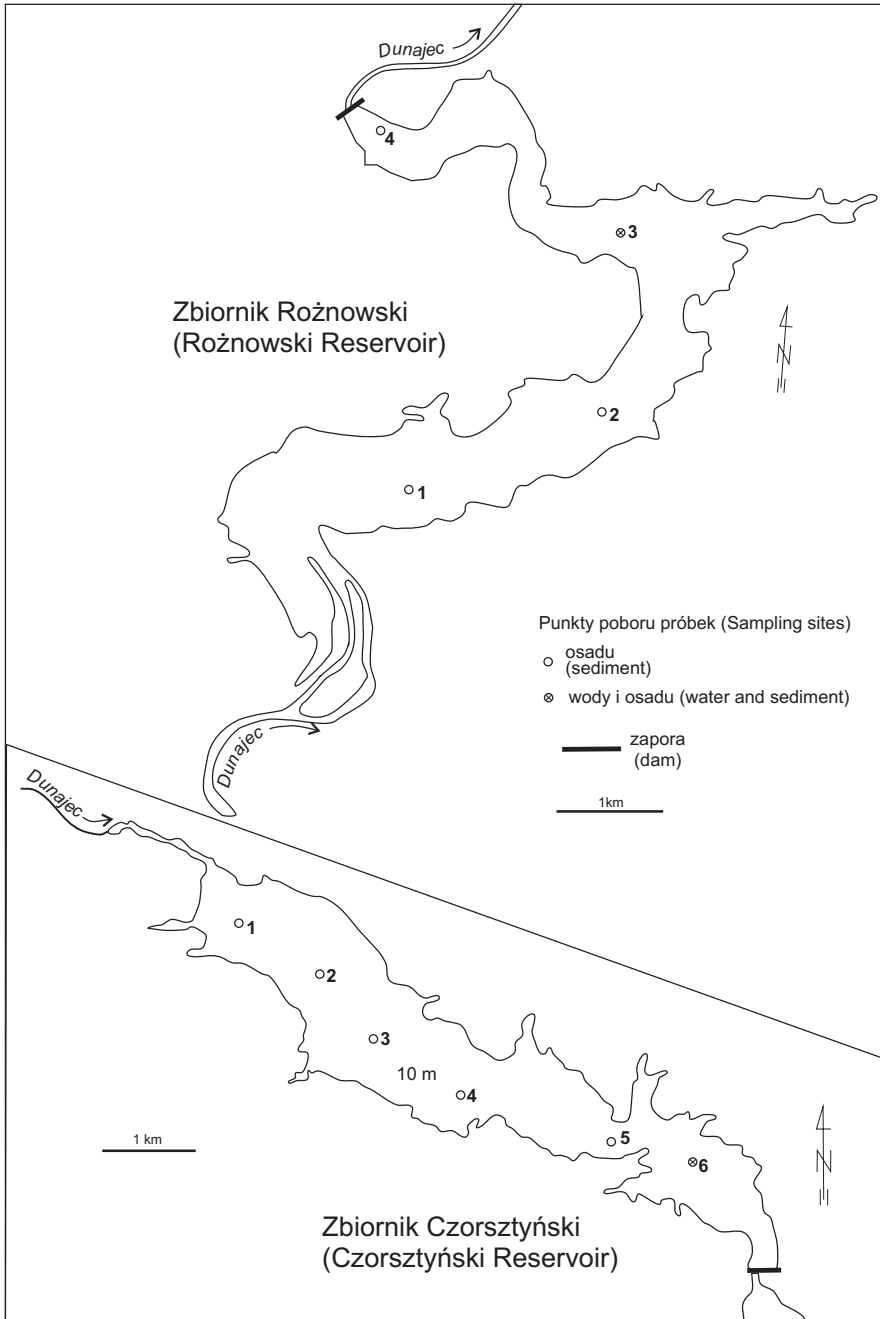


Ryc. 1a. Zbiornik Dobczycki – punkty poboru próbek w 2005 r. (RO – Raba w Osieczanach, RD – Raba w Dobczycach, a – strefa rzeczna, b – strefa przejściowa, c – strefa jeziorowa)

Ryc. 1b. Zbiornik Dobczycki – punkty poboru próbek w 2007 r. (RO – Raba w Osieczanach, RD – Raba w Dobczycach)

Fig. 1a. Dobczycki Reservoir – sampling sites in 2005 (RO – Raba in Osieczany, RD – Raba in Dobczyce, a – riverine zone, b – transitory zone, c – lacustrine zone)

Fig. 1b. Dobczycki Reservoir – sampling sites in 2007 (RO – Raba in Osieczany, RD – Raba in Dobczyce)



Ryc. 2. Zbiornik Czorszyński i Zbiornik Rożnowski – punkty poboru próbek w 2005 r.

Fig. 2. Czorszyński Reservoir and Rożnowski Reservoir – sampling sites in 2005

Tabela 2. Charakterystyka zlewni zbiorników zaporowych (wg Mazurkiewicz-Boroń 2002)  
 Table 2. The characteristics of catchments of the dam reservoirs (acc. Mazurkiewicz-Boroń 2002)

Parametr Parameter	Zbiornik (Reservoir)		
	Dobczycki	Czorszyński	Rożnowski
Długość rzeki (km) Length of river (km)	Raba (137)	Dunajec (247)	Dunajec (247)
Powierzchnia zlewni zbiornika (km <sup>2</sup> ) Catchment area (km <sup>2</sup> )	768	1147	4864
Lesistość (%) Forestage (%)	41,1 i 35,8***	52,2 i 37,2*	44,5**
Użytki rolne (%) w tym: Arable land (%) among them:	52,0 i 51,5***	37,2 i 54,6*	46,9**
Grunty orne Arable field	60,1 i 73,4***	34,8 i 38,9*	50,6**
Użytki zielone (łąki, pastwiska, sady) Grasslands (meadows, pastures, orchards)	39,9 i 26,6***	65,2 i 61,1*	49,4**
Zaludnienie (osoba km <sup>-2</sup> ) Population (person km <sup>-2</sup> )	125 i 169***	122 i 140*	125**

\*powiat tatrzański i nowotarski (Tatrzański and Nowotarski district), \*\*powiat nowosądecki (Nowosądecki district), \*\*\*powiat limanowski i myślenicki (Limanowski and Myślenicki district) (Rocz. Stat. 2001)

pieńców i łupków paleogeńskich i górnokredowych (Kondracki 1994, 2001, Stupnicka 1997). Otoczenie Zbiornika Rożnowskiego jest bardzo zróżnicowane pod względem fizyczno-geograficznym. Znajduje się on na styku Beskidów i Pogórza Karpackiego, który dolina Dunajca dzieli na Pogórze Wielickie o deniwelacjach rzędu 50–150 m i Pogórze Rożnowskie o deniwelacjach rzędu 150–200 m (Klimaszewski i Starkel 1972). Pogórze Rożnowskie zbudowane jest ze skał fliszowych, ze znacznym udziałem mułowców i łupków ilastych, z dość grubą pokrywą zwietrzliny gliniastej, co wskazuje na dużą podatność gleb na erozję (Biernat 1975). Na północ i południe od Zbiornika Rożnowskiego zalegają gleby średnio przepuszczalne: brunatne i płowe, czarnoziemny, mady i rędziny o składzie mechanicznym glin lekkich i średnich lub utworów pyłowych powstałe z glin zwałowych lekkich, lessów i tym podobnych zwietrzelin. Natomiast na wschód i zachód od zbiornika występują gleby słabo przepuszczalne: brunatne i płowe oglejone, pseudoglejowe oraz mady oglejone o składzie mechanicznym glin ciężkich i pyłów ilastych, powstałe z utworów warstw podmagurskich, inoceramowych, cienkoławicowych warstw krosnieńskich i pyłów wodnego pochodzenia (utworów lessopodobnych) (Adamczyk 1991).

### 2.3. Przegląd dotychczasowych badań hydrologicznych i hydrochemicznych rzeki Raby i zbiorników: Dobczyckiego, Czorszyńskiego i Rożnowskiego

Jedne z pierwszych badań Raby, na której usytuowany jest Zbiornik Dobczycki, dotyczyły charakterystyki hydrologicznej, hydrochemicznej i stężeń metali ciężkich w wodzie oraz właściwości powierzchniowych warstw osadów dennych (Bombówna 1969, Punzet 1969, Pasternak 1969b, Pasternak i Antoniewicz 1970, 1971). Wody Raby charakteryzowały niskie stężenia Pb, Cu, Zn i Fe kształtowane głównie przez podłoże geochemiczne zlewni (Pasternak i Antoniewicz

1970, 1971). Przeanalizowano również środowiskowe parametry dopływów mającego powstać Zbiornika Dobczyckiego i stężenia Cd, Pb i Fe w wodzie rzeki Ratanicy, jednego z mniejszych dopływów (Mazurkiewicz-Boroń 1988, Wojtan i Galas 1993). Badania Dunajca, na którym usytuowane są zbiorniki Czorsztyński i Rożnowski, dotyczyły charakterystyki hydrologicznej i hydrochemicznej wód, stężeń metali ciężkich w wodach i osadach dennych tej rzeki oraz w osadach jej niektórych dopływów (Łajczak 1989, Wojtan 1989, Sanecki 1993, Wiśniowska-Kielan i Niemiec 2005a, b, Szalińska i Dominik 2006). Poważnym problemem niektórych odcinków Górnego Dunajca jest silne zanieczyszczenie jego wód i osadów Cr pochodzącym z garbarni (Dominik i in. 2003, 2007; Bobrowski i in. 2004, Pawlikowski i in. 2006). Widoczne jest ono również w zmianach genomu larw Chironomidae żyjących w zanieczyszczonych Cr osadach Dunajca (Michailova i in. 2009).

Badania prowadzone w Zbiorniku Czorsztyńskim dotyczyły oceny stanu troficzno, wybranych parametrów fizyczno-chemicznych i biologicznych wód oraz rozkładu stężeń Ni w osadach (Mazurkiewicz-Boroń 2002, Wilk-Woźniak i in. 2007, 2010; Szarek-Gwiazda i in. 2011). W Zbiorniku Rożnowskim prowadzono badania parametrów fizyczno-chemicznych i stężeń metali ciężkich w wodach, chemizmu osadów i możliwości ich wykorzystania (Bombówna 1965, 1990; Wróbel 1965, Miczyński i in. 1989, Wojciechowski 1994, 1998; Sroczyński i Wota 2001, Skwarczek i Helios-Rybicka 2004). W związku z tym, że Zbiornik Dobczycki jest rezerwuarem wody pitnej, prowadzono w nim najwięcej badań. Obejmowały one: parametry siedliskowe i troficzne, wpływ letniej powodzi na zmiany parametrów fizyczno-chemicznych i fitoplanktonu w wodzie, fizyczno-chemiczne parametry osadów dennych, stężenia metali ciężkich w wodzie i osadzie zbiornika, stężenia Cr, As, Pb i anionów ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) w wodzie przydennej, interstycjalnej i osadzie dennym, wpływ form występowania metali ciężkich w wodzie i osadzie na ich akumulację w osadzie oraz stężenia metali ciężkich w rybach (Wójcik 1991, Mazurkiewicz-Boroń 2000, Szarek-Gwiazda 2000, 2005; Szarek-Gwiazda i Mazurkiewicz-Boroń 2002, 2006; Szarek-Gwiazda i Amirowicz 2003, Gołaś i in. 2005, Reczyński i in. 2006, 2010; Szarek-Gwiazda i in. 2006, 2009; Macherzyński i in. 2008a, b). Jak już wspomniano, badania metali ciężkich w osadach wykonywano zazwyczaj na małej liczbie stanowisk. Przeprowadzono również badania czynników kształtujących procesy eutrofizacyjne w tych trzech zbiornikach oraz porównano jakość wód Dunajca i Raby dopływających do tych zbiorników z parametrami fizyczno-chemicznymi ich osadów (Mazurkiewicz-Boroń 2002, Szarek-Gwiazda i Mazurkiewicz-Boroń 2010).

### 3. METODYKA BADAŃ

#### 3.1. Pobór próbek

Terminy badań, usytuowanie punktów poboru próbek wody, osadu i makrofitów oraz głębokości poboru próbek wody ze zbiorników znajdują się w Tabeli 3 i na Rycinach 1a, b i 2.

##### 3.1.1. Woda

Przeprowadzono comiesięczne czteroletnie (lata 2005–2008) badania wody w strefie pelagialu Zbiornika Dobczyckiego oraz w Rabie powyżej i poniżej zbiornika (Ryc. 1a, b, Tab. 3). W tym okresie dwukrotnie wystąpiło wezbranie powodziowe (VI 2005, IX 2007). W obydwu przypadkach próbki wody pobrano 3 dni po przejściu fali kulminacyjnej.

Badania porównawcze Zbiornika Dobczyckiego (ZD), Zbiornika Czorsztyńskiego (ZC) i Zbiornika Rożnowskiego (ZR) przeprowadzono w 3 terminach w 2005 r. (Ryc. 1a i 2, Tab. 3). próbki wody pobierano z pelagialu zbiorników 5 L czerpaczem Patalasa, a z rzeki wprost z nurtu. Głębokość 0,5 m nad dnem, z której pobierano próbki wody (Tab. 3), określana jest również jako woda przydena lub głębokość 25 m. Ogółem do analiz pobrano 363 próbki wody.

Oznaczono w nich: temperaturę, pH, przewodność elektrolityczną właściwą (PEW), zawartość tlenu rozpuszczonego, nasycenie tlenem, zawartości siarczanów, chlorków, wodorowęglanów, azotanów, azotu amonowego, fosforu ogólnego (Pog), ortofosforanów oraz całkowite stężenia metali ciężkich: Cd, Pb, Cu, Zn, Mn i Fe. Ponadto analizowano wartości BZT<sub>5</sub> (biochemiczne zapotrzebowanie tlenu) w próbkach wody Raby w latach 2005–2008 i w badanych zbiornikach w 2005 r. oraz zawartość chlorofilu *a* w wodzie ZD w latach 2005–2008. Dane parametrów fizyczno-chemicznych wody Raby oraz badanych zbiorników zaporowych zostały udostępnione przez dr hab. G. Mazurkiewicz-Boroń, a dane zawartości chlorofilu *a* przez dr hab. E. Wilk-Woźniak z Instytutu Ochrony Przyrody PAN w Krakowie. Dane dotyczące przepływu Raby uzyskano z Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Krakowie.

##### 3.1.2. Osad i woda przydena

Badaniami objęto powierzchniową warstwę osadów (0–5 cm), gdyż jej skład chemiczny odzwierciedla procesy sedimentacyjne i procesy remobilizacyjne zachodzące w ostatnim czasie. Cechy osadów z tej warstwy ulegają znacznym zmianom w ciągu roku, gdyż zachodzą w niej intensywnie procesy fizyczno-chemiczne i biologiczne. próbki osadów (po 4–5 podpróbek z każdego punktu) pobierano polietylenowym czerpaczem rurowym o średnicy 4 cm.

Badania porównawcze przeprowadzono w środkowej części zbiorników w 3 terminach 2005 roku (Ryc. 1a, 2, Tab. 31). W próbkach wody przydennej (0–10 cm) oznaczono pH i zawartość tlenu rozpuszczonego. W próbkach osadów każdorazowo oznaczono: pH, zawartość materii organicznej oraz całkowite stężenia metali ciężkich (Cd, Pb, Cu, Zn, Mn, Fe). W próbkach pobranych w maju oznaczono skład granulometryczny. Formy występowania metali ciężkich w osadzie, wskazujące na ich potencjalną mobilność, oznaczono w 3 próbkach osadów pobranych ze środkowej części każdego ze zbiorników oraz w 13 próbkach osadów pobranych z przybrzeżnej części ZD we wrześniu 2005 r. (Ryc. 1a, 2).

Badania osadów Zbiornika Dobczyckiego przed i po powodzi przeprowadzono w maju i listopadzie (dwa miesiące po powodzi) 2007 roku. próbki osadów pobrano z 30 punktów rozmieszczonych na całej powierzchni ZD (Ryc. 1b, Tab. 3). Zmierzano w nich pH, potencjał utle-



Tabela 3. Opis stanowisk i terminów poboru próbek  
Table 3. Description of dates and the sampling sites

Objekt badań Object of study	Rodzaj próbki Type of sample	Okres badań Period of study	N	Opis punktów poboru próbek Description of sampling sites
Rzeka Raba Raba River	woda (CSM) water (CSM)	2005–2008 (comiesięczne, z wyjątkiem VIII 2005, I i III 2006) 2005–2008 (monthly, with the exception of VIII 2005, I and III 2006)	1	Raba w Osieczanach (RO)
	woda (CSM) water (CSM)	2005–2008 (comiesięczne, z wyjątkiem VIII 2005, I i III 2006) 2005–2008 (monthly, with the exception of VIII 2005, I and III 2006)	1	Raba in Osieczany (RO) Raba w Dobczytach (RD), ok. 50 m. poniżej zapory (Ryc. 1a) Raba in Dobczyce (RD), ca. 50 m below the dam (Fig. 1a)
Zbiornik Dobczycki Dobczycki Reservoir	osad (CSM, FWM) sediment (CSM, FWM)	wrzesień 2005 September 2005	13	Pelagial zbiornika (Ryc. 1a i b). Głębokości poboru próbek: Reservoir pelagial (Figs. 1a, b). Sampling depths: 1 m – epilimnion, 15 m – górna warstwa hypolimnionu (15 m – upper layer of hypolimnion), 0,5 m nad dnem (0,5 m above the bottom).
	osad (CSM) sediment (CSM)	maj i listopad 2007 May and November 2007	30	Część przybrzeżna zbiornika (Ryc. 1a). Coastal part of the reservoir (Fig. 1a).
	osad (CSM) i makrofity sediment (CSM) and macrophytes	sierpień 2007 August 2007	4	Część lewobrzeżna (transekt A), środkowa (transekty B i C) i prawobrzeżna (transekt D) oraz Zatoka Wolnicy (Ryc. 1b). Left bank (transect A), central (transects B and C) and right bank (transect D) part and Wolnica Bay (Fig. 1b). Zatoka Brzeżowej (pkt. 1a i 2a), Zatoka Wolnicy (pkt. 3a i 4a) (Ryc. 1b), Brzeżowa Bay (sites 1a and 2a), Wolnica Bay (sites 3a and 4a) (Fig. 1b), Występowanie makrofitów: <i>P. amphibia</i> – pkt. 2a i 3a, <i>P. australis</i> – pkt. 2a i 4a, <i>N. marina</i> – pkt. 1a–4a, <i>M. spicatum</i> – pkt. 3a. The occurrence of macrophytes: <i>P. amphibia</i> – sites 2a and 3a, <i>P. australis</i> – sites 2a and 4a, <i>N. marina</i> – sites 1a–4a, <i>M. spicatum</i> – site 3a.

Badania porównawcze zbiorników: Dobczyckiego (ZD), Czorszyńskiego (ZC) i Rożnowskiego (ZR)  A comparative study of the reservoirs: Dobczycki (ZD), Czorszyński (ZC), and Rożnowski (ZR)	woda (CSM) water (CSM)	maj, wrzesień i listopad 2005 May, September and November 2005	1	<p>Pełniący zbiorników (Ryc. 1a, 2). Głębokości poboru próbek: Reservoir pelagial (Figs. 1a, 2). Sampling depths: ZD – 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 20 i 0,5 m nad dnem (above the bottom), ZC – 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 20, 30 i 0,5 m nad dnem (above the bottom), ZR – 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5 i 0,5 m nad dnem (above the bottom).</p> <p>Część środkowa zbiorników (Ryc. 1a, 2). ZD – pkt. 14–18, gł. zbiornika ok. 5, 10, 15, 20 i 25 m ZC – pkt. 1–6, gł. zbiornika ok. 5, 10, 15, 20, 30 i 40 m ZR – pkt. 1–4, gł. zbiornika ok. 5, 10, 15 i 20 m Central part of the reservoirs (Figs. 1a, 2) ZD – sites 14–18, reservoir depth ca. 5, 10, 15, 20 and 25 m ZC – sites 1–6 reservoir depth ca. 5, 10, 15, 20, 30 and 40 m ZR – sites 1–4, reservoir depth ca. 5, 10, 15 and 20 m</p>
	osad (CSM, FWM) i woda przydenna sediment (CSM) and near-bottom water	maj, wrzesień i listopad 2005 May, September and November 2005	ZD – 5 ZC – 6 ZR – 4	<p>ZD – pkt. 14, 15 i 18 ZC – pkt. 1, 2 i 6 ZR – pkt. 1, 2 i 4 (Ryc. 1b) ZD – sites 14, 15 and 18 ZC – sites 1, 2 and 6 ZR – sites 1, 2 and 4 (Fig. 1b)</p>
	osad (FWM) sediment (FWM)	wrzesień 2005 September 2005	ZD – 3 ZC – 3 ZR – 3	

CSM – całkowite stężenia metali (total metal concentrations), FWM – formy występowania metali (binding forms of metal), N - liczba pkt. poboru próbek (number of sampling sites)

nijąco-redukcyjny (Eh) oraz określono skład granulometryczny, zawartości materii organicznej i Al, całkowite stężenia metali ciężkich (Cd, Pb, Cu, Zn, Mn i Fe). Ogółem do analiz pobrano 118 próbek osadów.

### 3.1.3. Makrofity

Do badań wykorzystano cztery gatunki makrofitów, tj. zanurzone: wywłócznik kłosowy (*Myriophyllum spicatum* L.) i jeziereczkę morską (*Najas marina* L.), z liśćmi pływającymi – rdest ziemnowodny (*Polygonum amphibium* L.) oraz wynurzone: trzcinę pospolitą (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud) występujące w Zbiorniku Dobczyckim w Zatoce Brzezewej (pkt. 1a i 2a, przewaga zlewni leśnej) i w Zatoce Wolnicy (pkt. 3a i 4a, zlewnia rolnicza). Metale ciężkie (Cd, Pb, Cu, Zn, Mn i Fe) analizowano w pędzie *N. marina* i *M. spicatum*, w korzeniach, liściach i łodydze *P. amphibium* i *P. australis* oraz w próbkach osadów pobranych w miejscach zbioru roślin.

## 3.2. Badania laboratoryjne

### 3.2.1. Woda

Odczyn (pH) i przewodność elektrolityczną właściwą (PEW) oznaczano *in situ* aparatem CX-742 (Wielofunkcyjny Przyrząd Komputerowy, Elmetron). Zawartości siarczanów, chlorków, wodorowęglanów, azotanów i ortofosforanów w wodzie (po przesączeniu próbek 0,45 µm) analizowano metodą chromatografii jonowej (DIONEX, IC25 Ion Chromatograph). Azot amonowy oznaczano metodą Nesslera, fosfor ogólny metodą molibdenianową, a zawartości tlenu rozpuszczonego i wartości BZT<sub>5</sub>, pośrednio określające zawartość materii organicznej podatnej na biodegradację (M<sub>org</sub>), metodą Winklera (APHA 1992). Oznaczenia zawartości chlorofilu *a* wykonano metodą etanolową na gorąco (Nusch 1980). Do oznaczeń całkowitych stężeń metali ciężkich próbki wody zakwaszono do pH ok. 2 (stężony HNO<sub>3</sub> ultra czysty).

### 3.2.2. Osad

Odczyn i potencjał redoks (Eh) osadu oznaczano w świeżym osadzie aparatem CX-742, Elmetron. Zawartość materii organicznej oznaczano metodą wagową z ubytku masy w czasie wyżarzania próbki osadu w piecu mufowym w temperaturze 550°C. Zawartość Al analizowano metodą ICP-MS. Skład granulometryczny oznaczono metodą areometryczną (Ostrowska i in. 1991). Wyodrębniono następujące frakcje ziarnowe: 1,0–0,1 mm, 0,1–0,05 mm, 0,05–0,02 mm, 0,02–0,006 mm, 0,006–0,002 mm i < 0,002 mm. W opracowaniu szczegółowo omówiono frakcje: piaszczystą (1,0–0,05 mm), pylastą (0,05–0,002 mm), ilastą (< 0,002 mm) oraz pyłu drobnego i bardzo drobnego (0,006–0,002 mm, Mycielska-Dowgiałło 1995) odgrywającą istotną rolę w procesie akumulacji metali ciężkich w osadzie badanych karpaccich zbiorników.

Do analiz metali ciężkich próbki osadu suszono w temp. 105°C przez 48 godzin. Z osadu wydzielono frakcję ziarnową < 0,2 mm metodą przesiewania na sucho. Jest ona powszechnie stosowana w pracach kartowania geochemicznego oraz stanowi podstawę badań w ramach monitoringu geochemicznego osadów wodnych Polski (Bojakowska i Sokołowska 1996, Bojakowska i in. 2006). Próbki osadów mineralizowano w stężonym HNO<sub>3</sub> (ultra czysty) w mineralizatorze Tecator Digestion System 12 z automatyczną regulacją temperatury Autostep 2000. Stężenia metali ciężkich oznaczone w uzyskanych roztworach, określano jako „całkowite”.

Formy związania metali ciężkich w wybranych próbkach osadów określono stosując 6-stopniową sekwencyjną ekstrakcję chemiczną (Förstner i Calmano 1982). Pozwala ona uzyskać ope-

racyjnie zdefiniowane formy występowania metali ciężkich (tzn. specjacje): (St. I) na pozycjach wymiennych, (St. II) związane z węglanami, (St. III) z łatwo redukowanymi tlenkami Fe-Mn, (St. IV) ze słabo krystalicznymi tlenkami Fe (formy średnio redukowalne), (St. V) z substancją organiczną i siarczkami, oraz (St. VI) residuum (Tab. 4).

Tabela 4. Schemat sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (Förstner i Calmano 1982)

Table 4. Sequential extraction scheme (acc. Förstner and Calmano 1982)

St.	Formy związania metali Binding forms of metals	Roztwory; warunki ekstrakcji Solutions, conditions
I	na pozycjach wymiennych exchangeable	1M $\text{NH}_4\text{OAc}$ , pH=7; wytrząsanie (shaking) 2 h; rozcieńczenie (dilution) 1:20
II	związane z węglanami bound to carbonate	1M $\text{NaOAc} + \text{HOAc}$ , pH = 5; wytrząsanie (shaking) 5 h; rozcieńczenie (dilution) 1:20
III	związane z tlenkami Fe-Mn bound to Mn-Fe oxides	0,1M $\text{NH}_2\text{OH} - \text{HCl}$ , pH = 2; wytrząsanie (shaking) 12 h; rozcieńczenie (dilution) 1:100
IV	związane ze słabo krystalicznymi tlenkami Fe bound to poorly crystalline Fe oxides	0,2M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0,2\text{M } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pH = 3; wytrząsanie (shaking) 24 h; rozcieńczenie (dilution) 1:100
V	związane z materią organiczną i siarczkami bound to organic matter and sulphides	30% $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ , pH 2, 85°C; ekstrakcja (extraction) 1M $\text{NH}_4\text{OAc}$ ; wytrząsanie (shaking) 12 h; rozcieńczenie (dilution) 1:100
VI	residuum residual	65% $\text{HNO}_3$ ; temp. 120°C; 2 h

St. – stopień ekstrakcji (St. – extraction step)

### 3.2.3. Makrofity

Pobrane próbki makrofitów myto w wodzie bieżącej oraz redestylowanej, suszono w temp. 105°C przez 48 godzin i homogenizowano. Mineralizowano je w mieszaninie kwasów azotowego i solnego (9:1) w mineralizatorze SPEEDWAVE (Berghof).

Wszystkie oznaczenia metali ciężkich (Cd, Pb, Cu, Zn, Mn i Fe) wykonano metodą AAS aparatem Varian (Spektr AA – 20) z kuwetą grafitową. W celu sprawdzenia dokładności procedury analitycznej zastosowano materiały referencyjne próbek wody – SPS-SW1 Batch 12, National Institute of Standards and Technology (USA), osadu – NSC DC 73308, China National Analysis Center for Iron and Steel (Chiny) oraz roślin – BCR® – 60, Aquatic plant (*Lagarosiphon major*), Institute for Reference Materials and Measurements (Belgia). Porównanie zawartości metali ciężkich w materiałach referencyjnych (wartości deklarowane oraz uzyskane) przedstawiono w Tabeli 5. Sumę stężeń metalu uzyskanych z 6-stopniowej sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej porównano ze stężeniem metalu uzyskanym w wyniku mineralizacji z  $\text{HNO}_3$  uzyskując dobry procent zgodności. Wyniki stężeń metali ciężkich w wodzie wyrażane są w  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , a w osadach i makrofitach w  $\mu\text{g g}^{-1}$  (w odniesieniu do suchej masy).

### 3.3. Analizy statystyczne

Zebrane dane zostały poddane analizie statystycznej (Pakiet STATISTICA 9.0, StatSoft). Dla badanych parametrów obliczono podstawowe statystyki opisowe. Wszystkie analizy poprzedzo-

Tabela 5. Zawartości metali ciężkich (oznaczona i deklarowana) w materiałach referencyjnych próbek wody (SPS-SW1), osadu (NCS DC 73308) i roślin (BCR<sup>®</sup>-060)Table 5. Heavy metal concentrations (measured and certified) in the Certified Reference Materials for the samples of water (SPS-SW1), sediment (NCS DC 73308) and plants (BCR<sup>®</sup>-060)

Materiały referencyjne	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
<b>Woda (<math>\mu\text{g dm}^{-3}</math>)</b>						
Wartość oznaczona Measured values	0,48±0,01	4,9±0,1	19,5±0,05	20,1±0,22	10,4±0,3	20,2±0,3
Wartość deklarowana Certified values	0,5±0,01	5,0±0,1	20,0±1,00	20,0±1,00	10,0±0,1	20,0±1,0
<b>Osad (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>						
Wartość oznaczona Measured values	1,21±0,05	28,2±0,2	21,2±1,2	45±1,6	990±8	–
Wartość deklarowana Certified values	1,12±0,08	27,0±2,0	22,6±1,3	46±4,0	1010±29	–
<b>Rośliny (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>						
Wartość oznaczona Measured values	2,22±0,02	64,5±0,8	50,4±0,5	308±1,6	1746±3	–
Wartość deklarowana Certified values	2,20 ±0,10	64,0 ±4,0	51,2 ±1,9	313±8,0	1760 ±60	–

ne były testami normalności rozkładu analizowanych zmiennych (test Kołmogorowa–Smirnova z poprawką Lillieforsa). Tylko niektóre zmienne charakteryzowały się rozkładem normalnym, dlatego w obliczeniach zastosowano testy nieparametryczne.

Analiza statystyczna obejmowała obliczenia:

- stopnia wzajemnych powiązań między metalami ciężkimi i parametrami środowiskowymi w wodzie Raby oraz w wodach i osadach ZD, ZC i ZR – wskaźnikiem „r” Spermans,
- różnic w stężeniach metali ciężkich i parametrów fizyczno-chemicznych w wodzie Raby między stanowiskami RO i RD – testem Wilcoxona,
- różnic w stężeniach metali ciężkich i wartościach parametrów fizyczno-chemicznych w wodzie Raby między kolejnymi latami w okresie 2005–2008 – testem Kruskala–Wallisa,
- różnic w stężeniach metali ciężkich w wodzie ZD między głębokościami 1, 15 i 25 m, kolejnymi latami w okresie 2005–2008 oraz między sierpniem, wrześniem i październikiem 2007 r. – testem Kruskala–Wallisa,
- różnic w stężeniach metali ciężkich i wartościach parametrów fizyczno-chemicznych w wodach i osadach między ZD, ZC i ZR oraz w zawartości tlenu rozpuszczonego i pH w wodzie przydennej tych zbiorników między majem, wrześniem i listopadem 2005 r. – testem Kruskala–Wallisa,
- różnic w stężeniach metali ciężkich w osadzie ZD między majem i listopadem 2007 r. – testem Wilcoxona.

Do określenia podobieństwa stężeń metali w próbkach osadów pobranych ze Zbiornika Dobczyckiego w maju i listopadzie 2007 r. względne ich stężenia grupowano metodą k-średnich. Został dokonany podział na 3 grupy stanowisk.

Współczynniki kumulacji (K) metali ciężkich w osadzie zbiorników obliczono jako iloraz średniego stężenia metalu w osadzie wyrażonego w  $\mu\text{g g}^{-1}$  dla danego okresu badań do średniego

stężenia metalu w wodzie wyrażonego w  $\text{mg dm}^{-3}$ . Współczynniki kumulacji metali ciężkich w makrofitach w stosunku do osadów obliczono jako iloraz stężenia metalu w roślinie do stężenia metalu w osadzie (Piotrowski 2000).

Obecnie w prawie polskim nie ma norm klasyfikujących osady denne i służących ocenie stopnia ich zanieczyszczenia metalami ciężkimi. Wynika to z trudnego do oszacowania zagrożenia ze strony metali ciężkich zanieczyszczających osady, związanego z ich mobilnością i różną biodostępnością w zróżnicowanych warunkach środowiska. Dlatego też oceny zanieczyszczenia osadów dennych zbiorników karpackich metalami ciężkimi dokonano w oparciu o (1) Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji powodujących, że urobek jest zanieczyszczony (Dz.U. Nr 55 poz. 498), (2) stosując indeks geoakumulacyjny (Müller 1981), (3) porównując do innych ekosystemów wodnych.

Wartości Indeksu geoakumulacji (Igeo) dla badanych metali ciężkich obliczono według wzoru Müllera (1981):

$$I_{\text{geo}} = \log_2 C_n / 1,5 * B_n$$

gdzie:  $C_n$  – oznacza zawartość pierwiastka w osadzie,  $B_n$  – wartość tła geochemicznego pierwiastka w minerałach ilastych (Cd  $0,3 \mu\text{g g}^{-1}$ , Pb  $20 \mu\text{g g}^{-1}$ , Cu  $45 \mu\text{g g}^{-1}$ , Zn  $95 \mu\text{g g}^{-1}$ , Mn  $850 \mu\text{g g}^{-1}$  i Fe 4,6%) (Turiekian i Wedephol 1961). Na podstawie wartości Igeo Müller (1981) ustalił 7 klas czystości osadów od praktycznie niezanieczyszczonych (kl. 0) do ekstremalnie zanieczyszczonych (kl. VI).

Lokalną wartość tła geochemicznego dla osadów górnej Wisły wyznaczyła również Helios-Rybicka (1986). Stanowi ją próbka osadu datowanego pobrana z głębokości 2 m ze starorzecza koło Tyńca, której geneza, skład ziarnowy i mineralny jest podobny do przeciętnego składu osadów rzecznych Wisły i niektórych jej dopływów. Zawartość Cu ( $40 \mu\text{g g}^{-1}$ ) i Zn ( $110 \mu\text{g g}^{-1}$ ) jest podobna do wartości tła geochemicznego wyznaczonego przez Turiekian i Wedephol (1961), stężenia Cd ( $2 \mu\text{g g}^{-1}$ ) i Pb ( $45 \mu\text{g g}^{-1}$ ) ją przewyższają, a Mn ( $140 \mu\text{g g}^{-1}$ ) i Fe (1,3%) są niższe.

## 4. WYNIKI BADAŃ

## 4.1. Czynniki kształtujące stężenia metali ciężkich w wodzie karpackiej rzeki Raby

Badania prowadzone w latach 2005–2008 obejmowały analizę parametrów hydrologicznych i fizyczno-chemicznych wód Raby zasilającej Zbiornik Dobczycki (Raba w Osieczanach, RO) i poniżej tego zbiornika (Raba w Dobzycach, RD).

## 4.1.1. Parametry środowiskowe rzeki powyżej zbiornika

Przeływy Raby w Osieczanach w latach 2005–2008 charakteryzowała duża zmienność. Najniższy średni roczny przepływ wystąpił w 2008 r., który można uznać za hydrologicznie „suchy”, najwyższy w 2007 r., który można uznać za hydrologicznie „mokry”, a średni w latach 2005 i 2006, które można uznać za hydrologicznie przeciętne (Tab. 6). Wysokie przepływy (ponad  $100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) w latach 2005 i 2006 wystąpiły w miesiącach wiosennych i letnich, natomiast w latach 2007 i 2008 w miesiącach letnich. Wezbrania powodziowe rzeki (powyżej  $300 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) notowano w czerwcu 2005 i wrześniu 2007 (Tab. 6). Najniższe przepływy w latach 2005–2008 występowały zazwyczaj w miesiącach jesiennych i zimowych (październik, grudzień, styczeń) rzadziej w wiosennych i letnich (maj, lipiec) (Ryc. 3).

W latach 2005–2008 temperatura wody Raby mieściła się w zakresie  $0,2\text{--}19,9^\circ\text{C}$ . W ciągu roku zmieniała się w sposób typowy dla strefy klimatu umiarkowanego, tj. najwyższa była latem, a najniższa zimą (Ryc. 3). Wody RO wykazywały odczyn w zakresie  $6,9\text{--}9,2$ , były dobrze natlenione ( $7,8\text{--}15,0 \text{ mg dm}^{-3}$ ) i nasycone tlenem ( $77,9\text{--}127,7\%$ ). Wyższe pH wód rzeki wy-

Tabela 6. Średnie roczne przepływy ( $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) i odchylenia standardowe oraz wysokie przepływy i wezbrania powodziowe Raby w latach 2005–2008

Table 6. Average annual flow ( $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) and standard deviation as well as high flows and flooding of the Raba River in 2005–2008

Przeływy Flows	Raba w Osieczanach Raba in Osieczany		Raba w Dobzycach Raba in Dobczyce	
	Okres Period	Przepływ Flow	Okres Period	Przepływ Flow
Przepływ średni Average flow	2005	$9,0 \pm 8,4$	2005	$8,7 \pm 6,0$
	2006	$9,4 \pm 8,6$	2006	$8,5 \pm 8,2$
	2007	$12,7 \pm 10,9$	2007	$11,5 \pm 9,2$
	2008	$7,1 \pm 3,7$	2008	$6,2 \pm 2,3$
Przeływy wysokie High flows ( $>100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ )*	19–20.III.2005	126–221	11–12.VI.2005	137–141
	9.VIII.2005	184	9.VIII.2005	118
	28.III – 1.IV.2006	116–255	30.III – 1.IV.2006	116–255
	5.VI.2006	131,0		
	14.VIII.2007	108		
	7, 9–10.IX.2007	102–171	8–11.IX.2007	128–227
Wezbrania powodziowe Flooding ( $>300 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ )**	11.VI.2005	348		
	8.IX.2007	430		

\*za Wilk-Woźniak (2009) (acc. Wilk-Woźniak 2009)

\*\*za Materek (2000) (acc. Materek 2000)

stępowало zazwyczaj w miesiącach zimowych i wiosennych, chociaż spotykane było również w miesiącach letnich (Ryc. 3). Zawartości tlenu rozpuszczonego były również zazwyczaj wyższe w miesiącach zimowych i wiosennych (III–V nasycenie tlenem zazwyczaj > 100%) (Ryc. 3). Temperatura wody rzeki w 2008 r., a także nasycenie wody tlenem w latach 2007 i 2008 wykazywały ujemną zależność od przepływu (w dniu poboru próbek) (Tab. 7).

Wartości przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW), charakteryzującej zawartość soli mineralnych, oraz zawartości jonów  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{HCO}_3^-$  w RO w latach badań mieściły się odpowiednio w zakresach: 192–442  $\mu\text{S cm}^{-1}$  oraz 5,9–21,5; 17,0–32,5 i 113,6–224,4  $\text{mg dm}^{-3}$  (Ryc. 3).

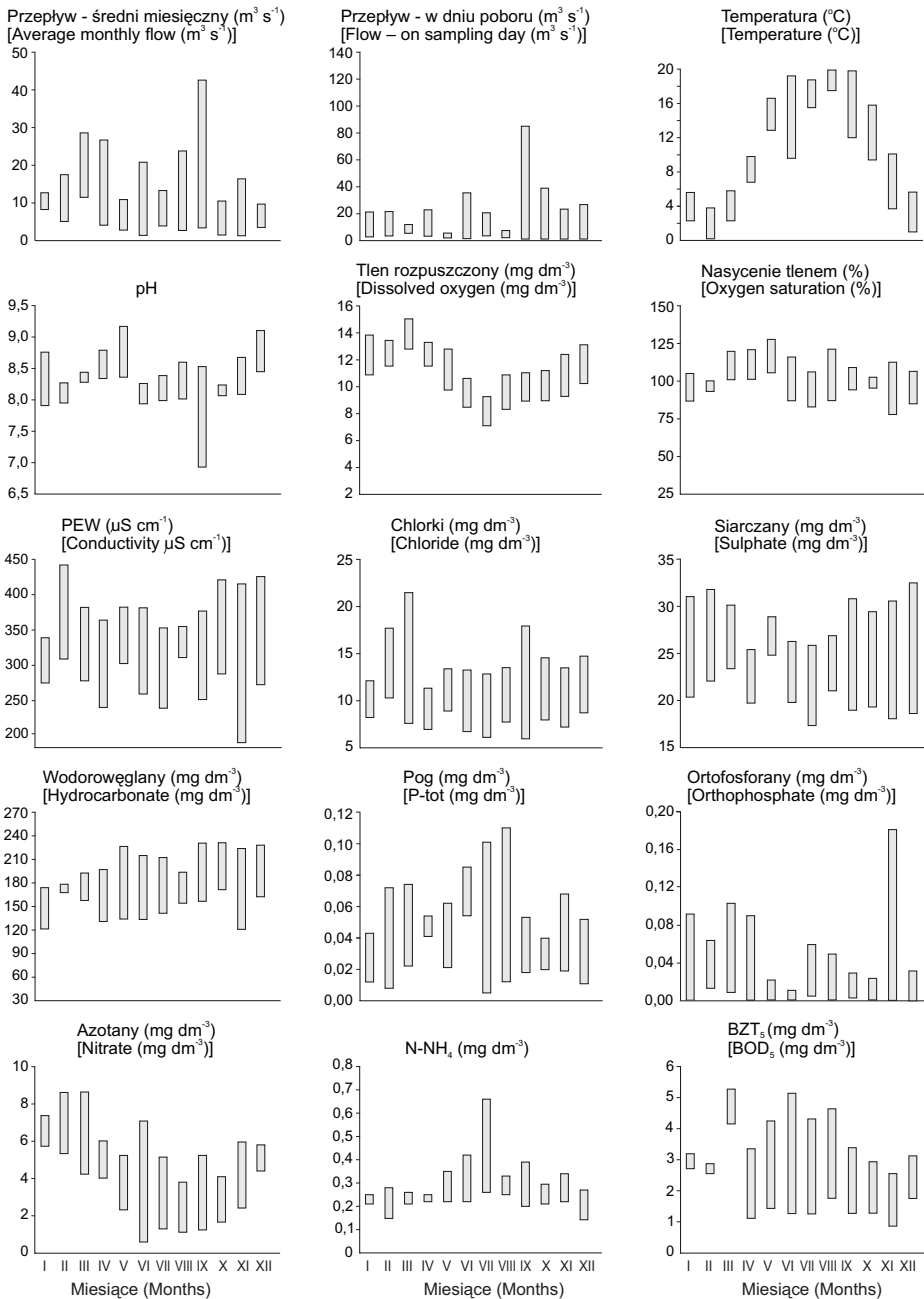
Tabela 7. Zależność między wartościami parametrów fizyczno-chemicznych wody a wielkością przepływu Raby powyżej (RO) i poniżej (RD) Zbiornika Dobczyckiego w latach 2005 (N = 11), 2006 (N = 10), 2007 i 2008 (N = 12). Podano tylko współczynniki korelacji (r) istotne przy  $p \leq 0,05$ ; ns – nieistotne statystycznie  
Table 7. The relationship between the values of physicochemical parameters of water and the amount of flow of the Raba River above (RO) and below (RD) the Dobczycki Reservoir in the years 2005 (N = 11), 2006 (N = 10), 2007 and 2008 (N = 12). Only correlation coefficients (r) significant at  $p \leq 0.05$  are given; ns – not statistically significant

Parametr Parameter	Lata Years	RO		RD	
		Przepływ (Flow)			
		SM	DP	SM	DP
Temperatura Temperature	2008	ns	-0,73	ns	ns
pH	2008	ns	ns	ns	0,67
Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	2008	ns	ns	ns	0,59
Nasycenie tlenem Oxygen saturation	2007	ns	-0,63	ns	ns
	2008	ns	-0,72	ns	ns
PEW*	2005	ns	-0,88	ns	ns
	2006	-0,67	-0,82	-0,73	-0,69
	2007	ns	-0,73	ns	ns
	2008	ns	-0,78	ns	ns
$\text{Cl}^-$	2005	ns	-0,64	ns	ns
	2006	-0,73	-0,83	-0,65	-0,64
	2007	ns	-0,59	ns	ns
	2008	ns	-0,76	-0,58	-0,76
$\text{SO}_4^{2-}$	2005	ns	-0,74	ns	ns
	2006	-0,83	-0,90	ns	ns
	2007	ns	-0,62	ns	ns
	2008	ns	-0,86	ns	ns
$\text{HCO}_3^-$	2005	ns	-0,83	ns	ns
	2006	-0,71	-0,84	ns	ns
	2008	ns	-0,80	-0,62	-0,73
$\text{NO}_3^-$	2005	0,62	ns	0,66	0,75
	2006	ns	ns	0,68	ns
	2007	ns	0,61	ns	ns
	2008	ns	0,78	ns	ns
$\text{PO}_4^{3-}$	2005	ns	ns	0,75	ns

SM – średni miesięczny (SM – average monthly), DP – w dniu poboru (DP – on the sampling day)

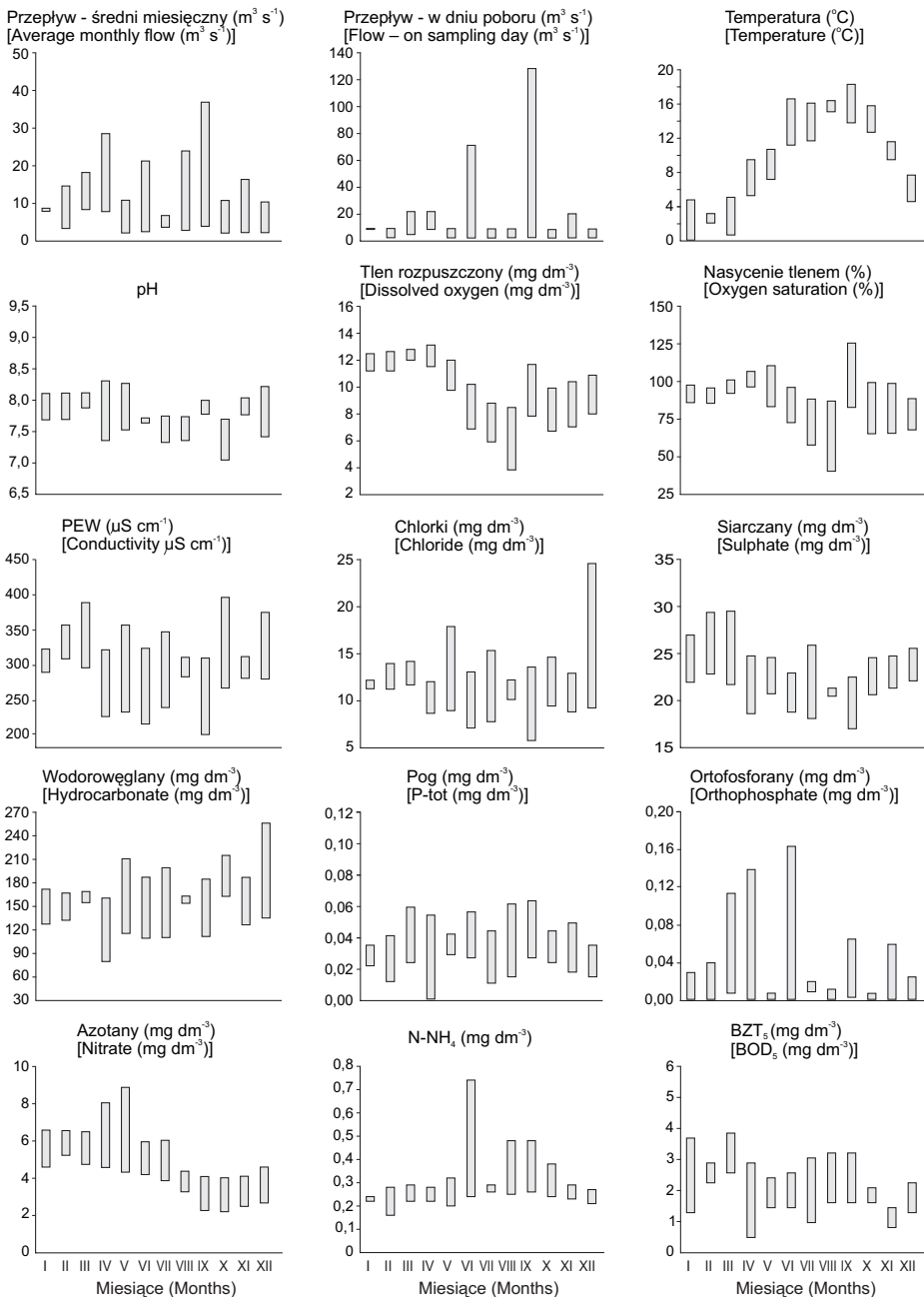
\*PEW – przewodność elektrolityczna właściwa (\*PEW – conductivity)





Ryc. 3. Zakresy wartości parametrów hydrologicznych i fizyczno-chemicznych wody Raby powyżej Zbiornika Dobczyckiego w 2005 r.

Fig. 3. Ranges of values of hydrological and physicochemical parameters of water of the Raba River above the Dobczycki Reservoir



Ryc. 4. Zakresy wartości parametrów hydrologicznych i fizyczno-chemicznych wody Raby poniżej Zbiornika Dobczyckiego w 2005 r.

Fig. 4. Ranges of values of hydrological and physicochemical parameters of water of the Raba River below the Dobczycki Reservoir in 2005

Wyższe wartości PEW oraz zawartości  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  występowały głównie podczas niżówek w miesiącach jesiennych i zimowych (Ryc. 3). Niższe wartości PEW obserwowano we wszystkich porach roku, natomiast jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  podczas wezbrań w miesiącach letnich i jesiennych. Wartości PEW oraz zawartości  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  (2005–2008) i  $\text{HCO}_3^-$  (2005, 2006 i 2008) wykazywały ujemną zależność od przepływu w dniu poboru próbek (Tab. 7), skutkiem czego w hydrologicznie „suchym” 2008 r. wystąpiły wyższe zawartości  $\text{Cl}^-$  niż w 2007 r. i  $\text{HCO}_3^-$  niż w 2006 r. (Tab. 8).

Tabela 8. Istotność różnic w wartościach parametrów fizyczno-chemicznych w wodzie Raby powyżej (RO) i poniżej (RD) Zbiornika Dobczyckiego pomiędzy latami 2005–2008 (test Kruskala–Wallisa, wartość „p” dla porównań wielokrotnych). Podano tylko różnice istotne

Table 8. The significance of differences in the values of physicochemical parameters in the water of the Raba River above (RO) and below (RD) the Dobczycki Reservoir between years 2005–2008 (Kruskal–Wallis test, ‘p’ value for multiple comparisons). Only significant differences are given

Parametr Parameter	RO		RD	
	Wartość statystyki The value of statistics	Lata Years	Wartość statystyki The value of statistics	Lata Years
PEW*	–	–	$H_{3,45} = 12,58; p = 0,006$	2006 i 2008 2007 i 2008
$\text{Cl}^-$	$H_{3,45} = 9,82; p = 0,020$	2007 i 2008	$H_{3,45} = 10,56; p = 0,014$	2006 i 2008
$\text{SO}_4^{2-}$	$H_{3,45} = 9,95; p = 0,019$	2005 i 2007	–	–
$\text{HCO}_3^-$	$H_{3,45} = 9,46; p = 0,024$	2006 i 2008	$H_{3,45} = 14,25; p = 0,003$	2005 i 2008
$\text{NO}_3^-$	–	–	$H_{3,45} = 7,47; p = 0,058$	2005 i 2008
BZT <sub>5</sub> ( $\text{BOD}_5$ )	$H_{3,45} = 10,28; p = 0,016$	2006 i 2008	–	–

p – poziom istotności (p – significance level)

\*PEW – przewodność elektrolityczna właściwa (\*PEW – conductivity)

Zawartości azotanów,  $\text{N-NH}_4$ , ortofosforanów i Pog w wodzie RO w latach 2005–2008 mieściły się odpowiednio w zakresach ( $\text{mg dm}^{-3}$ ): 0,7–8,6; 0,17–0,66; od niewykrywalnych do 0,192 i 0,005–0,110. Stężenia azotanów uzależnione były od aktywności producentów pierwotnych. Największe były zimą i zmniejszały się do końca lata, a od jesieni ponownie obserwowano ich stopniowy wzrost (Ryc. 3). Wykazywały one dodatnią korelację z wielkością przepływu (2005, 2007 i 2008) (Tab. 7). Fali powodziowej i wysokim przepływem Raby towarzyszyły zróżnicowane stężenia  $\text{N-NH}_4$ , ortofosforanów i Pog.

Wartości BZT<sub>5</sub> ( $M_{\text{org}}$ ) mieściły się w zakresie 0,8–5,3  $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$ . Były one wyższe w wodzie rzeki zazwyczaj w miesiącach wiosennych i letnich (Ryc. 3). Były one również wyższe w hydrologicznie „suchym” 2008 niż 2006 r. (Tab. 8). Fali powodziowej i wysokim przepływem towarzyszyły niskie i średnie zawartości  $M_{\text{org}}$  (1,1–3,4  $\text{mg dm}^{-3}$ , z wyjątkiem 2005 r.).

#### 4.1.2. Parametry środowiskowe rzeki poniżej zbiornika

Podobnie jak w RO, wyższe średnie roczne przepływy RD obserwowano w latach 2005, 2006 i 2007 niż w 2008 r. (Tab. 6, Ryc. 4). Wysokie przepływy rzeki (ponad 100  $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) wystąpiły w czerwcu i sierpniu 2005, na przełomie marca i kwietnia 2006 oraz we wrześniu 2007 (Tab. 6).

Temperatura wody Raby poniżej zbiornika w badanych latach mieściła się w zakresie 0,1–18,3°C i zmieniała się w sposób typowy dla strefy klimatu umiarkowanego (Ryc. 4). Zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie RD mieściły się w zakresie 3,8–13,1  $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$  (nasyce-

nie tlenem 40,5–125,6%) a pH 7,1–8,3, przy czym niższe ich wartości stwierdzano zazwyczaj w miesiącach letnich i jesiennych (letnia stagnacja w zbiorniku) (Ryc. 4). Zawartość tlenu rozpuszczonego i pH wykazywały dodatnią zależność od przepływu w hydrologicznie „suchym” 2008 r. (Tab. 7). Zawartość tlenu rozpuszczonego, wartości pH (2006–2008) oraz nasycenie wody tlenem (2007 i 2008) były niższe w RD niż w RO (Tab. 9).

Tabela 9. Istotność różnic pomiędzy wartościami parametrów fizyko-chemicznych w wodzie Raby powyżej i poniżej Zbiornika Dobczyckiego w latach 2006 (N = 10), 2007 i 2008 (N = 12) (test Wilcoxon). Podano tylko różnice istotne

Table 9. The significance of differences between the values of the physicochemical parameters in the water of the Raba River above and below the Dobczycki Reservoir in 2006 (N = 10), 2007 and 2008 (N = 12) (Wilcoxon test). Only significant differences are given

Parametr Parameter	Lata Years	Z	p
pH	2006	2,70	0,007
	2007	2,98	0,003
	2008	2,98	0,003
Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	2006	2,49	0,013
	2007	2,94	0,003
	2008	2,31	0,021
Nasycenie tlenem Oxygen saturation	2007	2,78	0,005
	2008	2,51	0,012
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2006	1,99	0,047
BZT <sub>5</sub> BOD <sub>5</sub>	2008	2,80	0,005

p – poziom istotności (p – significance level)

Wartości PEW (217–400  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) i zawartości jonów Cl<sup>-</sup> (5,7–24,6  $\text{mg dm}^{-3}$ ), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (17,0–29,5  $\text{mg dm}^{-3}$ ) i HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (80,0–255,4  $\text{mg dm}^{-3}$ ) były podobne jak w RO w badanych latach. Jedynie zawartości SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w 2006 r. były niższe w RD niż RO (Ryc. 4, Tab. 9). Zawartości jonów Cl<sup>-</sup> (2006 i 2008) i HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (2008) w wodzie RD wykazywały ujemną zależność od wielkości przepływu (Tab. 7) i były niższe w latach hydrologicznie przeciętnych niż w „suchym” 2008 r. (Tab. 8).

Zawartości azotanów, N–NH<sub>4</sub>, ortofosforanów i Pog (odpowiednio 2,2–8,8; 0,16–0,74; od niewykrywalnych do 0,164 i 0,001–0,063  $\text{mg dm}^{-3}$ ) w wodzie RD były podobne jak RO. W latach badań były one podobne, jedynie stężenia azotanów były wyższe w 2005 niż 2008 (Tab. 8). Stężenia azotanów wykazywały podobną sezonową zmienność jak w RO. Podwyższone zawartości N–NH<sub>4</sub> występowały zazwyczaj w miesiącach letnich i jesiennych (okres letniej stagnacji w zbiorniku), ortofosforanów w miesiącach wiosennych i letnich, a Pog w miesiącach wiosennych i jesiennych (Ryc. 4). Stężenia azotanów (2005 i 2006) i ortofosforanów (2005) wykazywały dodatnią korelację z wielkością przepływu (Tab. 7). Wartości BZT<sub>5</sub> w wodzie RD mieściły się w zakresie 0,5–3,8  $\text{mg dm}^{-3}$  i były podobne w latach badań. Były one wyższe w RD niż RO w 2008 r. (Tab. 9). Najniższe ich wartości obserwowano zazwyczaj jesienią (Ryc. 4).

#### 4.1.3. Metale ciężkie w rzece powyżej zbiornika

Stężenia Cd w wodzie RO w latach 2005–2008 mieściły się w zakresie 0,02–0,65  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , ale zazwyczaj były one niższe niż 0,1  $\mu\text{g dm}^{-3}$  (Ryc. 5). Maksymalne stężenie Cd (0,65  $\mu\text{g dm}^{-3}$ )

stwierdzono w czasie przejścia fali powodziowej w czerwcu 2005, a wysokie (0,20–0,23  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) w czasie podwyższonego przepływu rzeki w marcu 2005 i styczniu 2007. Mediany stężeń Cd w latach hydrologicznie przeciętnych i „mokrym” 2005–2007 były 5–6 razy wyższe niż w hydrologicznie „suchym” 2008 r. (Tab. 10). Różnice w stężeniach Cd w wodzie Raby między latami hydrologicznie przeciętnymi (2005 i 2006) a hydrologicznie „suchym” 2008 były istotne statystycznie (Tab. 11).

Współczynniki korelacji między stężeniami metali a wartościami parametrów środowiskowych wody Raby obliczono dla całego okresu badań 2005–2008 oraz dla poszczególnych lat. Biorąc pod uwagę wszystkie dane z lat 2005–2008, stężenia Cd wykazywały dodatnią korelację z zawartością ortofosforanów, Pog i Zn, a ujemną z zawartością jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{HCO}_3^-$  (Tab. 12). Stężenia Cd były dodatnio skorelowane ze stężeniami Pog (2005), wartościami BZT<sub>5</sub> (2007) i stężeniami Mn (2008). W 2006 r. były one dodatnio skorelowane z wielkością przepływu w dniu poboru, zawartościami Cu, Pog i ortofosforanów, a ujemnie skorelowane z zawartościami jonów  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ , które zazwyczaj były niższe przy podwyższonych przepływach (Tab. 12).

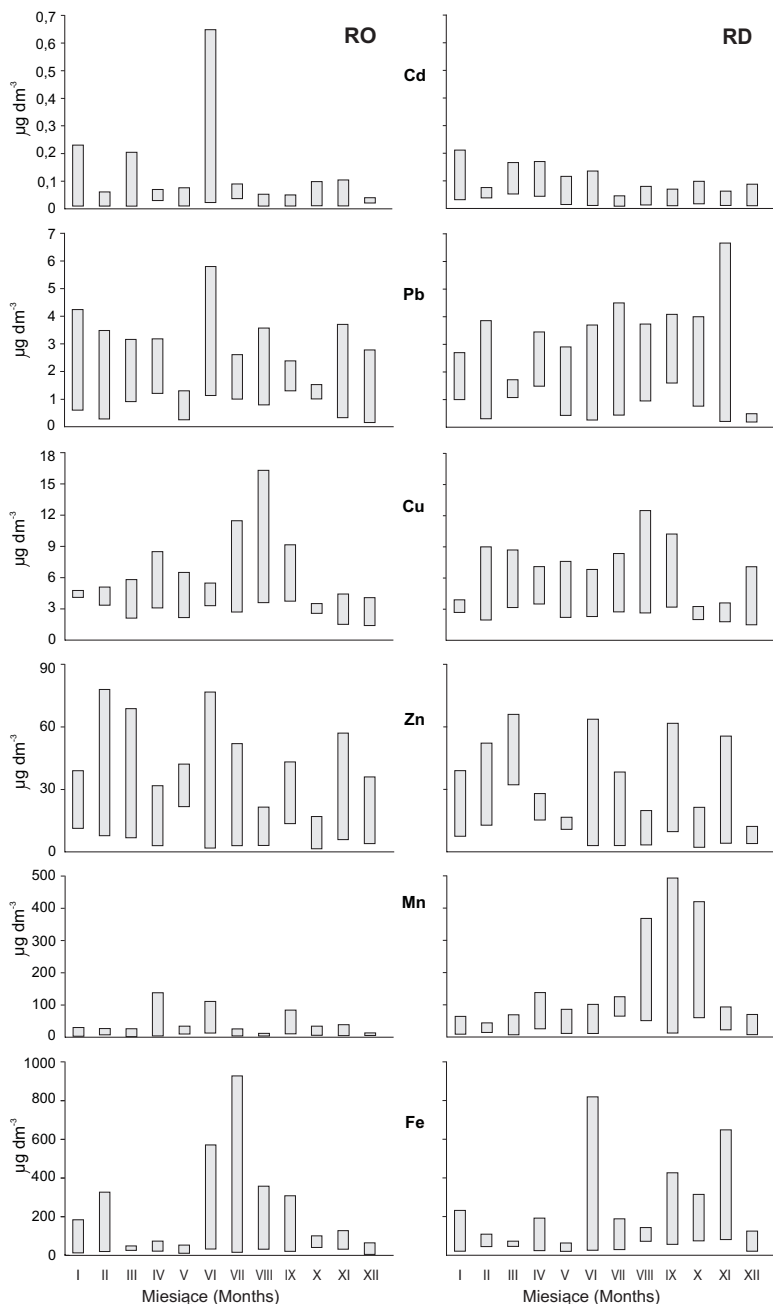
Stężenia Pb w wodzie RO mieściły się w zakresie 0,2–5,8  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , jednak zazwyczaj były niższe niż 1,5  $\mu\text{g dm}^{-3}$  (Ryc. 5). Wyższe stężenia Pb obserwowano zazwyczaj w miesiącach zimowych, wiosennych i letnich zarówno w okresie podwyższonego (np. III i VI 2005, I 2007) jak i niskiego przepływu (np. VII 2008). Niskie stężenia Pb występowały zazwyczaj przy niskim przepływie (np. IX–XII 2005, IV–V 2007). W badanych latach stężenia Pb były podobne.

Biorąc pod uwagę dane z lat 2005–2008, stężenia Pb wykazywały dodatnie korelacje z wielkością przepływu i zawartością azotanów, natomiast ujemne korelacje z zawartością jonów  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  (Tab. 12). Stwierdzono dodatnie korelacje między stężeniami Pb a stężeniami Fe (2006), Pog, ortofosforanów i Cu (2007), natomiast ujemne korelacje między stężeniami Pb a pH, wartością PEW i zawartością siarczanów (2008).

Tabela 10. Stężenia metali ciężkich (zakres, mediana – M, w  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) w wodzie Raby powyżej (RO) i poniżej (RD) Zbiornika Dobczyckiego w latach 2005–2008

Table 10. Concentrations of heavy metals (range, median – M, in  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) in the water of the Raba River above (RO) and below (RD) the Dobczycki Reservoir in 2005–2008

Metal	Pkt. poboru próbek Sampling sites	Lata (Years)							
		2005 (N = 11)		2006 (N = 10)		2007 (N = 12)		2008 (N = 12)	
		Zakres Range	M	Zakres Range	M	Zakres Range	M	Zakres Range	M
Cd	RO	0,03–0,65	0,06	0,02–0,09	0,05	0,01–0,23	0,05	0,009–0,07	0,01
	RD	0,01–0,17	0,07	0,02–0,21	0,03	0,01–0,21	0,06	0,010–0,12	0,04
Pb	RO	0,2–3,2	1,3	1,0–3,7	2,0	0,3–5,8	1,2	0,3–2,7	1,1
	RD	0,2–2,3	1,6	0,4–6,7	3,7	0,2–3,7	1,4	0,2–3,8	1,0
Cu	RO	2,3–8,5	3,5	2,0–5,7	3,4	1,4–11,5	4,7	1,5–16,3	4,7
	RD	2,0–8,4	3,2	1,8–7,2	3,3	1,5–10,2	4,0	2,0–12,5	7,0
Zn	RO	17,0–78,0	46,0	3,0–43,2	13,1	1,0–28,2	21,5	3,0–68,8	10,7
	RD	15,0–72,6	45,0	4,0–61,7	14,1	2,1–38,3	14,8	3,0–52,2	10,0
Mn	RO	5–138	17	4–39	11	1,5–30,1	13,0	3,1–36,6	11,4
	RD	11–138	42	28–493	63	7,5–368	33	7,2–260	67,2
Fe	RO	32–308	65	14–358	74	11–928	58	6–118	27
	RD	19–819	81	45–648	168	21–427	66	21–113	63



Ryc. 5. Zakresy stężeń metali ciężkich w wodzie Raby powyżej (RO) i poniżej (RD) Zbiornika Dobczyckiego w latach 2005–2008

Fig. 5. Ranges of heavy metals concentrations in the water of the Raba River above (RO) and below (RD) the Dobczycki Reservoir in 2005–2008

Tabela 11. Istotność różnic w stężeniach metali ciężkich w wodzie Raby powyżej (RO) i poniżej (RD) Zbiornika Dobczyckiego między latami 2005–2008 (test Kruskala–Wallisa, wartość „p” dla porównań wielokrotnych). Podano tylko różnice istotne

Table 11. The significance of differences in the concentrations of heavy metals in the water of the Raba River above (RO) and below (RD) the Dobczycki Reservoir between the years 2005–2008 (Kruskal–Wallis test, ‘p’ value for multiple comparisons). Only significant differences are given

Metal	RO		RD	
	Wartość statystyki The value of statistics	Lata Years	Wartość statystyki The value of statistics	Lata Years
Cd	$H_{3;44} = 14,81; p = 0,002$	2005 i 2008 2006 i 2008	–	–
Pb	–	–	$H_{3;44} = 11,38; p = 0,010$	2005 i 2006 2006 i 2008
Zn	$H_{3;42} = 12,73; p = 0,005$	2005 i 2006 2005 i 2008	$H_{3;42} = 12,69; p = 0,005$	2005 i 2007 2005 i 2008
Fe	–	–	$H_{3;45} = 7,93; p = 0,047$	2006 i 2008

p – poziom istotności (p – significance level)

Stężenia Cu w wodzie RO mieściły się w zakresie 1,4–16,3  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , jednak zazwyczaj były niższe niż 5  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Wysokie stężenia obserwowano corocznie w miesiącach wiosennych i letnich (maksymalne IV 2005, V 2006, VII 2007, VIII 2008), zazwyczaj przy niskich przepływach, chociaż również przy średnich i wysokich. Najniższe były one w miesiącach jesiennych i zimowych (X–XII) (Ryc. 5). W badanych latach stężenia Cu były podobne, jednak mediany stężeń Cu były wyższe w latach hydrologicznie „suchym” i „mokrym” niż w latach hydrologicznie przeciętnych (Tab. 10).

Wartości współczynników korelacji dla danych z lat 2005–2008 wskazują na występowanie wyższych stężeń Cu zazwyczaj w cieplejszych wodach, z wyższą zawartością  $M_{\text{org}}$  (dodatnie korelacje) i o niższej zawartości tlenu rozpuszczonego (ujemne korelacje) (Tab. 12). Stężenia Cu wykazały ujemne korelacje z zawartością jonów  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  (2005), dodatnie korelacje z zawartościami  $\text{N-NH}_4^+$ , Pog, Mn i Cd (2006) oraz z zawartościami Pog, ortofosforanów, Pb, Mn i Fe (2007) (Tab. 12).

Stężenia Zn w wodzie RO mieściły się w zakresie 1,0–78,0  $\mu\text{g dm}^{-3}$  (Ryc. 5), a jego wysokie stężenia występowały zazwyczaj zimą, wiosną lub późnym latem przy niskim przepływie. Mediana stężeń Zn była od 2,1 do 4,3 razy wyższa w 2005 r. niż w latach 2006–2008 (Tab. 10). Różnice w stężeniach Zn w RO między 2005 r. a latami 2006 i 2008 były istotne statystycznie (Tab. 11).

Biorąc pod uwagę dane z lat 2005–2008, stężenia Zn wykazywały dodatnie korelacje z zawartością azotanów i Cd (Tab. 12). Stwierdzono dodatnie korelacje między stężeniami Zn a zawartością  $M_{\text{org}}$  i Fe (2006) oraz pH, zawartością tlenu rozpuszczonego i azotanów (2007) (Tab. 12).

Stężenia Mn w wodzie RO charakteryzowało znaczne zróżnicowanie (1,5–138  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) (Ryc. 5). Wysokie stężenia Mn w badanych latach obserwowano w różnych porach roku (84–138  $\mu\text{g dm}^{-3}$  w IV, VI i IX 2005; 25,8–39,0  $\mu\text{g dm}^{-3}$  w X i XI 2006, I, IV i VII 2007, V i VI 2008), zazwyczaj przy niskim przepływie, chociaż spotykane były również przy podwyższonym. Stężenia Mn były podobne w badanych latach.

Stwierdzono dodatnie korelacje między stężeniami Mn a zawartościami azotanów, Pog, ortofosforanów i Pb (2007), Cd (2008) oraz Cu (2006 i 2007) (Tab. 12).

Tabela 12. Zależność między stężeniami metali ciężkich a wartościami parametrów hydrologicznych i fizyczno-chemicznych w wodzie Raby powyżej (RO) i poniżej (RD) Zbiornika Dobczyckiego w latach 2005 (N = 11), 2006 (N = 10), 2007 i 2008 (N = 12). Podano tylko wartości współczynników korelacji (r) istotne przy  $p \leq 0,05$ ; ns – nieistotne statystycznie

Table 12. The relationship between the concentrations of heavy metals and the values of hydrological and physicochemical parameters in the water of the Raba River above (RO) and below (RD) the Dobczycki Reservoir in 2005 (N = 11), 2006 (N = 10), 2007 and 2008 (N = 12). Only correlation coefficients (r) significant at  $p \leq 0.05$  are given; ns – not statistically significant

Metal	Parametr Parameter	Lata Years	RO	RD
Cd	Przepływ śr. miesięczny Average monthly flow	2005–2008	ns	0,45
		2005	ns	0,63
	Przepływ w dniu poboru Flow on the sampling day	2005–2008	ns	0,35
		2006	0,72	ns
		2007	ns	0,59
	Temperatura Temperature	2005–2008	ns	–0,41
	Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	2005–2008	ns	0,51
	Nasylenie tlenem Oxygen saturation	2005–2008	ns	0,37
	PEW*	2006	–0,85	ns
	Cl <sup>-</sup>	2005–2008	–0,32	ns
		2006	–0,69	ns
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2006	–0,75	ns
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2005–2008	–0,49	–0,31
		2006	–0,87	ns
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2005–2008	ns	0,33
		2006	0,68	ns
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2005–2008	0,36	ns
		2006	0,74	0,83
	Pog P–tot	2005–2008	0,32	ns
		2005	0,70	ns
2006		0,76	ns	
BZT <sub>5</sub> BOD <sub>5</sub>	2007	0,58	ns	
Pb	Przepływ śr. miesięczny Average monthly flow	2005–2008	0,30	ns
		2005–2008	0,37	ns
	Przepływ w dniu poboru Flow on the sampling day	2005–2008	0,37	ns
		2008	–0,61	ns
	Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	2006	ns	–0,80
	Nasylenie tlenem Oxygen saturation	2006	ns	–0,67
	PEW*	2005–2008	–0,37	ns
		2008	–0,64	ns



Tabela 12 c.d.

Metal	Parametr Parameter	Lata Years	RO	RD	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2005–2008	-0,39	ns	
		2008	-0,71	ns	
	Cl <sup>-</sup>	2005–2008	-0,32	ns	
		2005–2008	-0,44	ns	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2005–2008	0,30	ns	
		2008	ns	0,69	
	N–NH <sub>4</sub>	2006	ns	0,69	
		2007	0,80	0,67	
	Pog P–tot	2007	0,74	-0,59	
	Cu	Przepływ śr. miesięczny Average monthly flow	2006	ns	0,62
			2005	ns	0,68
		Przepływ w dniu poboru Flow on the sampling day	2005–2008	0,31	ns
2005–2008			-0,34	ns	
Temperatura Temperature		2005	-0,77	-0,76	
		2006	ns	-0,65	
Cl <sup>-</sup>		2005	-0,78	ns	
		2005–2008	ns	-0,32	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		2005	-0,72	-0,68	
		2005	-0,76	-0,75	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		2006	ns	-0,90	
		2006	ns	0,72	
N–NH <sub>4</sub>		2006	0,67	ns	
	2005–2008	ns	0,36		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2007	0,77	ns		
	2006	0,72	ns		
Pog P–tot	2007	0,77	ns		
BZT <sub>5</sub> BOD <sub>5</sub>	2005–2008	0,33	ns		
Zn	Temperatura Temperature	2008	ns	-0,64	
		2007	0,74	ns	
	Parametr Parameter	Lata Years	RO	RD	
		2006	ns	-0,63	
		2007	0,63	ns	
Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	2008	ns	0,62		

Tabela 12 c.d.

Metal	Parametr Parameter	Lata Years	RO	RD
	Nasylenie tlenem Oxygen saturation	2005	ns	-0,77
	PEW*	2007	ns	0,78
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2005–2008	ns	-0,34
		2007	-0,62	ns
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2005–2008	0,33	0,33
		2007	0,67	ns
	N–NH <sub>4</sub>	2005	ns	0,67
	Pog	2005	ns	0,67
	P–tot			
	BZT <sub>5</sub>	2006	0,73	ns
	BOD <sub>5</sub>			
Mn	Przepływ śr. miesięczny Average monthly flow	2005–2008	ns	-0,32
	Temperatura Temperature	2005–2008	ns	0,49
		2006	ns	0,81
		2008	ns	0,85
	Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	2005–2008	ns	-0,38
		2006	ns	-0,77
	Nasylenie tlenem Oxygen saturation	2006	ns	-0,65
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2005–2008	ns	0,30
		2006	ns	0,67
	Cl <sup>-</sup>	2005	ns	0,61
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2005–2008	ns	-0,42
		2006	ns	-0,83
		2007	0,58	ns
		2008	ns	-0,8
	N–NH <sub>4</sub>	2005–2008	ns	0,38
		2006	ns	0,85
		2008	ns	0,60
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2007	0,62	ns
	Pog	2007	0,60	ns
	P–tot			
Fe	Przepływ w dniu poboru Flow on the sampling day	2005–2008	ns	0,32
	pH	2005–2008	-0,33	ns
		2005	ns	-0,63
	Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	2005–2008	ns	ns
		2007	-0,83	ns
	Nasylenie tlenem Oxygen saturation	2005–2008	-0,34	ns
		2007	-0,69	ns

Tabela 12 c.d.

Metal	Parametr Parameter	Lata Years	RO	RD
	PEW*	2005–2008	ns	–0,49
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2005–2008	ns	–0,36
		2007	–0,65	–0,61
		2008	ns	–0,59
	Cl <sup>-</sup>	2005–2008	ns	–0,39
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2007	ns	–0,65
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2005–2008	0,55	ns
		2007	0,66	ns
	Pog	2007	0,88	0,70
	P–tot			
Interakcje między metalami Interactions between metals				
	Cd-Zn	2005–2008	0,39	0,41
	Mn-Fe	2005–2008	0,34	0,37
	Fe-Cu	2007	0,73	ns
	Fe-Zn	2006	0,66	ns
	Fe-Pb	2006	0,73	ns
	Mn-Cd	2008	0,70	ns
	Mn-Cu	2006	0,75	ns
	Mn-Cu	2007	0,68	ns
	Mn-Fe	2006	ns	0,71
	Mn-Pb	2007	0,66	ns
	Cd-Cu	2006	0,76	ns
	Cd-Pb	2005	ns	0,86
	Cu-Pb	2007	0,77	ns

\*PEW – przewodność elektrolityczna właściwa (\*PEW – conductivity)

Stężenia Fe w wodzie RO mieściły się w zakresie 6–928  $\mu\text{g dm}^{-3}$  (Ryc. 5). W latach 2005–2007 były one zazwyczaj niższe niż 100  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , a w hydrologicznie „suchym” 2008 r. niż 50  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Podwyższone stężenia Fe obserwowano zazwyczaj w miesiącach letnich i zimowych, a maksymalne corocznie latem (IX 2005 – 309  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , VIII 2006 – 358  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , VII 2007 – 982  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , VII 2008 – 118  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ). W roku hydrologicznie „mokrym” było ono aż 8 razy wyższe niż w roku hydrologicznie „suchym”. Pomimo że nie stwierdzono związku między stężeniami Fe i przepływem, mediany stężeń Fe w latach hydrologicznie przeciętnych i „mokrym” 2005–2007 były od 2,1 do 2,7 razy wyższe niż w hydrologicznie „suchym” 2008 r. (Tab. 10). Stężenia Fe w wodzie RO w badanych latach były podobne.

Wartości współczynników korelacji dla danych z lat 2005–2008 wskazują, że stężenia Fe kształtowane były przez warunki redoks i pH oraz wykazywały dodatnią korelację ze stężeniami Mn i ortofosforanów. Stężenia Fe wykazywały ujemne korelacje z zawartościami siarczanów, tlenu rozpuszczonego i nasyceniem wody tlenem, a dodatnie korelacje z zawartościami ortofosforanów, Pog i Cu (2007) oraz dodatnie korelacje ze stężeniami Zn i Pb (2006) (Tab. 12).

#### 4.1.4. Metale ciężkie w rzece poniżej zbiornika

Stężenia Cd w wodzie RD mieściły się w zakresie 0,01–0,21  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , lecz zazwyczaj były niższe niż 0,1  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , podobnie jak w RO (Ryc. 5). Były one podobne jak w RO w latach 2005–2007, natomiast wyższe istotnie statystycznie w hydrologicznie „suchym” 2008 r. (Tab. 13). Wyższe stężenia Cd (0,10–0,21  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) w wodzie rzeki występowały zazwyczaj w miesiącach zimowych i wiosennych, często przy podwyższonym przepływie (Ryc. 5). Większą zmiennością charakteryzowały się one w miesiącach zimowych i wiosennych, a najmniejszą w jesiennych. Stężenia Cd w wodzie RD były podobne w badanych latach. Mediany Cd były wyższe w latach 2005 i 2007, w których występowały powódzie, niż w latach 2006 i 2008 (Tab. 10).

Tabela 13. Istotność różnic pomiędzy stężeniami metali ciężkich w wodzie Raby powyżej i poniżej Zbiornika Dobczyckiego w latach 2006 (N = 10), 2007 i 2008 (N = 12) (test Wilcoxona). Podano tylko różnice istotne Table 13. The significance of differences between the concentration of heavy metals in the water of the Raba River above and below the Dobczycki Reservoir in 2006 (N = 10), 2007 and 2008 (N = 12) (Wilcoxon test). Only significant differences are given

Metal	Lata Years	Z	p
Cd	2008	2,19	0,028
Mn	2006	2,80	0,005
	2007	2,67	0,008
	2008	3,06	0,002

p – poziom istotności (p – significance level)

Biorąc pod uwagę dane z lat 2005–2008, stwierdzono dodatnie korelacje między stężeniami Cd i wielkością przepływu, zawartością tlenu rozpuszczonego, nasyceniem wody tlenem, stężeniami azotanów i Zn, a ujemną korelację z temperaturą wody (Tab. 12). Stężenia Cd wykazywały dodatnią korelację z wielkością przepływu (2005 i 2007) i z zawartością ortofosforanów (2006).

Stężenia Pb w wodzie RD mieściły się w zakresie 0,2–6,7  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , jednak zazwyczaj były niższe niż 1,5  $\mu\text{g dm}^{-3}$  w latach 2005, 2007 i 2008 (Ryc. 5). Były one podobne jak w RO. Stwierdzono występowanie wyższych stężeń Pb w wodzie RD w 2006 r. niż w latach 2005 i 2008 (Tab. 10 i 11). Maksymalne stężenia Pb obserwowano w różnych miesiącach (IV 2005, XI 2006, VI 2007, II 2008), jednak podwyższone występowały corocznie późnym latem i jesienią (IX–X 2005, VI–XI 2006, VIII–IX 2007 i 2008) i były one wówczas wyższe niż w RO. Niskie stężenia Pb w rzece obserwowano corocznie w grudniu.

Stężenia Pb wykazały dodatnie korelacje ze stężeniami Cd (2005), ortofosforanów (2007) i azotanów (2008), a ujemne korelacje z zawartością tlenu rozpuszczonego i nasyceniem tlenem wód (2006) (Tab. 12).

Stężenia Cu (1,5–12,5  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) w wodzie RD były podobne jak w RO (Ryc 5). Wyższe stężenia Cu występowały zazwyczaj w miesiącach wiosennych i letnich (maksymalne: VII 2005, V 2006, IX 2007, VIII 2008), a najniższe corocznie w miesiącach zimowych. W miesiącach letnich charakteryzowała je znaczna zmienność. Analogicznie jak w RO, stężenia Cu były podobne w wodzie rzeki w badanych latach. Ich mediany i wartości maksymalne były wyższe w latach hydrologicznie „suchym” i mokrym” niż w latach hydrologicznie przeciętnych (Tab. 10).

Biorąc pod uwagę dane z lat 2005–2008, stężenia Cu wykazywały dodatnią korelację z zawartością ortofosforanów, a ujemną korelację z zawartością siarczanów (Tab. 12). Stężenia Cu wykazywały dodatnie korelacje z przepływem (2005 i 2006) i zawartością azotanów (2006), a ujemne korelacje z zawartości wodorowęglanów (2005 i 2006) i siarczanów (2005).

Stężenia Zn ( $2,1\text{--}72,6 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) w wodzie RD były podobne jak w RO. Podwyższone stężenia Zn obserwowano zazwyczaj w miesiącach styczeń–marzec, czerwiec, lipiec, wrzesień i listopad (Ryc. 5). Stężenia Zn w RD charakteryzowała większa zmienność w miesiącach letnich i jesiennych niż wiosennych i zimowych. Były one istotnie wyższe w 2005 r. niż w latach 2007 i 2008 (Tab. 11).

Biorąc pod uwagę wszystkie dane z lat 2005–2008, stężenia Zn wykazywały dodatnią korelację z zawartością azotanów i Cd (Tab. 12). W 2005 r. wyższe stężenia Zn występowały w słabiej nasyconych tlenem wodach, o większej zawartości  $\text{N-NH}_4$  i Pog, natomiast w hydrologicznie „suchym” 2008 r. w chłodniejszych i lepiej natlenionych wodach (Tab. 12).

Stężenia Mn w wodzie RD mieściły się w zakresie  $7,2\text{--}493 \mu\text{g dm}^{-3}$  (Ryc. 5) i były wyższe niż w RO w latach 2006–2008 (Tab. 13). Corocznie wysokie stężenia Mn w wodzie rzeki obserwowano późnym latem i jesienią (maksymalne VI 2005, IX 2006, VIII 2007 i IX 2008). Stężenia Mn w wodzie RD były podobne w badanych latach.

Biorąc pod uwagę dane z lat 2005–2008, stężenia Mn wykazywały dodatnie korelacje z temperaturą wody, zawartościami wodorowęglanów,  $\text{N-NH}_4$  i Fe, a ujemną z przepływem i zawartością tlenu rozpuszczonego (Tab. 12). Stwierdzono dodatnie korelacje między stężeniami Mn a zawartością chlorków (2005), wodorowęglanów (2006), temperaturą wody i zawartością  $\text{N-NH}_4$  (2006 i 2008), a ujemną korelację z zawartością tlenu rozpuszczonego i z nasyceniem wody tlenem (2006) (Tab. 12).

Stężenia Fe w wodzie RD charakteryzowało znaczne zróżnicowanie ( $19\text{--}819 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) i były podobne jak w RO (Ryc. 5, Tab. 10). Wysokie stężenia Fe w wodzie RD obserwowano zazwyczaj w miesiącach letnich i jesiennych. Maksymalne stężenia Fe były 3,8–7,2 razy wyższe w latach hydrologicznie przeciętnych i „mokrym” niż w hydrologicznie „suchym” roku. Natomiast mediana stężeń Fe była wyższa (do 2,6 razy) w 2006 r. niż w pozostałych latach (Tab. 10). Różnice w stężeniach Fe między latami 2006 i 2008 były istotne statystycznie (Tab. 11).

Biorąc pod uwagę wszystkie dane z lat 2005–2008 stwierdzono, że stężenia Fe były dodatnio skorelowane z wielkością przepływu, natomiast ujemnie z wartością PEW i zawartościami siarczanów i chlorków. Stężenia Fe wykazywały ujemną korelację z pH (2005), a dodatnią korelację z zawartością Pog (2007) (Tab. 12).

#### 4.1.5. Ładunki metali ciężkich w rzece powyżej i poniżej zbiornika

Porównano ładunki metali w wodzie RO i RD w hydrologicznie „mokrym” 2007 i „suchym” 2008 roku (Tab. 14). W obu latach stwierdzono akumulację w zbiorniku Pb i Zn, odpływ ze zbiornika Mn i Fe oraz zróżnicowane „zachowanie” Cd i Cu. Akumulacja Pb i Zn była większa w roku hydrologicznie „suchym” (odpowiednio 17% i 32%) niż „mokrym” (odpowiednio

Tabela 14. Ładunki metali ciężkich w wodzie Raby powyżej (RO) i poniżej (RD) Zbiornika Dobczyckiego w roku hydrologicznie „mokrym” (2007) i „suchym” (2008)

Table 14. The loads of heavy metals in the water of the Raba River above (RO) and below (RD) the Dobczycki Reservoir in years hydrologically „wet” (2007) and „dry” (2008)

Punkty poboru próbek Sampling sites	Lata Years	Cd kg rok <sup>-1</sup>	Pb kg rok <sup>-1</sup>	Cu t rok <sup>-1</sup>	Zn t rok <sup>-1</sup>	Mn t rok <sup>-1</sup>	Fe t rok <sup>-1</sup>
RO	2007	26,4	749,2	1,6	5,5	5,1	38,3
	2008	4,8	350,6	1,3	5,0	2,4	9,7
RD	2007	23,7	701,0	1,8	4,6	21,3	70,6
	2008	8,3	291,5	1,2	3,4	15,5	12,1

6% i 16%). Odpływ Mn ze zbiornika był zdecydowanie większy niż Fe. Większy odpływ Mn ze zbiornika wystąpił w hydrologicznie „suchym” niż „mokrym” roku (odpowiednio 546% i 318%). Wezbranie powodziowe we wrześniu 2007 zaburzyło letnią stratyfikację ograniczając „zasilanie wewnętrzne” zbiornika Mn. Większy odpływ Fe ze zbiornika wystąpił natomiast w hydrologicznie „mokrym” niż „suchym” roku (odpowiednio 84% i 25%). Stężenia Cd i Cu wykazywały odmienny trend w roku hydrologicznie „suchym” i „mokrym”. Stwierdzono niewielką akumulację Cd (10%) w 2007 r. i jego znaczący odpływ (73%) ze zbiornika w 2008 r. wskazujący na proces „wtórnego” zanieczyszczenia. Odmiennie zachowywała się Cu, której niewielki odpływ (11%) obserwowano w 2007 r., a akumulację (8%) w 2008 roku.

Wyniki wskazują na występowanie większych ładunków badanych metali w wodach RO i RD w hydrologicznie „mokrym” niż „suchym” roku. W wodzie RO ładunki Cd były większe 5,5 razy, Fe 3,9 razy, Pb i Mn 2,1 razy, natomiast w wodzie RD – Fe 5,8 razy, Cd 2,9 razy, Pb 2,4 razy, a ładunki Cu, Zn i Mn 1,4–1,5 razy. Ładunki Cu i Zn w wodzie RO w obu latach były podobne.

## 4.2. Czynniki kształtujące stężenia metali ciężkich w wodzie karpackiego Zbiornika Dobczyckiego

### 4.2.1. Parametry środowiskowe wody zbiornika

Temperatura wody ZD w ciągu roku w latach 2005–2008 zmieniała się w sposób typowy dla stref klimatu umiarkowanego, tj. najwyższa była latem, a najniższa zimą. Temperatura wody wskazuje, że mieszanie wiosenne w ZD występowało w marcu i kwietniu, jesienne w październiku, a stratyfikacja występowała w okresie maj–wrzesień w latach 2005–2006 i 2008 oraz maj–sierpień w 2007 roku. Wezbranie powodziowe we wrześniu 2007 spowodowało wyrównanie temperatury wody i małe jej zróżnicowanie aż do grudnia. Mediana temperatury w hydrologicznie „suchym” 2008 r. była wyższa niż w latach 2005–2007 (Tab. 15).

Wody ZD miały pH 7,3–9,2 w latach 2005–2008. Wyższe pH ( $> 8$ ) występowało w słupie wody zimą i wiosną oraz w epilimnionie latem i jesienią, a niższe ( $pH < 8$ ) w meta- i hypolimnionie w czasie letniej stagnacji. Najwyższe pH wykazywały wody epilimnionu w miesiącach wiosennych i letnich, a najniższe wody przydenne w miesiącach letnich.

Wody zbiornika były dobrze natlenione zimą, wiosną, jesienią oraz w epilimnionie latem. Najwyższe zawartości tlenu rozpuszczonego występowały w miesiącach zimowych i wiosennych ( $> 10 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$  w miesiącach: I–IV 2005–2008, XII 2007) (Tab. 15). Stratyfikację zawartości tlenu rozpuszczonego obserwowano latem i wczesną jesienią, a najniższe jego zawartości występowały w wodzie przydennej (VII–X 2005, VIII–X 2006, VII–VIII 2007, VII–X 2008 r., odpowiednio  $< 3,8; 1,1; 2,1; 2,1 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$ ). Minimalne nasycenie wody tlenem (3,7–16,6%) wystąpiło we wrześniu 2005 i 2008 oraz sierpniu 2006 i 2007. Niskie zawartości tlenu rozpuszczonego ( $< 4 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$ ) obserwowano również na głębokości 15 m (VII i IX 2005, VIII i X 2006, VI–VIII 2007, VII–IX 2008). Najniższe mediany zawartości tlenu rozpuszczonego i nasycenia wody tlenem stwierdzono w 2006 r. (Tab. 15). W czasie wezbrania powodziowego we wrześniu 2007 (3 dni po fali kulminacyjnej) wody hypolimnionu były lepiej natlenione (6,7–8,3  $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$ ) niż w sierpniu, a w październiku obserwowano ponowne tworzenie się stratyfikacji (woda przydenna tylko 4,5  $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$ ).

Wartości PEW wody ZD w latach 2005–2008 mieściły się w zakresie 200–478  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , a zawartości jonów  $\text{Cl}^-$  5,1–14,6  $\text{mg dm}^{-3}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  15,7–29,5  $\text{mg dm}^{-3}$  i  $\text{HCO}_3^-$  68,2–217,4  $\text{mg dm}^{-3}$  (Tab. 15). Najwyższe mediany wartości PEW oraz zawartości jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{HCO}_3^-$  stwierdzono

Tabela 15. Wartości parametrów fizyczno-chemicznych i biologicznych (zakres, mediana) wód Zbiornika Dobczyckiego w latach 2005–2008

Table 15. The values of physicochemical and biological parameters (range, median) in the water of the Dobczycki Reservoir in 2005–2008

Parametr Parameter	Jednostka Unit	Lata (Years)			
		2005 N = 33	2006 N = 30	2007 N = 36	2008 N = 36
Temperatura Temperature	°C	0,2–20,6 (9,9)	1,7–22,8 (10,3)	3,1–22,2 (9,0)	1,9–23,1 (10,9)
Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	mg dm <sup>-3</sup>	1,6–14,4 (9,2)	0,8–11,7 (8,6)	0,4–12,8 (8,8)	0,6–12,6 (8,8)
Nasycenie tlenem Oxygen saturation	%	16,6–121,4 (80,3)	7,8–100,2 (76,2)	3,7–102,8 (81,9)	6,1–116,5 (81,5)
PEW*	µS cm <sup>-1</sup>	228–478 (277)	214–392 (266)	200–322 (293)	279–346 (317)
Cl <sup>-</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	6,0–12,7 (9,4)	6,0–14,6 (9,2)	5,1–11,4 (10,6)	9,0–13,0 (11,4)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	19,2–28,3 (23,6)	15,7–29,5 (21,3)	16,0–23,9 (22,5)	18,27–27,6 (22,6)
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	94,6–149,5 (127,1)	68,2–167,0 (134,2)	104,0–186,1 (158,3)	125,7–217,4 (163,5)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	2,8–8,2 (5,3)	1,7–9,1 (5,0)	2,3–5,9 (4,7)	0,9–5,9 (4,1)
N–NH <sub>4</sub>	mg dm <sup>-3</sup>	0,18–0,43 (0,25)	0,16–1,76 (0,26)	0,20–0,93 (0,28)	0,15–0,94 (0,25)
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	0,001–0,082 (0,024)	0,003–0,162 (0,037)	0,004–0,120 (0,029)	0,008–0,072 (0,029)
Pog P–tot	mg dm <sup>-3</sup>	0,001–0,097 (0,032)	0,001–0,143 (0,008)	0,001–0,093 (0,010)	0,001–0,076 (0,001)
Chlorofil <i>a</i> Chlorophyll <i>a</i>	µg dm <sup>-3</sup>	0–34,1 (2,4)	0–24,6 (2,4)	0–15,2 (2,4)	0–23,7 (2,4)

\*PEW – przewodność elektrolityczna właściwa (\*PEW – conductivity)

w hydrologicznie „suchym” 2008 r., natomiast SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w 2005 r. (Tab. 15). Wysokie zawartości powyższych anionów występowały w słupie wody ZD zazwyczaj od listopada do wiosennych roztopów (2005–2007), a niskie w miesiącach wiosennych i letnich (2005–2006). W hydrologicznie „suchym” 2008 r. wysokie zawartości anionów występowały w różnych miesiącach, ale głównie letnich i zimowych. W czasie letniej stagnacji zawartości anionów w słupie wody były podobne lub wykazywały nieregularne zróżnicowanie, jednak dał się zauważyć wzrost zawartości wodorowęglanów w meta- lub/i hypolimnionie (X 2005, VIII–X 2006, VI–VIII i X 2007, VI–X 2008).

W latach 2005–2008 stężenia azotanów, N–NH<sub>4</sub>, ortofosforanów i Pog w wodzie zbiornika mieściły się w zakresach (mg dm<sup>-3</sup>): 0,9–9,1; 0,15–1,76; 0,001–0,162 i 0,001–0,143 (Tab. 15). Podobnie jak w wodzie Raby, najwyższe stężenia azotanów występowały w miesiącach zimowych i wiosennych (II–V 2005 i 2006, II–VI 2007, II–IV 2008). Najniższą medianę stężeń

azotanów stwierdzono w hydrologicznie „suchym” 2008 r. (Tab. 15). Podwyższone zawartości N-NH<sub>4</sub> obserwowano corocznie w hypolimnionie, a maksymalne w wodzie przydennej (VII 2005, IX 2006, VIII 2007, X 2008). Poza okresem letniej stagnacji stwierdzano je na różnych głębokościach (np. woda przypowierzchniowa – IV 2008). Wezbraniom powodziowym towarzyszyły zarówno podwyższone (IX 2007, 0,34–0,51 mg dm<sup>-3</sup>) jak i niższe (VI 2005, 0,22–0,35 mg dm<sup>-3</sup>) zawartości N-NH<sub>4</sub> w słupie wody. Podwyższone zawartości ortofosforanów występowały zazwyczaj w słupie wody w miesiącach zimowych i wiosennych (I–IV, dopływ ze zlewni) oraz w hypolimnionie (głównie w wodzie przydennej) późnym latem i jesienią. Podwyższone zawartości Pog występowały w wodzie ZD w miesiącach letnich i jesiennych 2005–2007 oraz zimowych i wiosennych w 2008 r., a maksymalne corocznie w wodzie przydennej w miesiącach letnich i jesiennych. Najwyższą medianę zawartości Pog stwierdzono w 2005 r. (Tab. 15).

Zakwit glonów (chl *a* 34,1 µg dm<sup>-3</sup>) obserwowano jedynie w epilimnionie zbiornika w styczniu 2007. Wysokie zawartości chl *a* obserwowano na różnych głębokościach zimą, wiosną i latem, tj. w epilimnionie w kwietniu (11,8–21,3 µg dm<sup>-3</sup>) i wrześniu (głębokość 2,5 m, 14,2 µg dm<sup>-3</sup>) 2005, w epilimnionie w kwietniu (11,2 µg dm<sup>-3</sup>) i sierpniu (do głębokości 2,5 m, 18,9 µg dm<sup>-3</sup>) oraz w wodzie przydennej w czerwcu (24,6 µg dm<sup>-3</sup>) 2006, w słupie wody w styczniu (11,8–15,2 µg dm<sup>-3</sup>) i w wodzie przydennej w lutym (14,2 µg dm<sup>-3</sup>) 2007, w słupie wody w styczniu (do 18,9 µg dm<sup>-3</sup>) i lutym (do 23,7 µg dm<sup>-3</sup>) oraz w epilimnionie we wrześniu (do 18,9 µg dm<sup>-3</sup>) 2008.

#### 4.2.2. Zróżnicowanie stężeń metali ciężkich w wodzie zbiornika

Stężenia Cd w wodzie zbiornika mieściły się w zakresie 0,01–0,62 µg dm<sup>-3</sup> (Tab. 16). Mediany stężeń Cd były 2–3 razy wyższe w latach 2005–2007 niż w 2008 r. (Tab. 16). Obliczenia statystyczne potwierdziły występowanie wyższych istotnych statystycznie stężeń Cd w latach hydrologicznie przeciętnych i „mokrym” 2005 i 2007 niż w hydrologicznie „suchym” 2008 r., a ponadto w 2005 (wezbranie powodziowe) niż 2006 roku (Tab. 17). Podwyższone stężenia Cd występowały na różnych głębokościach i w różnych miesiącach, corocznie zazwyczaj w okresie wiosennym. Stwierdzano je w epilimnionie podczas masowego rozwoju lub zakwitów glonów (np. I 2007, 11,8–34,2 µg chl *a* dm<sup>-3</sup>), w słupie wody podczas przejścia fali powodziowej (VI 2005), a w hypolimnionie zbiornika zazwyczaj w maju oraz w okresie letnim i jesiennym (np. głębokość 25 m, IX 2007 i X 2008, Ryc. 6). Maksymalne stężenie Cd (0,62 µg dm<sup>-3</sup>) wystąpiło podczas przejścia fali powodziowej w czerwcu 2005 (głębokość 1 m).

Stężenia Pb w wodzie zbiornika mieściły się w zakresie 0,1–6,7 µg dm<sup>-3</sup> (Tab. 16). Były one wyższe w wodzie zbiornika w 2006 r. niż w latach 2005 i 2008 (Tab. 17). Podwyższone stężenia Pb obserwowano na różnych głębokościach w wodzie zbiornika. Corocznie występowały one w wodzie przydennej (VIII–X 2005–2008, Ryc. 6), ale pojawiały się również na głębokości 15 m (2006) zazwyczaj pod koniec letniej stagnacji. Obserwowano je w kolumnie wody zarówno przy długookresowym niskim przepływie Raby (np. VIII i IX 2006, VIII 2007) jak i podczas przejścia przez zbiornik fali powodziowej (VI 2005). W epilimnionie stwierdzono je w okresach występowania masowego rozwoju i zakwitów glonów (np. I 2007, chl *a* 34,1 µg dm<sup>-3</sup>; II i IX 2008 r., chl *a* 16,2 i 18,9 µg dm<sup>-3</sup>). Maksymalne stężenia Pb (4,4–6,8 µg dm<sup>-3</sup>) obserwowano w hypolimnionie zbiornika w latach 2005–2007 i w epilimnionie w 2008 roku (Ryc. 6).

Stężenia Cu w wodzie zbiornika mieściły się w zakresie 0,7–21,8 µg dm<sup>-3</sup> (Tab. 16). Były one podobne w badanych latach. Podwyższone stężenia Cu występowały zazwyczaj w miesiącach wiosennych i letnich. Obserwowano je w słupie wody zarówno w czasie przejścia przez



Tabela 16. Stężenia metali ciężkich (zakres, mediana, w  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) w wodzie Zbiornika Dobczyckiego w latach 2005–2008Table 16. Concentrations of heavy metals (range, median, in  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) in the water of the Dobczycki Reservoir in 2005–2008

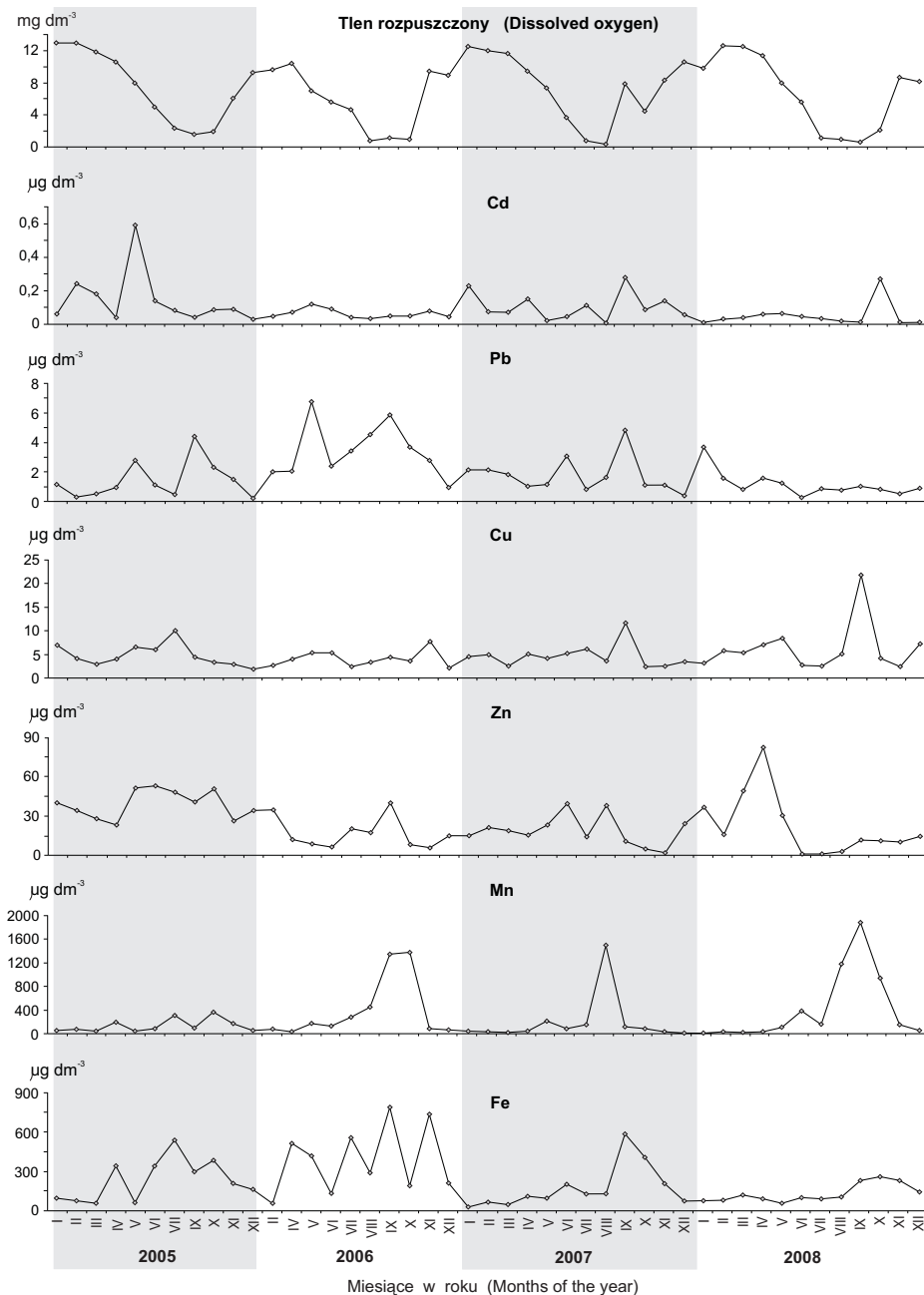
Metal	Lata (Years)			
	2005 N = 33	2006 N = 30	2007 N = 36	2008 N = 36
Cd	0,02–0,62 (0,09)	0,02–0,30 (0,05)	0,01–0,29 (0,09)	0,01–0,27 (0,03)
Pb	0,2–4,4 (1,2)	0,8–6,7 (2,6)	0,2–5,2 (2,0)	0,1–5,0 (1,1)
Cu	1,9–10,0 (4,0)	1,6–13,3 (3,7)	0,7–14,9 (4,4)	1,5–21,8 (4,0)
Zn	11,0–74,6 (37)	1,1–86,2 (12,2)	1,0–61,8 (15,7)	1,0–82,2 (11,1)
Mn	4,3–360 (51)	6–137 (40,4)	2–1500 (30,5)	1–1880 (37)
Fe	20–539 (72)	3–790 (138)	5–588 (74)	14–259 (61)

Tabela 17. Istotność różnic w stężeniach metali ciężkich w wodzie Zbiornika Dobczyckiego między latami 2005–2008 (test Kruskala–Wallisa, wartość „p” dla porównań wielokrotnych). Podano tylko różnice istotne  
Table 17. The significance of differences in the concentration of heavy metals in the water of the Dobczycki Reservoir between the years 2005–2008 (Kruskal–Wallis test, ‘p’ value for multiple comparisons). Only significant differences are given

Metal	Wartość statystyki The value of statistics	Lata Years
Cd	$H_{3;132} = 34,13; p = 0,0000$	2005–2006 2005–2008 2007–2008
Pb	$H_{3;135} = 21,76; p = 0,0001$	2005–2006 2006–2008
Zn	$H_{3;132} = 42,00; p = 0,0000$	2005–2006 2005–2007 2005–2008
Fe	$H_{3;134} = 13,70; p = 0,0033$	2006–2008

p – poziom istotności (p – significance level)

zbiornik fali powodziowej (2005 i 2007) jak i przy długotrwałym niskim przepływie Rabcie (np. V 2006, VI 2007, III i V 2008). W epilimnionie występowały one w okresach zakwitów i masowego rozwoju glonów (np. głębokość 1 m w IV 2005, chl *a* 21,3  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ). Pojawiały się one wiosną i pod koniec lata w wodzie przydennej (Ryc. 6). Maksymalne stężenia Cu corocznie obserwowano w miesiącach wiosennych i letnich w hypolimnionie zbiornika, przy czym w hydrologicznie „suchym” 2008 r. było ono 2-krotnie wyższe (21,8  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) niż w latach 2005–2007 (10–14,9  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ).



Ryc. 6. Zawartość tlenu rozpuszczonego i stężenia metali ciężkich w wodzie przydennej Zbiornika Dobczyckiego w latach 2005–2008

Fig. 6. Dissolved oxygen content and heavy metal concentrations in the near-bottom water of the Dobczycki Reservoir in 2005–2008

Stężenia Zn w wodzie zbiornika mieściły się w zakresie 1,0–86,2  $\mu\text{g dm}^{-3}$  (Tab. 16). Były one wyższe w wodzie zbiornika w 2005 r. niż w latach 2006–2008 (Tab. 17). Podwyższone stężenia Zn obserwowano na różnych głębokościach i w różnych miesiącach przy niskim lub lekko podwyższonym przepływie Raby (np. głębokości 1 i 15 m w III 2005, głębokości 1 i 25 m w II 2006) oraz w hypolimnionie w czasie przejścia przez zbiornik fali powodziowej (VI 2005). Pojawiały się one w kolumnie wody późnym latem i wczesną jesienią (X 2005, IX 2006), a ponadto wraz z Mn na głębokości 25 m latem (np. VIII 2007) (Ryc. 6).

Stężenia Mn w wodzie zbiornika mieściły się w szerokich granicach 1–1880  $\mu\text{g dm}^{-3}$  (Tab. 16) i były podobne w badanych latach. Wykazywały one istotne zróżnicowanie między głębokościami 1 i 25 m (2005–2007) (Tab. 18). Najwyższe stężenia Mn stwierdzano w hypolimnionie w okresie letniej stagnacji (V–X). W wodzie przydennej były wysokie od sierpnia do października 2006 i 2008 oraz w sierpniu 2007 roku (Ryc. 6), kiedy zawartości tlenu rozpuszczonego były  $< 4,5 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$ . Stężenia Mn powyżej 1  $\text{mg dm}^{-3}$  występowały w wodach przydennej (ok. 0,5 m nad dnem) o zawartości tlenu rozpuszczonego  $< 1 \text{ mg dm}^{-3}$  i nasyceniu tlenem  $< 10\%$ . Maksymalne stężenia Mn w wodzie przydennej w badanych latach wynosiły 360 – 1880  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Najwyższe wystąpiły w hydrologicznie „suchym” 2008 r., a najniższe w 2005 r., kiedy w Raby w czerwcu notowano wezbranie powodziowe, a w sierpniu wysokie przepływy (183,6  $\text{m s}^{-1}$ ). Stężenia Mn obserwowane w wodzie zbiornika po wiosennych roztopach były niższe (do 200  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) niż występujące w wodzie przydennej w czasie letniej stagnacji.

Stężenia Fe w wodzie zbiornika mieściły się w zakresie 3–790  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Mediana stężeń Fe, podobnie jak Pb, była ok. 2 razy wyższa w 2006 r. niż w latach 2005, 2007 i 2008 (Tab. 16). Stężenia Fe w wodzie ZD były istotnie wyższe w 2006 niż w 2008 r. (Tab. 17). Podwyższone stężenia Fe występowały w zbiorniku zazwyczaj po okresie podwyższonych przepływów Raby w miesiącach wiosennych i letnich, przy czym wiosną występowały one zazwyczaj w słupie wody, natomiast latem w hypolimnionie zbiornika. Przykładowo w słupie wody obserwowano je w kwietniu 2005 (w marcu przepływ Raby 221  $\text{m s}^{-1}$ ) i 2006 (20 dni wcześniej przepływ 255  $\text{m s}^{-1}$ ), a w hypolimnionie w czerwcu 2005 (głębokości 15 i 25 m, 3 dni wcześniej przepływ Raby 348  $\text{m s}^{-1}$ ) i wrześniu 2007 (powódź). Wysokie stężenia Fe utrzymywały się w hypolimnionie dłuższy czas po przejściu fali wezbraniowej (np. głębokość 25 m w lipcu 2005 r.). Maksymalne stężenie Fe w wodzie przydennej w hydrologicznie „suchym” roku było 2–3 razy niższe niż w latach hydrologicznie przeciętnych i „mokrym” (Tab. 16). Podwyższone stężenia Fe występo-

Tabela 18. Istotność różnic w stężeniach metali ciężkich w wodzie Zbiornika Dobczyckiego między głębokościami: 1, 15 i 25 m w latach 2005–2008 (test Kruskala–Wallisa, wartość „p” dla porównań wielokrotnych). Podano tylko różnice istotne

Table 18. The significance of differences in the concentration of heavy metals in the water of the Dobczycki Reservoir between depths: 1, 15 and 25 m in the years 2005–2008 (Kruskal–Wallis test, ‘p’ value for multiple comparisons). Only significant differences are given

Metal	Wartość statystyki The value of statistics	Lata Years	Głębokości (m) Depths (m)
Mn	$H_{2;33} = 11,43; p = 0,0030$	2005	1 i 25
	$H_{2;30} = 17,79; p = 0,0001$	2006	1 i 25
	$H_{2;36} = 12,85; p = 0,0016$	2007	1 i 25
Fe	$H_{2;30} = 9,72; p = 0,0077$	2006	1 i 25
	$H_{2;36} = 7,18; p = 0,0275$	2007	1 i 25

p – poziom istotności (p – significance level)

wały pod koniec letniej stagnacji (X 2005, IX 2006, IX–X 2008) przy niskiej zawartości tlenu rozpuszczonego (odpowiednio 2,4; 0,8; 0,64 i 2,08). Podobnie jak w przypadku Mn, stwierdzono występowanie wyższych stężeń Fe w wodzie przydennej niż w epilimnionie (2006 i 2007) (Tab. 18).

#### 4.2.3. Parametry kształtujące stężenia metali ciężkich w wodzie zbiornika

Współczynniki korelacji między stężeniami metali ciężkich i wartościami parametrów fizyczno-chemicznych i biologicznych obliczono dla każdego roku z wszystkich głębokości oraz dla danych z poszczególnych głębokości (Tab. 19). Wartości współczynników korelacji obliczone dla danych z całego roku wskazują na występowanie wyższych stężeń Pb (2005) i Mn (2008) w cieplejszych, a Cd (2007) i Zn (2007 i 2008) w chłodniejszych wodach zbiornika. Stężenia Mn (2006–2008), Fe (2005–2008) i Pb (2006) wykazywały ujemną, natomiast Zn (2008) dodatnią korelację z pH wody. Stężenia Mn (2006–2008), Fe (2007 i 2008), Pb (2005 i 2006) w wodzie zbiornika uzależnione były od warunków redoks, na co wskazują ich ujemne korelacje z zawartością tlenu rozpuszczonego i z nasyceniem tlenem (Tab. 19).

W latach o przeciętnym przepływie Raby wyższe stężenia Cd, Pb, Cu i Fe występowały w wodzie zbiornika przy niższych zawartościach anionów (ujemne korelacje między stężeniami Cd, Pb, Cu i Fe a wartościami PEW i zawartością  $\text{SO}_4^{2-}$ , stężeniami Pb, Cu i Fe a zawartością  $\text{Cl}^-$  oraz między stężeniami Cd i Pb a zawartością  $\text{HCO}_3^-$ ). Stężenia Mn (2006 i 2008) i Fe (2007 i 2008) wykazywały dodatnie korelacje z zawartością jonów  $\text{HCO}_3^-$ , stężenia Pb z zawartością  $\text{SO}_4^{2-}$  (2007), a stężenia Zn z wartościami PEW i zawartością  $\text{SO}_4^{2-}$  (2007) (Tab. 19). Stężenia metali ciężkich wykazywały dodatnie korelacje z zawartością związków biogenych, tj. Cd (2005 i 2006), Pb (2008), Cu (2005) i Zn (2007 i 2008) z zawartością azotanów, stężenia Fe (2006) z zawartością ortofosforanów, a stężenia Pb (2006), Mn (2005 i 2006) i Fe (2006 i 2008) z zawartością Pog. Cykl geochemiczny Mn i Fe w wodzie zbiornika był podobny, o czym świadczą dodatnie korelacje między tymi pierwiastkami w latach 2005–2008. Związki Mn odgrywały istotną rolę w migracji Pb (2006). Stwierdzono wzajemne dodatnie korelacje między parami metali Cd–Cu (2005, 2006 i 2008), Cu–Pb (2005, 2007 i 2008), Cu–Zn i Cd–Pb (2008) (Tab. 19).

Wartości współczynników korelacji obliczone dla danych z poszczególnych głębokości wskazują na występowanie wyższych stężeń Pb w cieplejszych wodach epilimnionu (2005 i 2006) i w górnej warstwie hypolimnionu (głębokość 15 m, 2005), natomiast Mn (2005–2008) i Fe (2007 i 2008) w cieplejszych wodach przydennej. Wyższe stężenia Zn występowały natomiast w chłodniejszych wodach epilimnionu i przydennej (2007). Stężenia Pb, Mn i Fe zależały od pH i warunków redoks głównie w hypolimnionie zbiornika (ujemne korelacje). W epilimnionie stwierdzono dodatnie korelacje między stężeniami Cu i pH (2005) oraz ujemne korelacje między stężeniami Fe i pH (2007). Stwierdzono również zależność (dodatnie korelacje) stężeń Zn od pH i zawartości tlenu rozpuszczonego w wodach epilimnionu i przydennej (2008) (Tab. 19).

Ujemne korelacje między zawartościami jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  lub  $\text{HCO}_3^-$  a stężeniami Pb stwierdzono głównie w epilimnionie i na głębokości 15 m, natomiast ze stężeniami Cu i Fe na różnych głębokościach. Dodatnie korelacje między stężeniami Mn i zawartością jonów  $\text{HCO}_3^-$  obserwowano w wodzie epilimnionu i przydennej (2008), między zawartością azotanów i stężeniami Cd w epilimnionie (2005), a Cu w epilimnionie i na głębokości 15 m (2008), natomiast między zawartością Pog i stężeniami Pb, Mn i Fe w wodzie przydennej zbiornika. Dodatnie korelacje między stężeniami Mn i Fe a stężeniami innych metali wykazano w wodach epilimnionu lub przydennej (Tab. 19).

Tabela 19. Zależność między stężeniami metali ciężkich a wartościami parametrów fizyczno-chemicznych i biologicznych w wodzie Zbiornika Dobczyckiego w latach 2005 (N = 33), 2006 (N = 30), 2007 i 2008 (N = 36). Podano tylko wartości współczynników korelacji (r) istotne przy  $p \leq 0,05$ ; ns – nieistotne statystycznie  
 Table 19. The relationship between the concentrations of heavy metals and the values of physicochemical and biological parameters in the water of the Dobczycki Reservoir in 2005 (N = 33), 2006 (N = 30), 2007 and 2008 (N = 36). Only correlation coefficients (r) significant at  $p \leq 0.05$  are given; ns – not statistically significant

Metal	Parametr Parameter	Lata Years	Wszystkie głębokości All depths	Głębokość (m) Depth (m)			
				1	15	25	
Cd	Temperatura Temperature	2007	-0,34	ns	ns	ns	
	Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	2007	0,37	ns	ns	ns	
	PEW*	2006	-0,70	ns	-0,70	ns	
		2007	ns	0,63	ns	ns	
		2008	0,40	ns	0,59	ns	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2006	-0,42	ns	ns	ns	
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2006	-0,48	ns	-0,67	ns	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2005	0,44	0,72	ns	ns	
		2006	0,51	ns	ns	ns	
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2008	-0,60	-0,76	ns	-0,60	
	Chlorofil <i>a</i> Chlorophyll <i>a</i>	2005	ns	0,61	ns	ns	
	Pb	Temperatura Temperature	2005	0,71	0,63	0,85	ns
			2006	ns	0,67	ns	ns
2008			ns	ns	ns	-0,66	
pH		2005	ns	ns	-0,80	ns	
		2006	-0,37	ns	ns	ns	
Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen		2005	-0,49	ns	-0,83	ns	
		2006	-0,69	-0,84	ns	-0,66	
Nasylenie tlenem Oxygen saturation		2006	-0,46	ns	ns	-0,64	
PEW*		2005	-0,50	ns	-0,66	ns	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		2005	-0,70	-0,83	-0,80	ns	
		2006	-0,52	ns	ns	ns	
		2007	0,34	0,76	ns	ns	
Cl <sup>-</sup>		2005	-0,68	-0,75	-0,81	ns	
		2006	-0,53	ns	ns	ns	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		2005	-0,70	-0,79	-0,91	ns	
		2007	ns	ns	ns	ns	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		2006	ns	-0,77	ns	ns	
	2008	0,54	ns	ns	ns		
N-NH <sub>4</sub>	2005	0,32	ns	ns	ns		

Metal	Parametr Parameter	Lata Years	Wszystkie głębokości All depths	Głębokość (m) Depth (m)		
				1	15	25
Cu	Pog P-tot	2006	0,42	ns	ns	0,84
	Chlorofil <i>a</i> Chlorophyll <i>a</i>	2006	ns	0,72	ns	ns
	pH	2005	ns	0,63	ns	ns
	Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	2008	ns	0,79	ns	ns
	PEW*	2005	-0,65	-0,60	-0,82	ns
		2006	-0,57	-0,67	ns	-0,84
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2005	-0,40	ns	-0,65	-0,68
	Cl <sup>-</sup>	2005	-0,35	ns	-0,65	-0,62
		2006	ns	-0,68	ns	ns
		2008	ns	ns	-0,63	ns
Zn	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2005	0,54	ns	ns	ns
		2008	ns	0,59	0,68	ns
	Temperatura Temperature	2007	-0,45	-0,65	ns	-0,69
		2008	-0,59	ns	ns	ns
	pH	2008	0,46	0,81	ns	0,81
	Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	2008	0,57	0,71	ns	0,69
	Nasycenie tlenem Oxygen saturation	2008	0,34	0,81	ns	0,69
	PEW*	2007	0,42	ns	ns	ns
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2007	0,46	ns	ns	ns
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2007	0,44	0,62	ns	ns
	2008	0,39	0,58	ns	0,59	
Mn	N-NH <sub>4</sub>	2008	-0,42	ns	ns	ns
	Temperatura Temperature	2005	ns	ns	ns	0,63
		2006	ns	ns	ns	0,81
		2007	ns	ns	ns	0,72
		2008	0,42	ns	0,90	0,90
	pH	2006	-0,69	ns	ns	-0,67
		2007	-0,57	ns	ns	-0,77
		2008	-0,70	ns	-0,84	-0,77
	Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	2006	-0,51	ns	ns	-0,92
		2007	ns	ns	ns	-0,81
	2008	-0,72	ns	-0,82	-0,91	
Nasycenie tlenem Oxygen saturation	2006	-0,70	ns	ns	-0,92	
	2007	-0,53	ns	ns	-0,78	
	2008	-0,66	ns	-0,77	-0,87	
PEW*	2008	0,38	ns	ns	0,63	

Tabela 19 c.d.

Metal	Parametr Parameter	Lata Years	Wszystkie głębokości All depths	Głębokość (m) Depth (m)			
				1	15	25	
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2006	0,41	ns	ns	ns	
		2008	0,65	0,61	ns	0,73	
	Cl <sup>-</sup>	2006	ns	ns	ns	-0,70	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2006	ns	ns	ns	-0,72	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2006	ns	ns	ns	-0,64	
		2008	-0,39	ns	ns	-0,85	
	N-NH <sub>4</sub>	2005	ns	ns	ns	0,71	
		2006	ns	ns	-0,64	ns	
		2007	0,37	ns	ns	0,72	
		2008	0,51	ns	0,74	0,78	
	Pog P-tot	2005	0,40	ns	ns	0,62	
		2006	0,60	ns	ns	0,77	
		2008	ns	-0,62	ns	ns	
	Fe	Temperatura Temperature	2007	ns	ns	ns	0,87
			2008	ns	ns	0,65	0,60
pH		2005	-0,34	ns	ns	ns	
		2006	-0,39	ns	ns	ns	
		2007	-0,59	-0,86	ns	-0,70	
		2008	-0,36	ns	ns	ns	
Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen		2007	-0,41	ns	ns	-0,68	
Nasylenie tlenem Oxygen saturation		2007	-0,56	ns	ns	-0,67	
		2008	-0,45	ns	ns	ns	
PEW*		2006	-0,37	ns	ns	ns	
		2007	-0,48	ns	-0,73	-0,58	
		2008	ns	ns	-0,63	ns	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		2006	-0,49	ns	ns	ns	
		2007	-0,65	-0,66	-0,67	-0,74	
		2008	-0,42	-0,79	ns	ns	
Cl <sup>-</sup>	2006	-0,37	ns	ns	ns		
	2007	-0,67	-0,75	-0,77	-0,71		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2007	0,34	ns	ns	ns		
	2008	0,38	ns	ns	ns		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2007	-0,39	ns	-0,78	ns		
	2008	ns	ns	ns	-0,80		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2006	0,52	ns	ns	ns		
Pog P-tot	2005	ns	ns	ns	0,69		
	2006	0,53	ns	ns	ns		
	2008	ns	ns	ns	0,62		

Tabela 19 c.d.

Interakcje między metalami Interactions between metals	Lata Years	Wszystkie głębokości All depths	Głębokość (m) Depth (m)		
			1	15	25
Cd–Cu	2005	0,36	0,74	ns	ns
	2006	0,52	ns	ns	0,83
	2008	0,39	0,60	ns	ns
Cd–Pb	2007	ns	0,58	ns	ns
	2008	0,35	0,66	ns	ns
Pb–Cu	2005	0,35	ns	ns	ns
	2007	0,46	ns	ns	ns
	2008	0,49	ns	ns	ns
Pb–Zn	2008	ns	ns	ns	0,67
Cu–Zn	2007	ns	ns	ns	–0,74
	2008	0,47	ns	ns	ns
Mn–Cd	2005	ns	0,65	ns	ns
Mn–Pb	2006	0,39	ns	ns	0,79
Mn–Zn	2007	ns	0,65	ns	ns
	2008	ns	ns	–0,73	–0,74
Mn–Fe	2005	0,64	0,71	ns	0,81
	2006	0,67	0,77	ns	ns
	2007	0,42	ns	ns	ns
	2008	0,61	ns	ns	ns
Fe–Zn	2008	ns	0,72	ns	ns

\*PEW – przewodność elektrolityczna właściwa (\*PEW – conductivity)

#### 4.2.4. Wpływ powodzi na stężenia metali ciężkich w wodzie zbiornika

Jak już wspomniano, wezbranie powodziowe wystąpiło we wrześniu 2007 r. Trzy dni po przejściu fali kulminacyjnej stężenia Cu, Pb i Mn w wodzie zbiornika były podobne, Cd

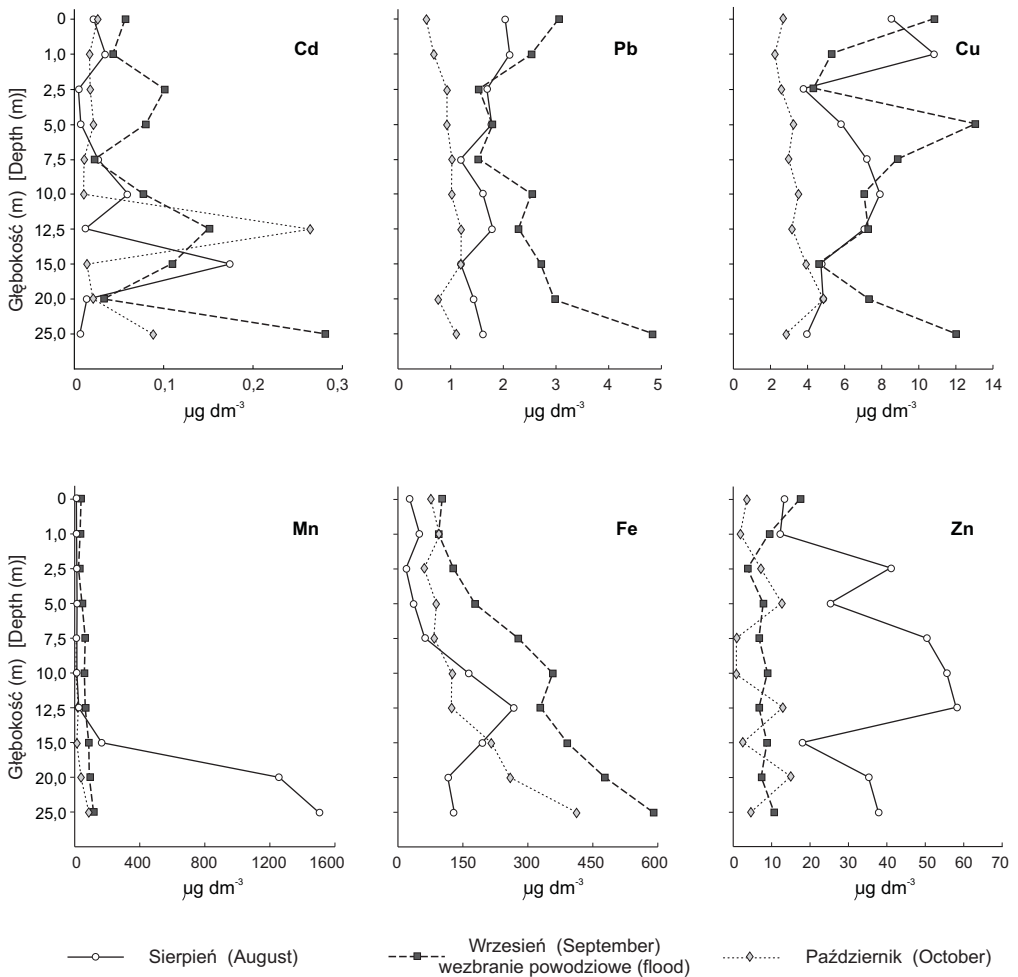
Tabela 20. Istotność różnic w stężeniach metali ciężkich w wodzie Zbiornika Dobczyckiego między sierpniem, wrześniem (powódź) i październikiem 2007 r. (test Kruskala–Wallisa, wartość „p” dla porównań wielokrotnych). Podano tylko różnice istotne

Table 20. The significance of differences in the concentration of heavy metals in the water of the Dobczycki Reservoir between August, September (flooding), and October 2007 (Kruskal–Wallis test, ‘p’ value for multiple comparisons). Only significant differences are given

Parametr Parameter	Wartość statystyki The value of statistics	Miesiące Months
Cd	$H_{2;30} = 9,07; p = 0,0107$	VIII i IX IX i X
Pb	$H_{2;30} = 21,66; p = 0,0000$	VIII i X IX i X
Cu	$H_{2;30} = 17,49; p = 0,0002$	VIII i X IX i X
Zn	$H_{2;30} = 17,95; p = 0,0001$	VIII i IX VIII i X
Mn	$H_{2;30} = 7,11; p = 0,0286$	IX i X
Fe	$H_{2;30} = 8,58; p = 0,0137$	VIII i IX

p – poziom istotności (p – significance level)





Ryc. 7. Stężenia metali ciężkich w słupie wody Zbiornika Dobczyckiego w sierpniu, wrześniu i październiku 2007 r.

Fig. 7. Concentrations of heavy metals in the water column of the Dobczycki Reservoir in August, September and October 2007

i Fe istotnie wyższe, a Zn istotnie niższe niż w sierpniu (Ryc. 7, Tab. 20). Stężenie Cd, Pb, Cu i Fe charakteryzowało większe, a stężenia Zn i Mn mniejsze zróżnicowanie w słupie wody niż w sierpniu i październiku (Ryc. 7). Podwyższone stężenia Cd, Pb, Cu i Fe obserwowano wówczas w wodzie przydennej, Pb, Cu i Zn w wodzie przypowierzchniowej, a ponadto pojawiały się na różnych głębokościach w słupie wody. Obserwowano znaczące zmiany rozmieszczenia stężeń Mn i Fe w słupie wody w sierpniu i wrześniu. W sierpniu stężenia Mn były zdecydowanie niższe w epi- i metalimnionie ( $1,5\text{--}24,6 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) niż w hypolimnionie ( $161\text{--}1500 \mu\text{g dm}^{-3}$ ). We wrześniu nastąpił wzrost stężeń Mn w epi- i metalimnionie ( $24\text{--}64 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) i drastyczne ich obniżenie w hypolimnionie ( $85\text{--}116 \mu\text{g dm}^{-3}$ ). Maksymalne stężenia Fe w sierpniu występowa-

ły na głębokości 12,5 m, a we wrześniu i październiku zwiększały się one wraz z głębokością zbiornika osiągając maksymalne wartości na głębokości 25 m.

Miesiąc po wezbraniu powodziowym obserwowano istotne obniżenie stężeń Cd, Pb, Cu i Mn w wodzie zbiornika (Tab. 20). W październiku stężenia metali ciężkich (z wyjątkiem stężeń Fe i Cd na głębokości 12,5 m) charakteryzowały się mniejszym zróżnicowaniem w słupie wody niż w sierpniu i wrześniu. Obserwowano wówczas wzrost stężeń Mn i Fe w kierunku od powierzchni do dna (Ryc. 7).

### 4.3. Metale ciężkie w wodach zbiorników karpackich: Dobczyckiego, Czorsztyńskiego i Rożnowskiego – badania porównawcze

#### 4.3.1. Parametry środowiskowe wód zbiorników

Wody Zbiornika Czorsztyńskiego i Rożnowskiego miały, podobnie jak Zbiornika Dobczyckiego, w większości przypadków odczyn słabo alkaliczny, a w nielicznych przypadkach alkaliczny (ZD pH 7,5–9,2; ZC pH 7,9–8,8; ZR pH 8,2–9,1), wśród anionów dominowały wodorowęglany (Tab. 21, Ryc. 8). Wody zbiorników miały podobne warunki termiczne, nasycenie wód tlenem i wartości BZT<sub>5</sub>, zawartości N–NH<sub>4</sub> i ortofosforanów, natomiast wykazywały różnice pH, wskaźników zasolenia (PEW, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), zawartości związków biogenych (azotanów, Pog) i tlenu rozpuszczonego (Tab. 21 i 22). Wody ZD były słabiej natlenione niż ZR (Tab. 22). Wody ZR miały wyższe pH oraz zawartości wodorowęglanów i siarczanów niż ZC i ZD. Wody ZD wykazywały wyższe wartości PEW, zawartości siarczanów i chlorków niż ZC. Wyższą zawartość azotanów stwierdzono w wodach ZD i ZR niż ZC, a zawartość Pog w wodach ZR niż ZD (Tab. 22).

Zmiany temperatury wody zbiorników w badanych miesiącach były typowe dla naszego klimatu, tj. najwyższe we wrześniu, a najniższe w listopadzie (Ryc. 8). Wody zbiorników wykazywały stratyfikację: temperatury, pH, zawartości tlenu rozpuszczonego i nasycenia wód tlenem w maju (słabsza) i we wrześniu (silniejsza). Obniżenie ich wartości obserwowano w ZD i ZR od powierzchni do dna, natomiast w ZC były najniższe (z wyjątkiem temperatury) między głębokościami 15–20 m, a następnie wzrastały w kierunku dna. Wzrost warunków redukcyjnych i obniżenie pH we wrześniu było większe w wodach przydennych eutroficznego ZD niż ZR i ZC. W wodach przydennych ZD, ZR i ZC zawartości tlenu rozpuszczonego wynosiły wówczas odpowiednio: 1,6; 6,2 i 8,6 mg dm<sup>-3</sup>, nasycenie tlenem: 16,6; 68,2 i 95,6% i pH 7,5; 8,4 i 8,8, a na głębokości 15 m w ZC: 5,1 mg O<sub>2</sub> dm<sup>-3</sup>, nasycenie tlenem 54%, pH 7,9.

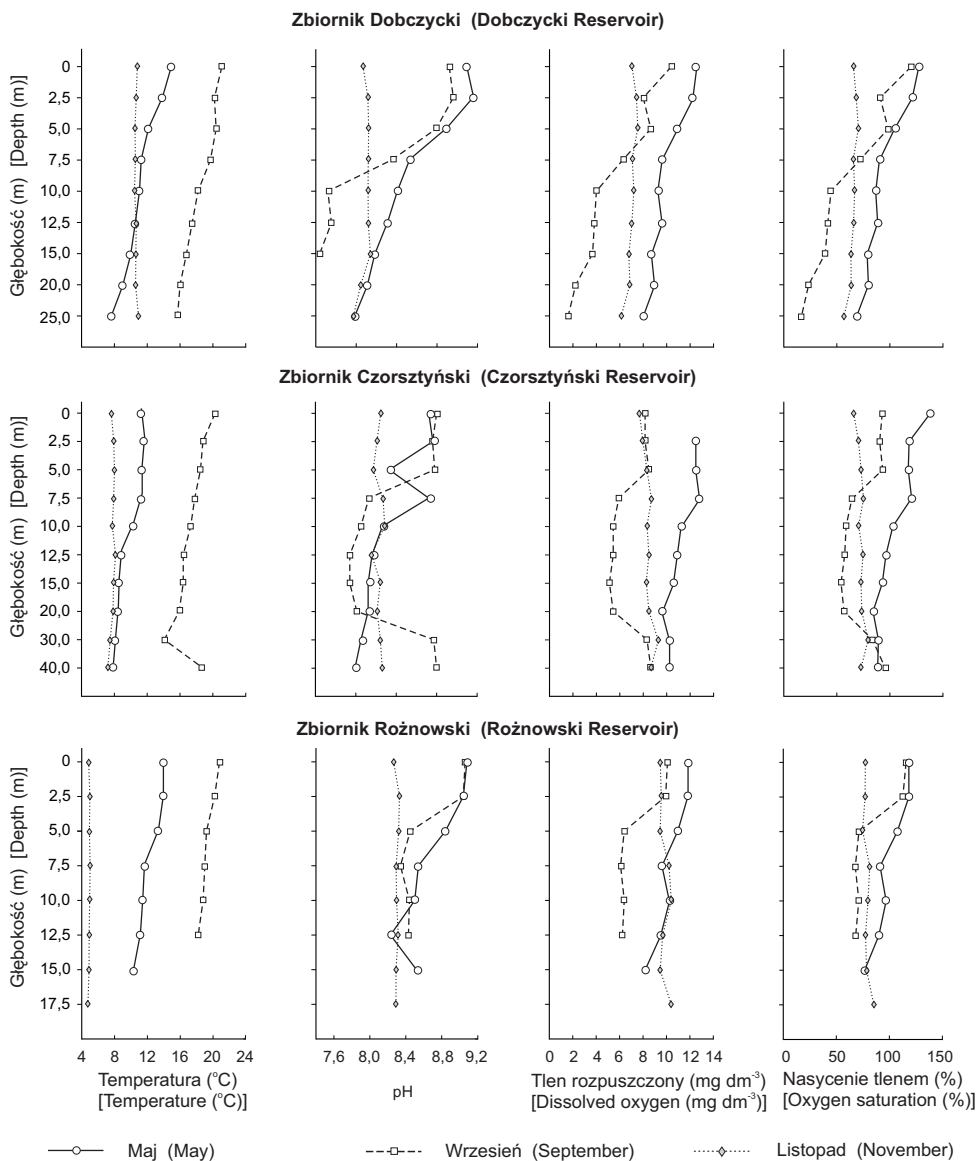
#### 4.3.2. Metale ciężkie w wodach zbiorników

Stężenia metali ciężkich w wodach zbiorników mieściły się w zakresach (μg dm<sup>-3</sup>): Cd 0,01–0,59; Pb 0,1–4,4; Cu 0,5–10,6; Zn 6,2–48,7; Mn 3,3–230,1 i Fe 3,1–320,0 (Tab. 21, Ryc. 9). Stężenia Cd, Pb, Zn i Fe były podobne, natomiast Cu i Mn zróżnicowane między badanymi zbiornikami (Tab. 22). Stężenia Cu były wyższe istotnie statystycznie w wodach ZD i ZR niż ZC, a stężenia Mn wyższe w wodzie ZR niż ZD i ZC. Stężenia Cd, Pb, Cu i Zn nie wykazywały jednolitych zmian w słupie wody badanych trzech zbiorników, natomiast stężenia Mn i Fe były niższe w ich epi- i metalimnionie niż w hypolimnionie (Ryc. 9). Wzrost stężeń Mn i Fe w wodzie przydennej ZD obserwowano we wrześniu i listopadzie, a ZR w maju i wrześniu. Stężenia Mn i Fe w słupie wody ZC charakteryzowało większe zróżnicowanie,

Tabela 21. Wartości parametrów fizyczno-chemicznych i stężeń metali ciężkich (zakres, mediana) w wodach zbiorników: Dobczyckiego (N = 27), Czorsztyńskiego (N = 30) i Rożnowskiego (N = 21) w 2005 r.  
 Table 21. The values of physicochemical parameters and heavy metal concentrations (range, median) in the waters of the reservoirs: Dobczycki, Czorsztyński and Rożnowski in 2005

Parametr Parameter	Jednostka Unit	Zbiornik (Reservoir)		
		Dobczycki	Czorsztyński	Rożnowski
Temperatura Temperature	°C	7,6–21,1 (11,1)	7,2–20,3 (9,6)	4,7–20,8 (11,4)
pH		7,5–9,2	7,9–8,8	8,2–9,1
Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	mg dm <sup>-3</sup>	1,6–12,5 (7,4)	5,1–14,7 (8,5)	6,1–11,8 (9,6)
Nasylenie tlenem Oxygen saturation	%	17–128 (69,4)	54–138 (81,8)	67–118 (81,2)
PEW*	µS cm <sup>-1</sup>	257–320 (272,5)	235–300 (243,0)	234–375 (332)
Cl <sup>-</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	6,3–10,1 (8,7)	4,8–9,4 (5,7)	5,4–9,3 (6,4)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	19,4–24,7 (22,5)	14,4–18,2 (16,1)	23,6–29,9 (25,0)
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	94,3–139,9 (120)	106,1–130,7 (116,8)	109,0–173,8 (157,9)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	3,2–8,0 (4,3)	1,8–4,3 (2,6)	2,7–4,8 (3,9)
N–NH <sub>4</sub>	mg dm <sup>-3</sup>	0,23–0,38 (0,26)	0,2–0,6 (0,25)	0,15–0,46 (0,25)
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	0,001–0,018 (0,006)	0,0001–0,027 (0,006)	0,004–0,02 (0,011)
Pog P–tot	mg dm <sup>-3</sup>	0,001–0,042 (0,025)	nd–0,16 (0,023)	0,016–0,052 (0,032)
BZT <sub>5</sub> BOD <sub>5</sub>	mg dm <sup>-3</sup>	0,2–4,7 (1,5)	0,16–6,1 (1,4)	0,3–3,8 (1,4)
Cd	µg dm <sup>-3</sup>	0,03–0,59 (0,06)	0,024–0,20 (0,05)	0,01–0,24 (0,06)
Pb	µg dm <sup>-3</sup>	0,1–4,4 (1,2)	0,2–3,0 (1,1)	0,1–2,7 (1,3)
Cu	µg dm <sup>-3</sup>	2,4–8,4 (3,4)	0,5–7,9 (2,9)	1,3–10,6 (4,4)
Zn	µg dm <sup>-3</sup>	7,7–48,7 (22,4)	7,0–40,0 (19,8)	6,2–47,4 (27,0)
Mn	µg dm <sup>-3</sup>	4,3–230,1 (17,9)	3,3–142,0 (16,0)	8,3–173,6 (27,0)
Fe	µg dm <sup>-3</sup>	8,6–320,0 (64,0)	3,1–185 (61,5)	20,0–247,4 (59,6)

PEW\* – przewodność elektrolityczna właściwa (PEW\* – conductivity)



Ryc. 8. Temperatura, pH, zawartość tlenu rozpuszczonego i nasycenie tlenem w słupie wody karpackich zbiorników w maju, wrześniu i listopadzie 2005 r.

Fig. 8. Temperature, pH, dissolved oxygen content and oxygen saturation in the water column of the Carpathian reservoirs in May, September and November 2005

a ich wzrost w hypolimnionie we wrześniu nie był tak znaczący jak w ZD i ZR. Maksymalne stężenia Mn wystąpiły w wodzie przydennej ZD i ZC w listopadzie, a ZR w maju, natomiast Fe we wrześniu w wodzie przydennej ZD i ZR i na głębokości 15 m w ZC.

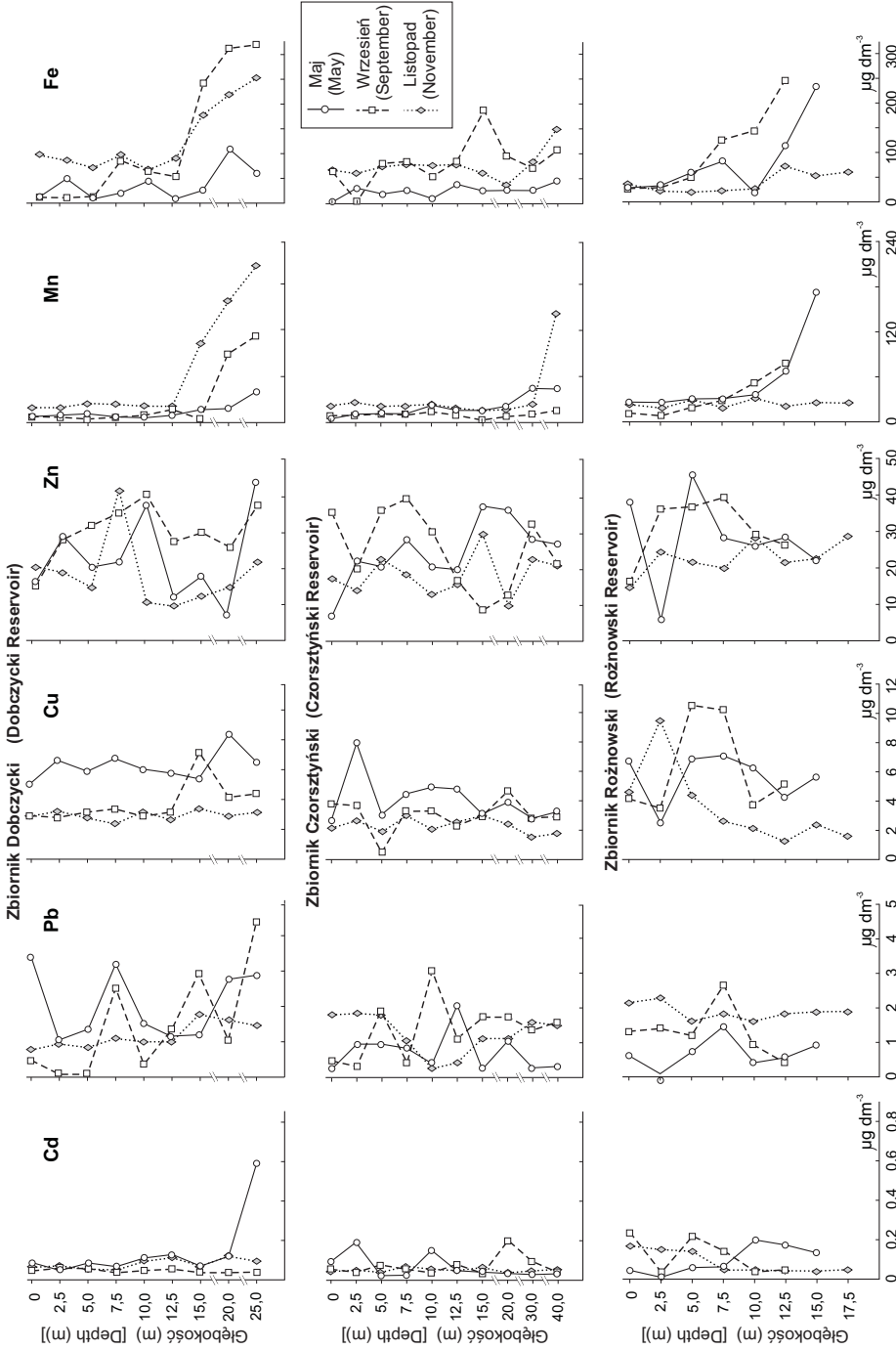
Tabela 22. Istotność różnic w wartościach parametrów fizyczno–chemicznych i stężeniach metali ciężkich w wodach między zbiornikami: Dobczyckim (ZD), Czorsztyńskim (ZC) i Rożnowskim (ZR) w 2005 r. (test Kruskala–Wallisa, wartość ,p' dla porównań wielokrotnych). Podano tylko różnice istotne  
 Table 22. The significance of differences in the values of the physicochemical parameters and heavy metal concentrations in the water among the reservoirs: Dobczycki (ZD), Czorsztyński (ZC) and Rożnowski (ZR) in 2005 (Kruskal–Wallis test, 'p' value for multiple comparisons). Only significant differences are given

Parametr Parameter	Wartość statystyki The value of statistics	Zbiorniki Reservoirs
Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	$H_{2,77} = 7,77; p = 0,0206$	ZD i ZR
pH	$H_{2,77} = 11,16; p = 0,0038$	ZD i ZR ZC i ZR
PEW*	$H_{2,77} = 30,16; p = 0,0000$	ZD i ZC ZD i ZR ZC i ZR
Cl <sup>-</sup>	$H_{2,77} = 16,79; p = 0,0002$	ZD i ZC
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$H_{2,77} = 35,38; p = 0,0000$	ZD i ZR ZC i ZR
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$H_{2,77} = 65,86; p = 0,0000$	ZD i ZC ZD i ZR ZC i ZR
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$H_{2,77} = 29,30; p = 0,0000$	ZD i ZC ZR i ZC
Pog P–tot	$H_{2,77} = 7,69; p = 0,0214$	ZD i ZR
Cu	$H_{2,77} = 9,73; p = 0,0077$	ZD i ZC ZR i ZC
Mn	$H_{2,77} = 12,31; p = 0,0021$	ZD i ZR ZC i ZR

PEW\* – przewodność elektrolityczna właściwa (PEW\* – conductivity)

p – poziom istotności (p – significance level)

Warunki redoks kształtowały stężenia Fe w wodzie trzech karpackich zbiorników (ujemne korelacje z zawartością tlenu rozpuszczonego w ZD, ZC i ZR oraz nasyceniem wód tlenem w ZD i ZC), stężenia Mn (ujemne korelacje z zawartością tlenu rozpuszczonego i nasyceniem wód tlenem) i Zn (ujemne korelacje z nasyceniem tlenem) w ZD oraz stężenia Pb w ZC (ujemne korelacje z nasyceniem tlenem) (Tab. 23). Stężenia Mn i Fe miały istotny związek z pH (ujemne korelacje) w wodzie ZD, a stężenia Fe ze stężeniem Pb w wodzie ZR (dodatnia korelacja). Stężenia metali ciężkich w wodach zbiorników wykazywały dodatnie korelacje z zawartościami biogenów (Cd, Pb i Cu w ZD i Cu w ZC z zawartością azotanów, a Zn, Mn i Fe w ZD oraz Mn w ZC z zawartością Pog) (Tab. 23). Dodatkowo korelacje z wartościami PEW i zawartością siarczanów wykazywały stężenia Pb w ZR i Mn w ZC, z zawartością chlorków stężenia Cd w ZD, Mn w ZD i ZC, a wodorowęglanów – stężenia Cd w ZD i Pb w ZR. Stwierdzono dodatnią korelację między stężeniami Cu i wartościami BZT<sub>5</sub> w wodzie ZC. Mangan i żelazo charakteryzował podobny cykl geochemiczny w ZD i ZR, o czym świadczą ich wzajemne korelacje. Stwierdzono ponadto dodatnie korelacje między stężeniami Fe i Pb w wodzie ZC oraz między parami metali: Cd–Cu i Cu–Zn w wodzie ZR.



Ryc. 9. Stężenia metali ciężkich w słupie wody zbiorników karpacczych w maju, wrześniu i listopadzie 2005 r.

Fig. 9. Concentrations of heavy metals in the water column of the Carpathian reservoirs in May, September and November 2005

Tabela 23. Zależność między stężeniami metali ciężkich a wartościami parametrów fizyczno-chemicznych w wodach zbiorników: Dobczyckiego (N = 15), Czorsztyńskiego (N = 17) i Rożnowskiego (N = 12) w 2005 r. Podano tylko współczynniki korelacji (r) istotne przy  $p \leq 0,05$ ; ns – nieistotne statystycznie

Table 23. The relationship between the concentrations of heavy metals and the values of physicochemical parameters in the waters of the reservoirs: Dobczycki (N = 15), Czorsztyński (N = 17) and Rożnowski (N = 12) in 2005. Only correlation coefficients (r) significant at  $p \leq 0.05$  are given; ns – statistically not significant

Metal	Parametr Parameter	Zbiornik (Reservoir)		
		Dobczycki	Czorsztyński	Rożnowski
Cd	Temperatura Temperature	-0,70	ns	ns
	Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	0,46	ns	ns
	Cl <sup>-</sup>	0,59	ns	ns
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,73	ns	ns
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,41	ns	ns
	N-NH <sub>4</sub>	-0,39	ns	ns
Pb	pH	ns	ns	-0,48
	Nasylenie tlenem Oxygen saturation	ns	-0,35	ns
	PEW*	-0,42	ns	0,69
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ns	ns	0,64
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ns	ns	0,62
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,52	ns	ns
	N-NH <sub>4</sub>	ns	ns	-0,73
Cu	Temperatura Temperature	ns	0,43	ns
	PEW*	-0,68	-0,63	ns
	Cl <sup>-</sup>	ns	-0,44	ns
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,61	-0,39	ns
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,77	0,37	ns
	BZT <sub>5</sub> BOD <sub>5</sub>	ns	0,49	ns
	Pog P-tot	-0,48	ns	ns
Zn	Nasylenie tlenem Oxygen saturation	-0,48	ns	ns
	Pog P-tot	0,39	ns	ns
Mn	Temperatura Temperature	-0,54	-0,82	ns
	pH	-0,54	ns	ns
	Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	-0,43	ns	ns

Metal	Parametr Parameter	Zbiornik (Reservoir)			
		Dobczycki	Czorsztyński	Rożnowski	
Fe	Nasylenie tlenem Oxygen saturation	-0,56	ns	ns	
	PEW*	ns	0,36	ns	
	Cl <sup>-</sup>	0,48	0,66	ns	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ns	0,62	ns	
	Pog P-tot	0,45	0,62	ns	
	pH	-0,76	ns	ns	
	Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen	-0,79	-0,58	-0,51	
	Nasylenie tlenem Oxygen saturation	-0,82	-0,61	ns	
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ns	-0,62	ns	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ns	-0,46	ns	
	Pog P-tot	0,63	ns	ns	
	Interakcje między metalami Interactions between metals				
		Cd-Cu	ns	ns	0,55
	Cu-Zn	ns	ns	0,55	
	Mn-Fe	0,62	ns	0,53	
	Fe-Pb	ns	0,44	ns	

PEW\* – przewodność elektrolityczna właściwa (PEW\* – conductivity)

#### 4.4. Parametry kształtujące stężenia metali ciężkich w osadach w środkowej części zbiorników karpackich: Dobczyckiego, Czorsztyńskiego i Rożnowskiego – badania porównawcze

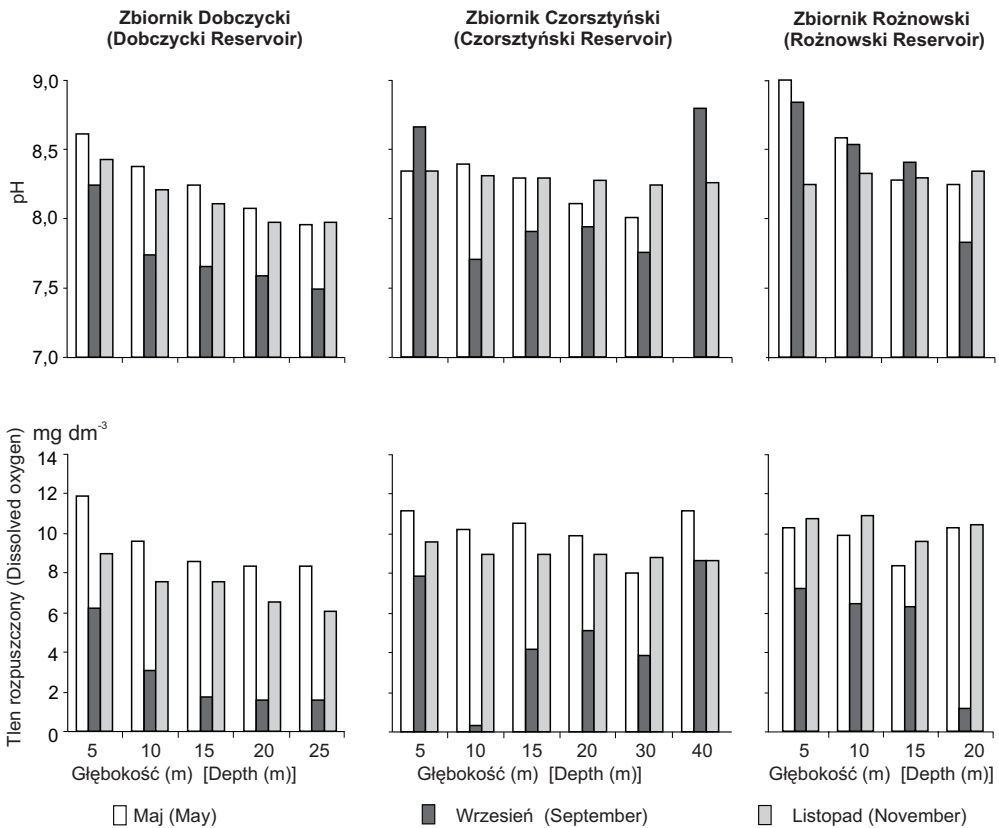
##### 4.4.1. Odczyn i natlenienie wód przydennych

Odczyn wód przydennych (warstwa 0–10 cm) w środkowej części, wzdłuż długiej osi ZD, ZC i ZR w maju, wrześniu i listopadzie był słabo alkaliczny i alkaliczny (pH 7,6–9,0), a zawartości tlenu rozpuszczonego mieściły się w szerokim zakresie (0,3–11,8 mg O<sub>2</sub> dm<sup>-3</sup>) (Ryc. 10). Parametry te charakteryzowała większa regularność zmian wzdłuż długiej osi w ZD i ZR niż w ZC (Ryc. 10). Odczyn wód przydennych obniżał się od cofki w kierunku zapory w ZR (z wyjątkiem listopada) i ZD, natomiast był podobny wzdłuż długiej osi ZC (z wyjątkiem wyższego na głębokości 5 i 40 m we wrześniu). Zawartości tlenu rozpuszczonego w wodach przydennych zbiorników we wrześniu były niższe niż w maju i listopadzie (Ryc. 10). Wynosiły one < 4 mg dm<sup>-3</sup> od głębokości 10 m w ZD i na głębokości 20 m w ZR oraz < 5 mg dm<sup>-3</sup> na głębokościach 10–30 m w ZC (Ryc. 10).

##### 4.4.2. Uziarnienie i chemizm osadów

Jak już wspomniano, w niniejszej pracy szczegółowo zostały omówione zawartości frakcji piaszczystej (1,0–0,05 mm), pylastej (0,05–0,002 mm) i ilastej (< 0,002 mm), a ponadto frakcji pyłu drob-

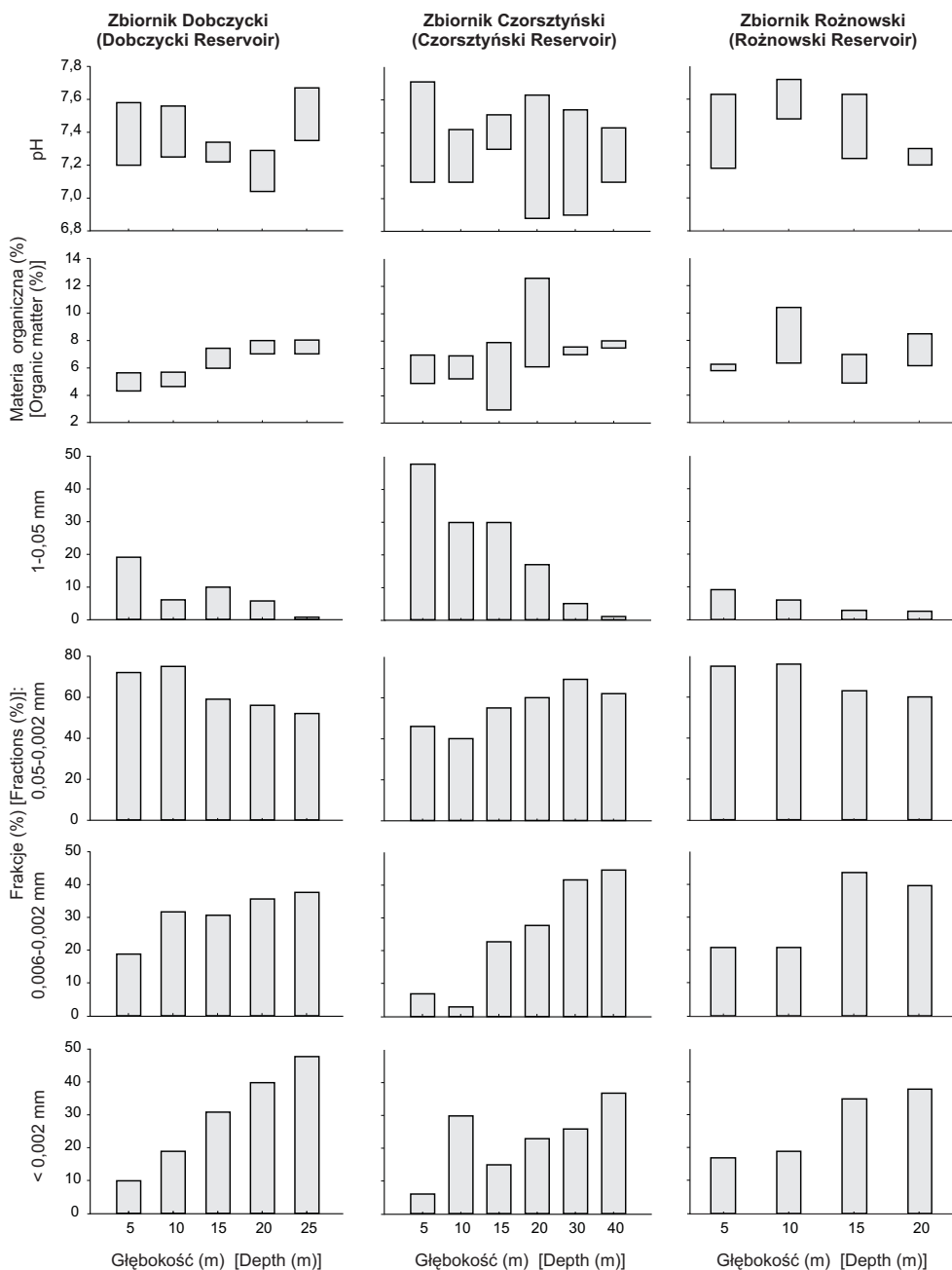




Ryc. 10. Zawartości tlenu rozpuszczonego i pH w wodach przydennych w środkowej części zbiorników karpackich w maju, wrześniu i listopadzie 2005 r.

Fig. 10. Dissolved oxygen content and pH in the near-bottom waters in the central part of the Carpathian reservoirs in May, September and November 2005

nego i bardzo drobnego (0,006–0,002 mm) mającej istotne znaczenie w akumulacji metali ciężkich. Osady w środkowej części karpackich zbiorników charakteryzowało podobne uziarnienie (z wyjątkiem istotnie wyższej zawartości frakcji piaszczystej, a niższej frakcji pylastej w osadzie ZC niż ZR, Tab. 24 i 25). Dominowała w nich frakcja pylasta, natomiast frakcje ilasta i piaszczysta występowały w mniejszych ilościach (Tab. 24, Ryc. 11). Uziarnienie osadów wykazywało segregację wzdłuż długiej osi badanych zbiorników. Wraz ze zbliżaniem się do zapory i wzrostem głębokości zbiornika następowało zwiększanie zawartości frakcji pyłu drobnego i bardzo drobnego i ilastej w ZD i ZR oraz frakcji pylastej, pyłu drobnego i bardzo drobnego oraz ilastej w ZC, natomiast zmniejszanie zawartości frakcji grubszych (pylastej i piaszczystej w ZD i ZR oraz piaszczystej w ZC) (Tab. 26, Ryc. 11). Zawartości frakcji 0,006–0,002 i < 0,002 mm wykazywały wzajemną dodatnią korelację w osadach ZD i ZR. Znaczące ich zawartości występowały w środkowej i dolnej części zbiorników (> 40% od głębokość 15 m w ZC, > 75% od głębokości 15 m w ZR, > 50% od głębokości 10 m w ZD), stanowiąc potencjalną strefę akumulacji metali ciężkich. Większe ilości frakcji piaszczystej występowały jedynie w górnej części zbiorników (max. 48% na głębokości 5 m w ZC).



Ryc. 11. Zakres wartości wybranych parametrów chemizmu osadów (maj, wrzesień, listopad 2005) oraz jego uziarnienie (maj 2005) osadów w warstwie 0–5 cm w środkowej części zbiorników karpackich

Fig.11. Range of values of choosen chemistry parameters (May, September and November 2005) and grain size (May 2005) of the sediments in 0–5 cm layer in the central part of the Carpathian reservoirs

Tabela 24. Wartości parametrów środowiskowych i stężeń metali ciężkich w osadach w środkowej części zbiorników: Dobczyckiego (N = 15), Czorsztyńskiego (N = 17) i Rożnowskiego (N = 12) w 2005 r.

Table 24. The values of environmental parameters and concentrations of heavy metals in the sediments in the central part of the reservoirs: Dobczycki (N = 15), Czorsztyński (N = 17) and Rożnowski (N = 12) in 2005

Parametr Parameter	Jednostka Unit	Zbiornik (Reservoir)		
		Dobczycki	Czorsztyński	Rożnowski
pH		7,0–7,7	6,9–7,7	7,2–7,7
Materia organiczna Organic matter	%	4,3–8,0	3,0–12,6	4,9–10,4
Fracje ziarnowe (mm): Grain fractions (mm):				
1,0–0,05	%	1–18	1–48	2–8
0,05–0,002	%	56–75	40–69	60–75
0,006–0,002	%	19–38	3–45	21–44
<0,002	%	10–48	6–38	17–40
Cd	µg g <sup>-1</sup>	0,9–1,9	0,7–2,0	1,4–2,2
Pb	µg g <sup>-1</sup>	16,4–29,6	12,0–23,2	16,9–26,3
Cu	µg g <sup>-1</sup>	26,6–44,2	14,8–34,1	27,5–38,4
Zn	µg g <sup>-1</sup>	89,3–215,2	84,7–167,4	78,5–189,0
Mn	µg g <sup>-1</sup>	609–3109	336–2105	619–1381
Fe	mg g <sup>-1</sup>	12,2–43,6	14,1–39,3	20,6–38,1

Tabela 25. Istotność różnic w stężeniach metali ciężkich i zawartości frakcji ziarnowych w osadach między zbiornikami: Dobczyckim (ZD), Czorsztyńskim (ZC) i Rożnowskim (ZR) w 2005 r. (test Kruskala–Wallisa, wartość ,p' dla porównań wielokrotnych). Podano tylko różnice istotne

Table 25. The significance of differences in the concentrations of heavy metals and the content of the grain fractions in the sediments between the reservoirs: Dobczycki (ZD), Czorsztyński (ZC) and Rożnowski (ZR) in 2005 (Kruskal–Wallis test, 'p' value for multiple comparisons). Only significant differences are given

Parametr Parameter	Wartość statystyki The value of statistics	Zbiorniki Reservoirs
Fracje ziarnowe (mm): Grain fractions (mm):		
1,0–0,05	$H_{2;44} = 10,52; p = 0,0052$	ZC i ZR
0,05–0,002	$H_{2;44} = 12,88; p = 0,0016$	ZC i ZR
Cd	$H_{2;44} = 9,38; p = 0,0092$	ZD i ZR ZC i ZR
Cu	$H_{2;44} = 12,06; p = 0,0024$	ZD i ZC
Zn	$H_{2;44} = 7,16; p = 0,0279$	ZD i ZR

p – poziom istotności (p – significance level)

Osady zbiorników miały obojętne i słabo alkaliczne pH (Tab. 24) zmieniające się nieregularnie wzdłuż długiej osi zbiorników w badanych terminach, ale generalnie obniżające się od głębokości 10 do 20 m w ZD i ZR (Ryc. 11). Najniższe pH osadów zbiorników obserwowano we wrześniu na

Tabela 26. Zależność między wartościami parametrów środowiskowych a głębokością i uziarnieniem osadów zbiorników: Dobczyckiego (N = 15), Czorsztyńskiego (N = 18) i Rożnowskiego (N = 12). Podano tylko wartości współczynników korelacji (r) istotne przy  $p \leq 0,05$ ; ns – nieistotne statystycznie

Table 26. The relationships between the values of environmental parameters and the depth and grain size of the sediments of the reservoirs: Dobczycki (N = 15), Czorsztyński (N = 18) and Rożnowski (N = 12). Only correlation coefficients (r) significant at  $p \leq 0.05$  are given; ns – not statistically significant

Parametr Parameter	Parametr Parameter	Zbiornik (Reservoir)		
		Dobczycki	Czorsztyński	Rożnowski
Materia organiczna Organic matter	Głębokość	0,89	0,62	ns
	1–0,05 mm	–0,65	–0,65	ns
	0,05–0,002 mm	–0,84	0,58	ns
	0,006–0,002 mm	0,75	0,61	ns
	<0,002 mm	0,89	ns	ns
Fracje ziarnowe (mm):*				
Grain fractions (mm):*				
1–0,05	Głębokość	–0,82	–0,98	–0,95
0,05–0,002	Głębokość	–0,90	0,89	–0,80
0,006–0,002	Głębokość	0,90	0,93	0,74
<0,002	Głębokość	0,99	0,59	0,99
0,006–0,002	<0,002 mm	0,90	ns	0,74

\*przy obliczeniach dotyczących frakcji ziarnowych dla Zbiornika Dobczyckiego (N = 5), Zbiornika Czorsztyńskiego (N = 6) i Zbiornika Rożnowskiego (N = 4) [\*for the calculation of grain fractions for the Dobczycki Reservoir (N = 5), Czorsztyński Reservoir (N = 6) and Rożnowski Reservoir (N = 4)]

Tabela 27. Istotność różnic w pH i stężeniach metali ciężkich w osadach zbiorników: Dobczyckiego, Czorsztyńskiego i Rożnowskiego między badanymi miesiącami w 2005 r. (test Kruskala–Wallisa, wartość ,p' dla porównań wielokrotnych). Podano tylko różnice istotne

Table 27. The significance of differences in the pH and concentrations of heavy metals in the sediments of the reservoirs: Dobczycki, Czorsztyński and Rożnowski between the studied months in 2005 (Kruskal–Wallis test, 'p' value corrected for multiple comparisons). Only significant differences are given

Parametr Parameter	Zbiornik Reservoir	Wartość statystyki The value of statistics	Miesiące Months
pH	Czorsztyński	$H_{2;17} = 9,99$ ; $p = 0,0068$	IX i XI
Cd	Dobczycki	$H_{2;15} = 8,60$ ; $p = 0,0136$	IX i XI
	Czorsztyński	$H_{2;17} = 8,50$ ; $p = 0,0142$	V i IX IX i XI
Fe	Rożnowski	$H_{2;12} = 7,73$ ; $p = 0,0210$	IX i XI
	Czorsztyński	$H_{2;17} = 11,01$ ; $p = 0,0041$	V i IX IX i XI

p – poziom istotności (p – significance level)

głębokościach: 20 m w ZD, 20 i 30 m w ZC oraz 5 i 15 m w ZR, a ponadto w maju na głębokości 20 m w ZR. Odczyn osadów ZC we wrześniu był istotnie niższy niż w listopadzie (Tab. 27).

Osady zbiorników charakteryzowała podobna, niska zawartość materii organicznej (Tab. 24, Ryc. 11). Zwiększała się ona wraz z głębokością ZD i ZC (Tab. 26), a w osadach ZR wykazy-

wała nieregularne przestrzenne zróżnicowanie. W ZD jej zawartość była dodatnio skorelowana z zawartościami frakcji 0,006–0,002 i < 0,002 mm a w ZC z zawartością frakcji 0,006–0,002 mm (Tab. 26, Ryc. 11).

Należy podkreślić, że we wrześniu obserwowano zasadnicze ilościowe zmiany badanych parametrów osadów na głębokościach 15–20 m w ZC. Stwierdzono tam obniżenie zawartości frakcji ilastej i materii organicznej (głębokość 15 m), a wzrost zawartości frakcji piaszczystej (głębokości 15–20 m).

#### 4.4.3. Metale ciężkie w osadach zbiorników

Osady zbiorników wykazywały zróżnicowane stężenia Cd, Cu i Zn, a podobne Pb, Mn i Fe (Tab. 24 i 25). Stężenia Cd były wyższe w próbkach osadów ZR niż ZD i ZC, Cu w próbkach osadu ZD niż ZC, a Zn w ZD niż ZR (Tab. 25). Stężenia badanych metali zwiększały się od cofki w kierunku zapory zbiorników (Ryc. 12). W części przyzaporowej stężenia Mn w osadach ZD i ZC były wyższe do 5 razy, Zn i Fe w ZD oraz Cd w ZC do 2,5 razy, a stężenia pozostałych metali 1,3–2,0 razy niż w cofce zbiorników.

Stężenia Cd w osadach zbiorników oraz stężenia Fe w osadzie ZC wykazywały istotne zróżnicowanie między badanymi miesiącami. Stężenia Cd w ZD i ZR były istotnie niższe we wrześniu niż w listopadzie, a stężenia Cd i Fe w osadzie ZC we wrześniu niż w maju i listopadzie (Tab. 27). Generalnie we wrześniu obserwowano obniżenie stężeń również innych metali w głębszych częściach zbiorników w porównaniu do maja (Cu w osadach ZD, ZC i ZR, Zn i Fe w osadach ZD i ZR, Mn w osadach ZC i ZR). We wrześniu stwierdzono ponadto znaczące obniżenie stężeń metali ciężkich, podobnie jak wartości innych badanych parametrów środowiskowych, na głębokościach 15–20 m w osadzie ZC.

Wartości indeksu geoakumulacyjnego (Igeo) wskazują, że osady w środkowej części wzdłuż długiej osi trzech zbiorników były niezanieczyszczone Cu ( $-2,2 \leq Igeo \leq -0,6$ ) i Pb ( $-1,3 \leq Igeo \leq 0$ ), niezanieczyszczone i w małym stopniu zanieczyszczone Zn ( $-0,9 \leq Igeo \leq 0,9$ ) oraz w różnym stopniu zanieczyszczone Cd, tj. średnio i umiarkowanie mocno w ZD ( $1,1 \leq Igeo \leq 2,1$ ) i ZR ( $1,6 \leq Igeo \leq 2,3$ ) oraz w małym stopniu, średnio i umiarkowanie mocno w ZC ( $0,6 \leq Igeo \leq 2,1$ ).

Wartości współczynników korelacji wskazują, że czynnikami kształtującymi stężenia badanych metali w środkowej części karpackich zbiorników były: głębokość zbiornika, zawartości materii organicznej i dwóch najdrobniejszych frakcji (0,006–0,002 mm i < 0,002 mm), a ponadto stężenia Cd, Pb, Cu i Zn skorelowane były ze stężeniami Mn i Fe (Tab. 28). Zależność stężeń metali od tych parametrów nie była jednakże stwierdzana we wszystkich zbiornikach. W osadzie ZD stężenia badanych metali ciężkich wykazywały dodatnie korelacje z głębokością zbiornika i zawartościami materii organicznej (z wyjątkiem Cd) oraz frakcji 0,006–0,002 mm i < 0,002 mm (z wyjątkiem Cd i Fe). W osadzie ZC stężenia wszystkich badanych metali wykazywały zależność od zawartości materii organicznej, stężenia Pb, Cu, Zn i Mn od głębokości zbiornika, stężenia Pb i Mn od zawartości frakcji 0,006–0,002 mm, a stężenia Zn i Mn od zawartości frakcji < 0,002 mm. W osadzie ZR stężenia metali (z wyjątkiem Fe) wykazywały zależność od głębokości zbiornika, stężenia Cu, Zn i Fe od zawartości materii organicznej, stężenia Pb, Cu



Ryc. 12. Zakresy stężeń metali ciężkich w osadach (warstwa 0–5 cm) w środkowej części zbiorników karpackich w maju, wrześniu i listopadzie 2005 r.

Fig. 12. Ranges of heavy metal concentrations in the sediments (layer 0–5 cm) in the central part of the Carpathian reservoirs in May, September and November 2005

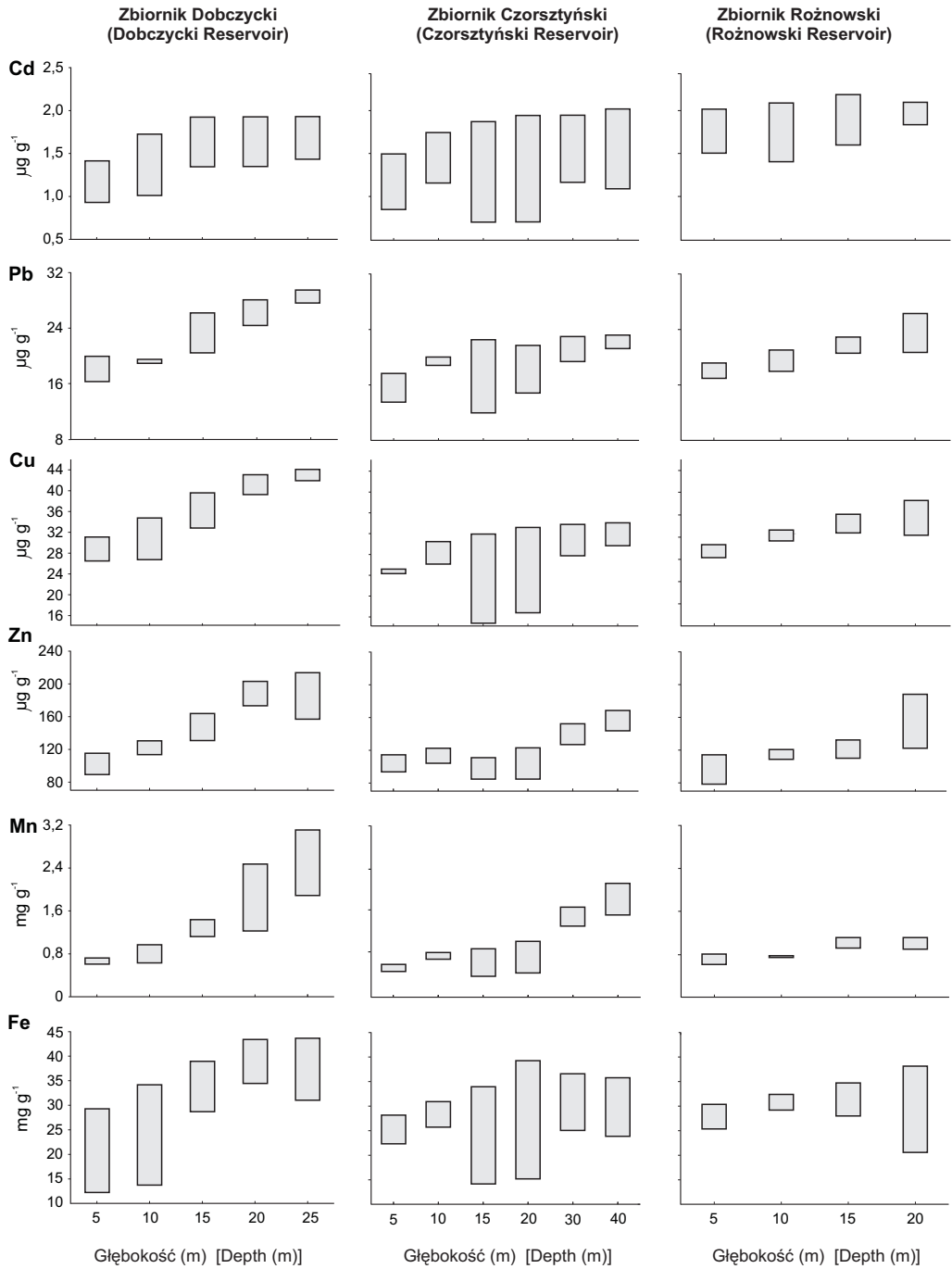


Tabela 28. Zależność między stężeniami metali ciężkich a wartością parametrów środowiskowych w osadach zbiorników: Dobczyckiego (N = 15), Czorsztyńskiego (N = 18) i Rożnowskiego (N = 12) w 2005 r. Podano tylko wartości współczynników korelacji (r) istotne przy  $p \leq 0,05$ ; ns – nieistotne statystycznie  
 Table 28. The relationship between the heavy metal concentrations and the values of environmental parameters in the sediment of the reservoirs: Dobczycki (N = 15), Czorsztyński (N = 18) and Rożnowski (N = 12) in 2005. Only correlation coefficients (r) significant at  $p \leq 0.05$  are given; ns – not statistically significant

Metal	Parametr Parameter	Zbiornik (Reservoir)		
		Dobczycki	Czorsztyński	Rożnowski
Cd	Głębokość Depth	ns	ns	0,69
	Mn	ns	0,65	ns
	Fe	0,84	0,94	ns
	Materia organiczna Organic matter	ns	0,66	ns
	Frakcje ziarnowe (mm):* Grain fractions (mm):*			
	0,05–0,02	–0,90	ns	ns
	0,006–0,002	0,90	ns	ns
Pb	Głębokość Depth	0,92	0,67	0,82
	pH	ns	ns	–0,61
	Mn	0,95	0,91	0,77
	Fe	0,68	0,64	ns
	Materia organiczna Organic matter	0,88	0,78	ns
	Frakcje ziarnowe (mm):* Grain fractions (mm):*			
	1–0,05	ns	–0,97	–0,81
	0,05–0,002	–0,90	0,90	–0,67
	0,05 – 0,02	–0,90	ns	–0,71
	0,02 – 0,006	–0,99	ns	–0,67
	0,006–0,002	0,90	0,90	0,67
	< 0,002	0,99	ns	0,82
	Cu	Głębokość Depth	0,92	0,54
Mn		0,94	0,84	0,84
Fe		0,88	0,83	0,82
Materia organiczna Organic matter		0,89	0,76	0,67
Frakcje ziarnowe (mm):* Grain fractions (mm):*				
1–0,05		ns	–0,97	–0,85
0,05–0,002		ns	ns	ns
0,02–0,006		–0,90	ns	ns
0,006–0,002		0,99	ns	0,74
< 0,002		0,90	ns	0,80

Metal	Parametr Parameter	Zbiornik (Reservoir)			
		Dobczycki	Czorszyński	Rożnowski	
Zn	Głębokość Depth	0,91	0,65	0,67	
	pH	ns	ns	-0,58	
	Mn	0,88	0,91	ns	
	Fe	0,74	ns	ns	
	Materia organiczna Organic matter	0,76	0,79	0,62	
	Frakcje ziarnowe (mm):* Grain fractions (mm):*				
	1-0,05	ns	ns	-0,59	
	0,05-0,002	-0,90	ns	ns	
	0,02-0,006	-0,90	ns	-0,65	
	0,006-0,002	0,90	ns	ns	
	<0,002	0,90	0,90	0,67	
	Mn	Głębokość Depth	0,93	0,76	0,82
		Fe	0,78	0,60	0,59
		Materia organiczna Organic matter	0,89	0,81	ns
Frakcje ziarnowe (mm):* Grain fractions (mm):*					
1-0,05		ns	-0,97	-0,85	
0,05-0,002		-0,90	ns	-0,76	
0,05-0,02		-0,90	ns	-0,80	
0,02-0,006		-0,99	ns	-0,76	
0,006-0,002		0,90	0,52	0,81	
<0,002		0,90	0,52	0,82	
Fe	Głębokość Depth	0,74	ns	ns	
	pH	ns	0,54	ns	
	Materia organiczna Organic matter	0,75	0,67	0,76	
	Frakcje ziarnowe (mm):* Grain fractions (mm):*				
	0,05-0,02	-0,90	ns	ns	
	0,006-0,002	0,90	ns	ns	
	Interakcje między metalami Interactions between metals				
	Cd-Pb	ns	0,68	ns	
	Cd-Cu	0,63	0,86	ns	
	Cd-Zn	ns	0,53	ns	
	Pb-Cu	0,90	0,89	0,71	
	Pb-Zn	0,83	0,84	0,64	
	Cu-Zn	0,89	0,70	0,66	

\*przy obliczeniach dotyczących frakcji ziarnowych dla Zbiornika Dobczyckiego (N = 5), Zbiornika Czorszyńskiego (N = 6) i Zbiornika Rożnowskiego (N = 4) [\*for the calculation concerning grain fractions for the Dobczycki Reservoir (N = 5), Czorszyński Reservoir (N = 6) and Rożnowski Reservoir (N = 4)]



i Mn od zawartości frakcji 0,006–0,002 mm i < 0,002 mm, a ponadto stężenia Zn od zawartości frakcji < 0,002 mm. Związki Mn odgrywały istotną rolę w akumulacji Pb, Cu i Zn w osadzie ZD, wszystkich metali w osadzie ZC oraz Pb i Cu w osadzie ZR. Związki Fe odgrywały istotną rolę w akumulacji wszystkich metali w osadzie ZD, Cd, Pb i Cu w osadzie ZC oraz Cu w osadzie ZR. Stwierdzono wzajemne dodatnie korelacje między stężeniami Mn i Fe w osadzie badanych zbiorników wskazujące, że podlegają one podobnym cyklom geochemicznym. Metale ciężkie wykazały brak lub ujemną zależność od zawartości pozostałych frakcji ziarnowych (z wyjątkiem dodatniej korelacji między stężeniami Pb i zawartością frakcji pylastej w ZC).

Współczynniki korelacji wskazują, że najsilniejszy wpływ na akumulację metali miały frakcje mineralne, tj. na akumulację Cd w ZD – frakcja 0,006–0,002 mm, w ZC – związki Fe, a w ZR – głębokość zbiornika; na akumulację Pb – związki Mn, frakcja ilasta i głębokość zbiorników; na akumulację Cu – związki Mn i frakcja 0,006–0,002 mm w ZD, a związki Mn i Fe w ZC i ZR; na akumulację Zn – frakcje 0,006–0,002 i < 0,002 mm i głębokość w ZD, związki Mn i frakcja < 0,002 mm w ZC, a frakcja < 0,002 mm i głębokość w ZR; na akumulację Mn – dwie najdrobniejsze frakcje ziarnowe i głębokość w ZD i ZR, a zawartość materii organicznej w ZC; na akumulację Fe – frakcja 0,006–0,002 mm w ZD, a materia organiczna w ZC i ZR (Tab. 28).

Biorąc pod uwagę średnie współczynniki kumulacji metali ciężkich w osadzie (średnie stężenie metalu w osadzie z trzech terminów do jego średniego stężenia w wodzie z trzech terminów, Tab. 29) utworzono następujące szeregi ich kumulacji w zbiornikach:

ZD: Fe > Mn > Cd, Pb > Zn > Cu

ZC: Fe > Mn > Pb > Cd > Cu > Zn

ZR: Fe > Mn > Cd > Pb > Zn, Cu

Tabela 29. Współczynniki kumulacji metali ciężkich (średnie stężenie metalu w osadzie / średnie stężenie metalu w wodzie) w osadach zbiorników: Dobczyckiego, Czorsztyńskiego i Rożnowskiego

Table 29. Heavy metal accumulation coefficients (average metal concentration in the sediment / average metal concentration in the water) in the sediments of the reservoirs: Dobczycki, Czorsztyński and Rożnowski

Zbiornik Reservoir	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
Dobczycki 2005	10200	16900	8800	10500	34000	250000
Dobczycki 2008	18500	18500	9900	12000	75800	398000
Rożnowski 2005	19000	20400	7200	5900	28700	418000
Czorsztyński 2005	26100	20300	10200	10500	88000	483000

#### 4.5. Przestrzenne zróżnicowanie stężeń metali ciężkich w osadzie Zbiornika Dobczyckiego w „normalnych” warunkach hydrologicznych i po powodzi

##### 4.5.1. Uziarnienia i chemizm osadu w „normalnych” warunkach hydrologicznych

W „normalnych” warunkach hydrologicznych w osadzie Zbiornika Dobczyckiego dominowała frakcja pylasta (Tab. 30, Ryc. 13). Najwyższe (73–80%) jej zawartości występowały w górnej i środkowej części Basenu Myślenickiego, a niższe (do 50%) w jego strefach przybrzeżnych, w przewężeniu zbiornika oraz w głębszej części Basenu Dobczyckiego. Znaczącą jej część (do 71%) stanowił pył drobny i bardzo drobny (0,002–0,006 mm). Frakcja ilasta w większych ilościach (20–50%) występowała w głębszej, środkowej części zbiornika, osiągając mak-

Tabela 30. Wartości badanych parametrów środowiskowych i stężeń metali ciężkich w osadzie Zbiornika Dobczyckiego w maju (N = 30) i listopadzie (N = 30) 2007 r.

Table 30. The values of the environmental parameters and concentrations of heavy metals in the sediment of the Dobczycki Reservoir in May (N = 30) and November (N = 30) 2007

Parametr Parameter	Jednostka Unit	Miesiąc (Month)				Igeo*			
		Maj May		Listopad November		Maj May		Listopad November	
		Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.
Materia organiczna Organic matter	%	2,1	8,5	1,7	15,1				
Al	mg g <sup>-1</sup>	3,9	11,2	10,1	21,2				
pH		6,9	7,9	6,9	7,7				
Eh**	mV	-143	-38	16	-146				
Frakcje ziarnowe (mm): Grain fractions (mm):									
1,0–0,05	%	2	61	0	48				
0,05–0,002	%	28	80	42	82				
0,006–0,002	%	4	39	5	39				
<0,002	%	8	53	7	52				
Cd	µg g <sup>-1</sup>	0,33	1,5	0,65	1,53	-0,4	1,7	0,5	1,8
Pb	µg g <sup>-1</sup>	11,5	37,9	14,3	40,7	-1,4	0,3	-1,1	0,4
Cu	µg g <sup>-1</sup>	9,3	41,6	12,7	43,7	-2,9	-0,7	-2,4	-0,6
Zn	µg g <sup>-1</sup>	41,1	167,7	66,3	192,5	-3,1	0,2	-1,1	0,4
Mn	µg g <sup>-1</sup>	155,8	1734	277,5	2355	-3,0	0,4	-2,2	0,9
Fe	mg g <sup>-1</sup>	10,3	39,0	11,1	42,0	-2,8	-0,9	-2,7	-0,8

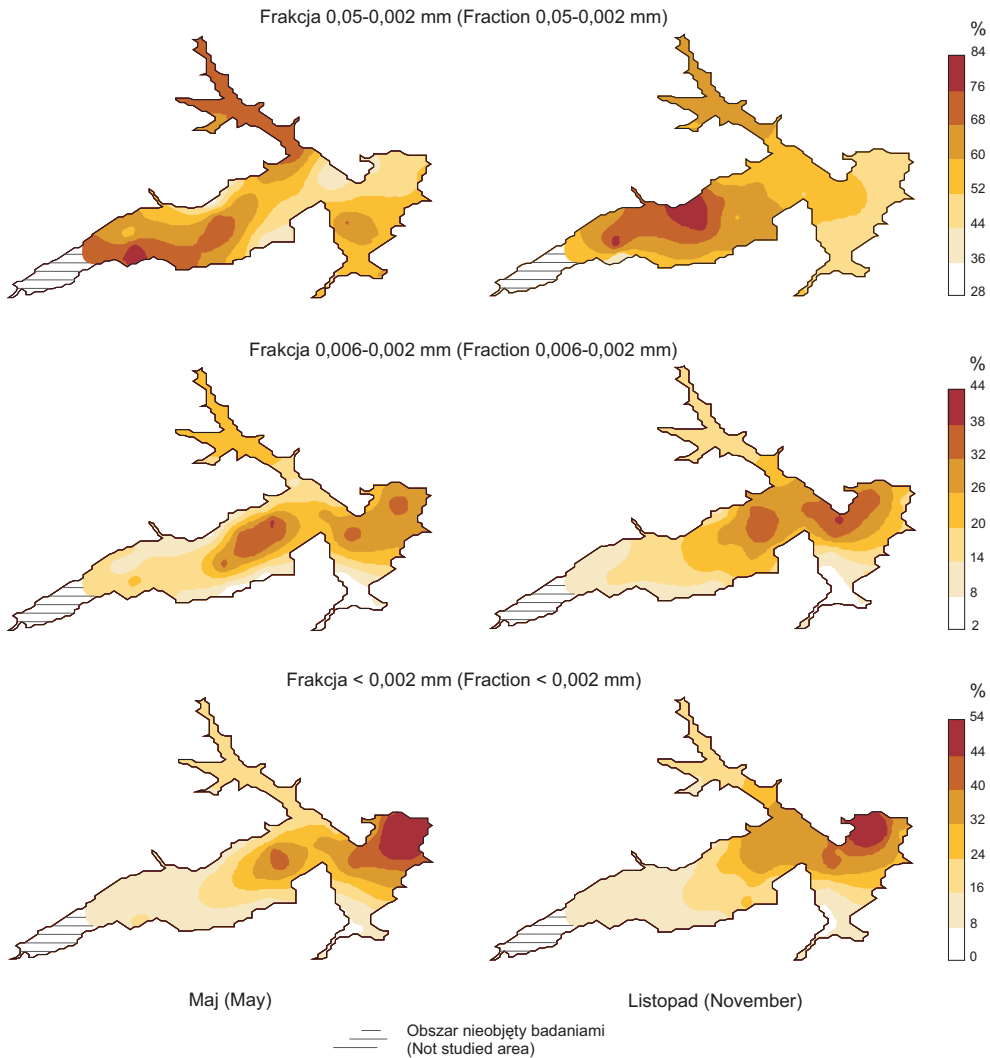
\*Igeo – indeks geoakumulacji (Igeo – geoaccumulation index)

\*\*Eh – potencjał redox (\*Eh – redox potential)

symalne zawartości w strefie przyzaporowej. Frakcja piaszczysta w większości próbek osadów (56%) występowała w ilościach mniejszych niż 10%. Większa jej zawartość charakteryzowała niektóre próbki osadów w lewo- (18–61%) i prawobrzeżnej (28–52%) części oraz w przewężeniu zbiornika (22–43%).

Uzyskane wyniki wskazują na pylasto-ilasty charakter osadów w środkowej części zbiornika i większe zróżnicowanie uziarnienia w części przybrzeżnej. W środkowej części zbiornika zawartości dwóch najdrobniejszych frakcji (0,006–0,002 mm i < 0,002 mm) zwiększały się od cofki w kierunku zapory, co potwierdzały wyniki badań z 2005 roku. Suma ich zawartości od głębokości 10 m w kierunku zapory (strefa przejściowa i jeziorowa zbiornika) była większa niż 80% i rejon ten stanowił potencjalną strefę akumulacji metali ciężkich. Biorąc pod uwagę wszystkie próbki osadów, zawartości frakcji piaszczystej i pylastej wykazywały słabą ujemną, natomiast dwóch najdrobniejszych frakcji dodatnią korelację z głębokością zbiornika (Tab. 31). Wzrost zawartości frakcji pyłu drobnego i bardzo drobnego wraz z głębokością zbiornika obserwowano w przybrzeżnej, a frakcji ilastej w przybrzeżnej i środkowej części zbiornika (Tab. 31). Widoczna była segregacja uziarnienia osadów w przekroju podłużnym i poprzecznym zbiornika. Osady Zatoki Wolnica miały charakter pylasto-ilasty (Ryc. 13).

Osady ZD w 2007 r., podobnie jak w 2005 r., charakteryzowała niska zawartość materii organicznej (Tab. 30). Wyższe jej zawartości występowały w dolnej i środkowej głębszej części zbiornika, a niższe w części przybrzeżnej Basenu Myślenickiego i w Zatoce Brzeżowa (Ryc. 14). Zawartości materii organicznej wykazywały dodatnią korelację z głębokością w środkowej części, a nieregularne zróżnicowanie w części przybrzeżnej zbiornika (Tab. 31). Akumulacja materii organicznej w osadzie związana była z dwoma najdrobniejszymi frakcjami ziarnowymi (0,006–0,002 mm i < 0,002 mm) zarówno w przybrzeżnej jak i środkowej



Ryc. 13. Uziarnienie osadów (warstwa 0–5 cm) Zbiornika Dobczyckiego przed (maj) i po powodzi (listopad) w 2007 r.

Fig. 13. Grain size of the sediment (layer 0–5 cm) of the Dobczycki Reservoir before (May) and after the flooding (November) in 2007

Tabela 31. Zależność między wartościami parametrów środowiskowych w osadzie Zbiornika Dobczyckiego (ZD) w maju (N = 30) i listopadzie (N = 30) 2007 r. Podano tylko wartości współczynników korelacji (r) istotne przy  $p \leq 0,05$ ; ns – nieistotne statystycznie

Table 31. The relationship between the values of the environmental parameters in the sediment of the Dobczycki Reservoir (ZD) in May (N = 30) and November (N = 30) 2007. Only correlation coefficients (r) significant at  $p \leq 0.05$  are given; ns – not statistically significant

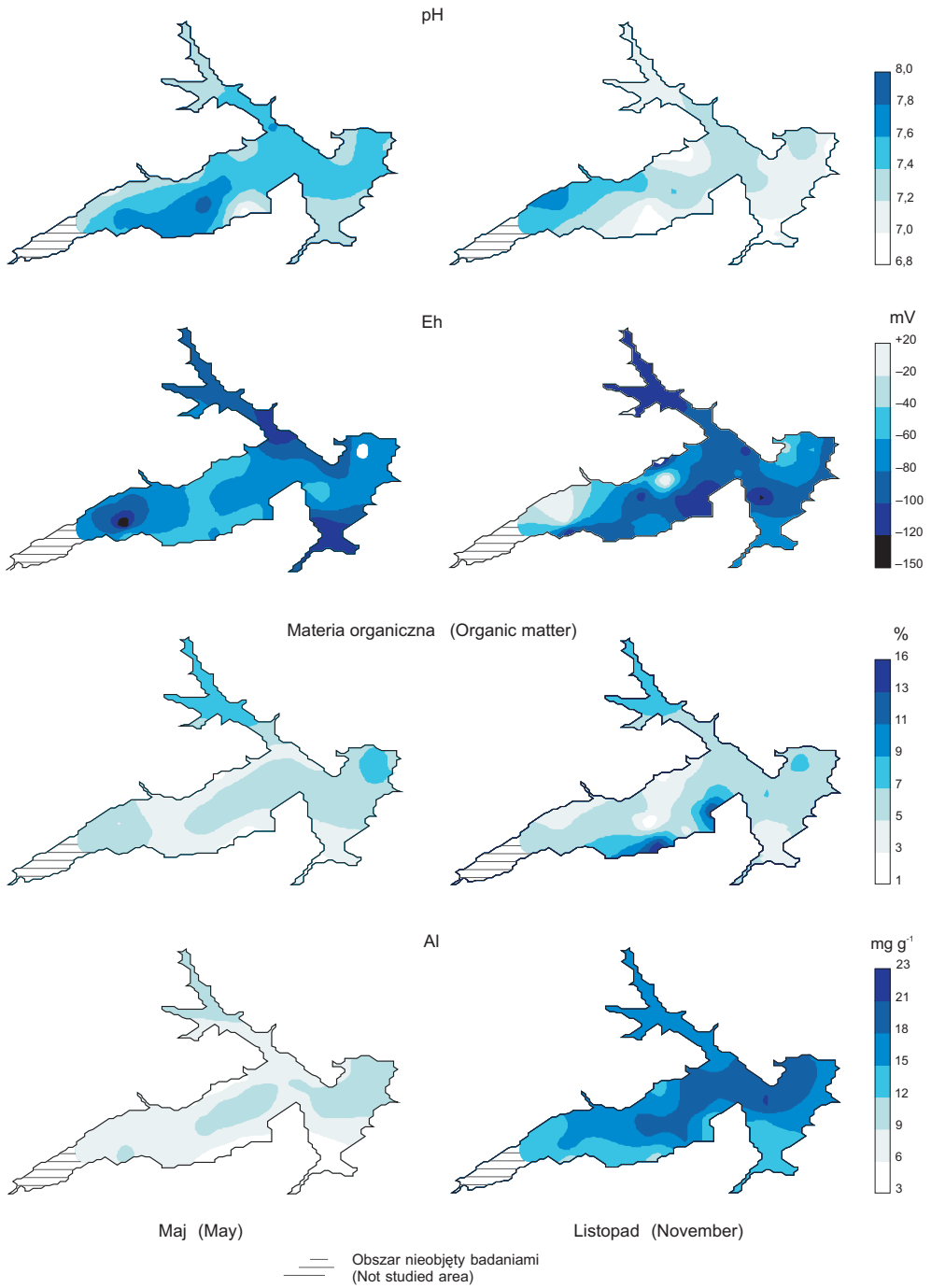
Parametr Parameter	Cały ZD Whole ZD	Część (Part)		Cały ZD Whole ZD	Część (Part)		
		przybrzeżna coastal	środkowa central		przybrzeżna coastal	środkowa central	
		Maj (May)			Listopad (November)		
F.z. (mm):							
1,0–0,05	Głębokość (Depth)	–0,37	ns	ns	–0,50	–0,70	ns
0,05–0,002	Głębokość (Depth)	–0,46	ns	–0,77	–0,40	ns	–0,85
0,006–0,002	Głębokość (Depth)	0,61	0,65	ns	0,78	0,74	0,78
<0,002	Głębokość (Depth)	0,89	0,79	0,85	0,89	0,89	0,89
<0,002	0,006–0,002	0,84	0,93	ns	0,90	0,92	0,85
MO*	Głębokość (Depth)	0,46	ns	0,71	0,36	ns	0,86
F.z. (mm):							
1,0–0,05		ns	–0,57	ns	ns	ns	ns
0,05–0,002		ns	ns	ns	ns	ns	–0,66
0,006–0,002		0,83	0,83	0,63	ns	ns	0,68
< 0,002		0,69	0,77	0,71	ns	ns	0,74
Al	Głębokość (Depth)	0,61	ns	0,80	0,66	0,69	0,68
	MO*	0,78	0,82	0,63	ns	ns	0,70
F.z. (mm):							
0,1–0,05		–0,78	–0,73	ns	–0,78	–0,83	–0,69
0,05–0,002		ns	ns	–0,57	ns	ns	ns
0,006–0,002		0,93	0,90	0,67	0,88	0,85	0,85
< 0,002		0,83	0,86	0,85	0,79	0,83	0,73

\*MO – materia organiczna (\*MO – organic matter), F.z. – frakcje ziarnowe (F.z. – grain fractions)

części zbiornika (Tab. 31). Osady w mającej charakter stawowy Zatoce Wolnica wykazywały wyższe zawartości materii organicznej (maj 4,8–8,5%).

Zawartości Al były wyższe w środkowej, głębszej części zbiornika, a niższe w części przybrzeżnej Basenu Myślenickiego i Zatoki Brzezowej (Ryc. 14). Zawartości Al wzrastały wraz z głębokością w środkowej części zbiornika (dodatknie korelacje, Tab. 31). Były one istotnie dodatnio skorelowane z zawartościami dwóch najdrobniejszych frakcji ziarnowych i materii organicznej (Tab. 31). Silniejszy związek z tymi parametrami wystąpił w przybrzeżnej niż środkowej części zbiornika (Tab. 31).

Osady zbiornika charakteryzowały się obojętnym i słabo alkalicznym odczynem (Tab. 30, Ryc. 14). Nieco niższe pH miały osady pobrane w przybrzeżnej (głównie lewobrzeżnej), a wyższe w środkowej części zbiornika. Potencjał redoks osadów był zróżnicowany (Ryc. 14). Niskie Eh od –143 do –114 mV stwierdzono w osadach pobranych z górnej części zbiornika (pkt. 3) oraz zatok Brzezowej (pkt. 23) i Wolnicy (pkt. 28).



#### 4.5.2. Uziarnienia i chemizm osadu po powodzi

Uziarnienie osadu zbiornika w listopadzie 2007, dwa miesiące po powodzi, biorąc pod uwagę wszystkie pobrane osady było podobne jak w maju. Jednak w listopadzie obserwowano wzrost zawartości frakcji pylastej w 60% próbek osadów, pyłu drobnego i bardzo drobnego w 63% próbek, a znaczące obniżenie (do 45%) zawartości frakcji piaszczystej w 63,3% próbek w porównaniu do maja (Ryc. 13). Zmiany uziarnienia najsilniej były widoczne w lewo-brzeżnej (transekt A) części Basenu Myślenickiego, którą przemieszczały się prawdopodobnie wody ze zlewni, gdyż tam głównie usytuowane jest dawne koryto rzeki. Stwierdzono tam wzrost zawartości frakcji pyłu drobnego i bardzo drobnego i ilastej, a zmniejszenie zawartości frakcji piaszczystej w porównaniu do maja (Tab. 32). Istotny wzrost zawartości frakcji pylastej, a zmniejszenie zawartości frakcji piaszczystej obserwowano również w transekcie B, natomiast zmniejszenie zawartości frakcji ilastej w transekcie C (Tab. 32). W części prawobrzeżnej zbiornika również obserwowano zmiany uziarnienia osadów w porównaniu do maja, jednak nie były to zmiany kierunkowe. Biorąc pod uwagę wszystkie pobrane osady, zawartości frakcji piaszczystej i pylastej wykazywały słabą ujemną, natomiast dwóch najdrobniejszych frakcji dodatnią korelację z głębokością zbiornika (Tab. 31). Zawartości dwóch najdrobniejszych frakcji były wzajemnie dodatnio skorelowane w obu terminach (z wyjątkiem części środkowej w maju) (Tab. 31). Zwiększanie ich zawartości wraz z głębokością obserwowano po powodzi w przybrzeżnej i środkowej części zbiornika.

Zawartość materii organicznej w osadzie zbiornika (cały ZD) w listopadzie była podobna jak w maju. Wzrost jej zawartości obserwowano jednak w osadach (51% próbek) pobranych głównie w przybrzeżnej, a szczególnie prawobrzeżnej części Basenu Myślenickiego (Ryc. 14). W środkowej części zbiornika stwierdzono dodatnie korelacje między zawartością materii organicznej a zawartościami dwóch najdrobniejszych frakcji ziarnowych oraz jej istotny wzrost wraz z głębokością zbiornika (Tab. 31). Osady w Zatoce Wolnica, mającej charakter stawowy, podobnie jak w maju, wykazywały wyższe zawartości materii organicznej (5,6–8,2%).

Zawartości Al w osadzie w środkowej i przybrzeżnej części zbiornika były istotnie wyższe w listopadzie niż w maju (Tab. 32, Ryc. 14). Wykazywały one dodatnie korelacje z zawartościami dwóch najdrobniejszych frakcji ziarnowych i głębokością w środkowej i przybrzeżnej części zbiornika oraz z zawartością materii organicznej w jego środkowej części (Tab. 31).

W listopadzie stwierdzono niższe pH niż w maju, głównie w środkowej części zbiornika (Tab. 32, Ryc. 14). W większości próbek osadów (63%) stwierdzono spadek Eh w porównaniu do maja, szczególnie w próbkach zawierających więcej materii organicznej.

#### 4.5.3. Metale ciężkie w osadzie w „normalnych” warunkach hydrologicznych

Stężenia metali ciężkich wykazywały przestrzenne zróżnicowanie w osadzie zbiornika (Tab. 30, Ryc. 15 i 16). Niższe stężenia metali obserwowano w niektórych osadach pobranych w przybrzeżnej części Basenu Myślenickiego i w Zatoce Brzezowa, natomiast wyższe w środkowej, głębszej części zbiornika i w Zatoce Wolnica (z wyjątkiem Mn). Wysokie stężenia metali



Ryc. 14. Chemizm osadu (warstwa 0–5 cm) Zbiornika Dobczyckiego przed (maj) i po powodzi (listopad) w 2007 r.

Fig. 14. Chemistry of the sediment (layer 0–5 cm) of the Dobczycki Reservoir before (May) and after the flooding (November) in 2007

Tabela 32. Istotność różnic w wartościach parametrów środowiskowych i stężeniach metali ciężkich w osadzie Zbiornika Dobczyckiego między majem (N = 30) i listopadem (N = 30) 2007 roku. Podano tylko istotne różnice (test Wilcoxon)

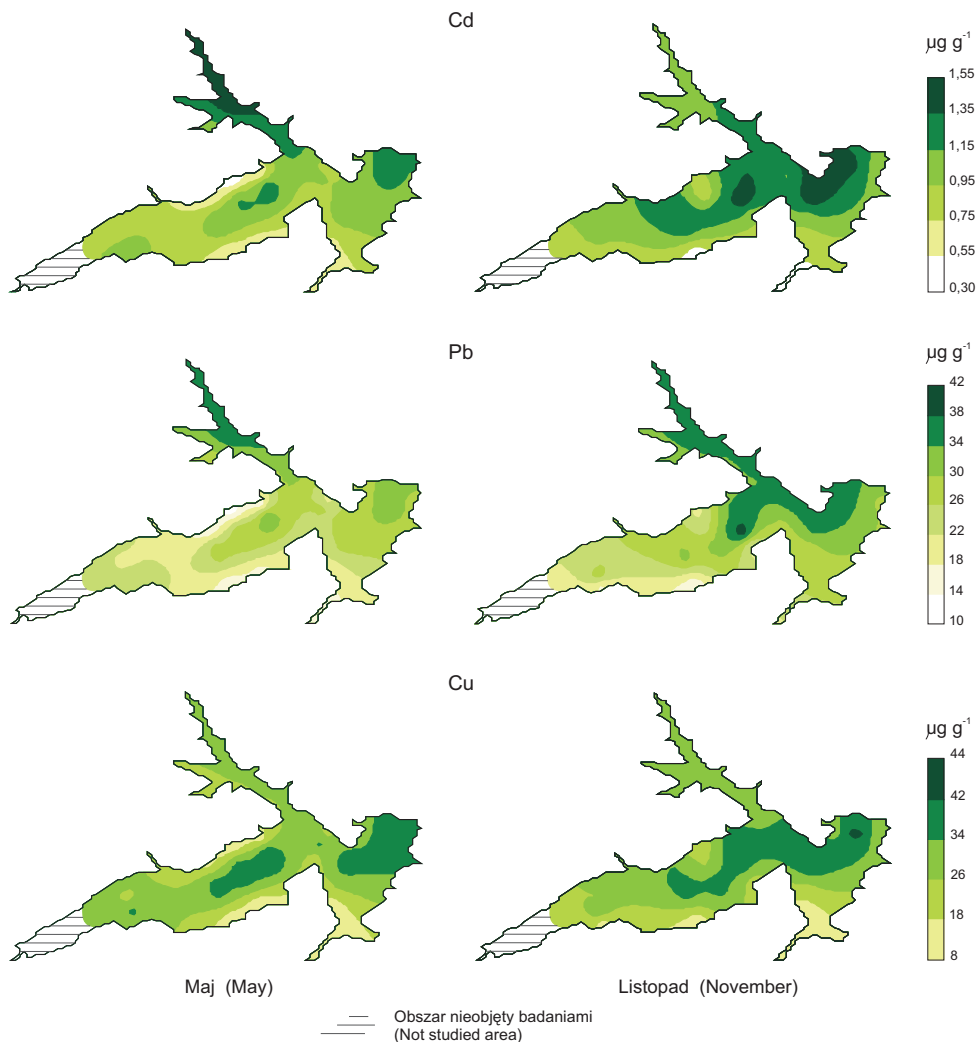
Table 32. The significance of differences in the values of environmental parameters and concentrations of heavy metals in the sediment of the Dobczycki Reservoir between May (N = 30) and November (N = 30) in 2007 (Wilcoxon test). Only significant differences are given

Parametr Parameter	Transekt Transects	Z	p
Frakcje ziarnowe (mm) Grain fractions (mm):			
1–0,05	A	2,20	0,028
0,006–0,002	A	2,20	0,028
<0,002	A	1,99	0,046
1–0,05	B	2,37	0,018
0,05–0,002	B	2,37	0,018
<0,002	C	2,03	0,043
pH	Cały ZD*	3,30	0,001
	B	2,03	0,043
	C	2,37	0,018
Al	Cały ZD*	4,78	0,000
	A	2,37	0,018
	B	2,37	0,018
	C	2,37	0,018
	D	2,37	0,018
Cd	Cały ZD*	3,12	0,002
	A	2,37	0,018
Pb	Cały ZD*	3,49	0,000
	A	2,20	0,028
	C	2,20	0,028
Cu	A	2,03	0,043
Zn	Cały ZD*	3,26	0,001
	A	2,37	0,018
Mn	Cały ZD*	3,22	0,001
	A	2,37	0,018
	B	2,03	0,043

p – poziom istotności (p – significance level), \* Cały ZD (whole ZD)

ciężkich w osadzie od głębokości > 10 m wskazują, że była to strefa ich akumulacji. Najwyższe stężenia metali występowały w osadach pobranych w pkt. 14 i 15 (z wyjątkiem Mn), 25 (z wyjątkiem Zn) i 26 (z wyjątkiem Fe). W środkowej części zbiornika większy wzrost stężeń metali obserwowano w transekcie B niż C. Mangan był jedynym pierwiastkiem, którego stężenia regularnie zwiększały się od cofki do zapory zbiornika. Osady Zatoki Wolnicy wykazywały podwyższone stężenia metali ciężkich (z wyjątkiem Mn).

Wyniki analizy k-średnich w oparciu o względne zawartości metali ciężkich pozwoliły wyodrębnić 3 grupy skupień badanych próbek osadów. Grupa 1 obejmowała osady pobrane głównie w przybrzeżnej części Basenu Myślenickiego, w przewężeniu zbiornika i w Zatoce Brzezowej (pkt. 2, 5, 8, 9, 12, 13, 17, 19 i 23). Grupa 2 obejmowała osady pobrane głównie w górnej

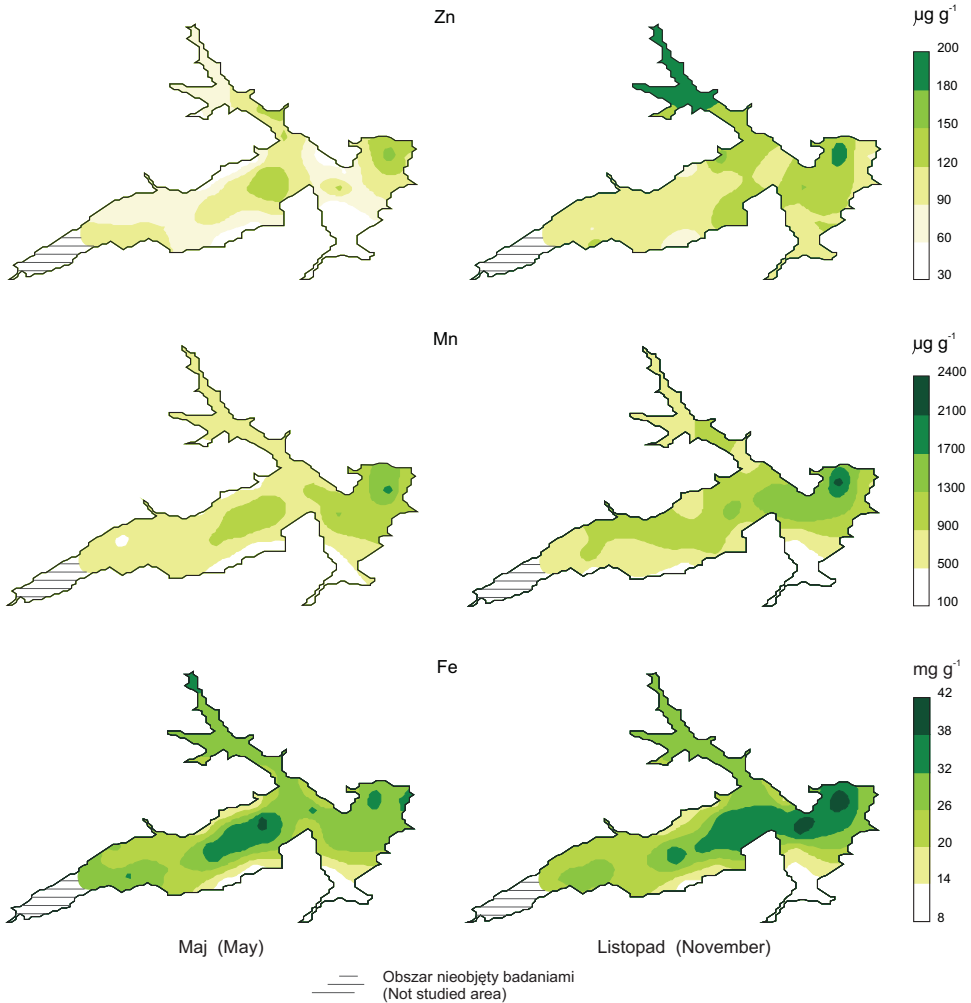


Ryc. 15. Stężenia Cd, Pb i Cu w osadzie (warstwa 0–5 cm) Zbiornika Dobczyckiego przed (maj) i po powodzi (listopad) w 2007 r.

Fig. 15. Concentrations of Cd, Pb and Cu in the sediment (layer 0–5 cm) of the Dobczycki Reservoir before (May) and after the flooding (November) in 2007

i środkowej części Basenu Myślenickiego, środkowej części przewężenia zbiornika, przybrzeżnej części Basenu Dobczyckiego i w Zatoce Wolnicy (pkt. 2, 3, 4, 6, 7, 10, 11, 16, 18, 20, 22, 24, 27–30). Grupa 3 obejmowała próbki osadów z pkt. 14, 15, 21, 25 i 26. Próbkę osadów należące do grupy 1 zawierały niższe stężenia metali ciężkich i zawartości materii organicznej, Al, frakcji 0,006–0,002 mm i < 0,002 mm niż należące do grupy 2 i 3 (Tab. 33). Stężenia metali i zawartości tych parametrów w próbkach osadów z grup 2 i 3 były podobne. Próbkę osadów w grupie 3 miały najwyższe bezwzględne stężenia metali ciężkich, najmniejszą zawartość frakcji piaszczystej i usytuowane były w najgłębszych częściach zbiornika (Tab. 33).





Ryc. 16. Stężenia Zn, Mn i Fe w osadzie (warstwa 0–5 cm) Zbiornika Dobczyckiego przed (maj) i po powodzi (listopad) w 2007 r.

Fig. 16. Concentrations of Zn, Mn and Fe in the sediment (layer 0–5 cm) of the Dobczycki Reservoir before (May) and after the flooding (November) in 2007

Według wartości Indeksu geoakumulacyjnego (Igeo) osady zbiornika były niezanieczyszczone (kl. 0) Cu i Fe, oraz w różnym stopniu zanieczyszczone Cd, Pb, Zn i Mn (Tab. 30). Osady były niezanieczyszczone (kl. 0) Cd w 3,3% próbek osadów, w małym stopniu zanieczyszczone (kl. I) w 30% próbek osadów i średnio zanieczyszczone (kl. II) w 66,7% próbek osadów. Na większości stanowisk były one niezanieczyszczone Pb (76,7% próbek osadów), Zn (93,3% próbek osadów) i Mn (90% próbek osadów), a pozostałe próbki osadów wykazywały mały stopień zanieczyszczenia (kl. I) tymi pierwiastkami.

Wartości współczynników korelacji wskazują, że rozmieszczenia metali ciężkich w osadzie zbiornika zależne były od parametrów środowiskowych (Tab. 34). Analizowano je dla wszystkich

stanowisk usytuowanych w zbiorniku (dalej oznaczono jako „cały ZD”) oraz dla stanowisk usytuowanych w przybrzeżnej (transekty A i D) i środkowej (transekty B i C) części zbiornika (Tab. 33). Przestrzenne rozmieszczenie metali ciężkich w osadzie zbiornika (cały ZD) w „normalnych” warunkach hydrologicznych zależne było od zawartości Al, frakcji 0,006–0,002 i < 0,002 mm, Fe, Mn, materii organicznej oraz głębokości zbiornika. W akumulacji Cd i Pb największe znaczenie miała materia organiczna i Al, natomiast w akumulacji pozostałych metali frakcje mineralne

Tabela 33. Istotność różnic w wartościach parametrów środowiskowych i stężeniach metali ciężkich w osadzie Zbiornika Dobczyckiego między wyodrębnionymi grupami skupień badanych punktów (test Kruskala–Wallisa, wartość ,p’ dla porównań wielokrotnych). Podano tylko różnice istotne

Table 33. The significance of differences in the values of environmental parameters and concentrations of heavy metals in the sediment of the Dobczycki Reservoir between the distinct cluster groups of the studied sites (Kruskal–Wallis test, ‘p’ value for multiple comparisons). Only significant differences are given

Parametr Parameter	Miesiąc Month	Wartość statystyki The value of statistics	Grupy pkt. poboru próbek Groups of sampling sites
Cd	Maj	$H_{2;30} = 20,08; p = 0,0000$	1 i 2, 1 i 3
Pb	May	$H_{2;30} = 20,58; p = 0,0000$	1 i 2, 1 i 3
Cu		$H_{2;30} = 22,93; p = 0,0000$	1 i 2, 1 i 3
Zn		$H_{2;30} = 19,37; p = 0,0001$	1 i 2, 1 i 3
Mn		$H_{2;30} = 20,79; p = 0,0000$	1 i 2, 1 i 3
Fe		$H_{2;30} = 19,51; p = 0,0001$	1 i 2, 1 i 3
Głębokość Depth		$H_{2;30} = 9,93; p = 0,0070$	1 i 2, 2 i 3
Al		$H_{2;30} = 23,45; p = 0,0000$	1 i 2, 1 i 3
Materia organiczna Organic matter		$H_{2;30} = 17,42; p = 0,0002$	1 i 2, 1 i 3
Frakcje ziarnowe (mm): Grain fractions (mm):			
1–0,05		$H_{2;30} = 10,15; p = 0,0062$	1 i 2, 2 i 3
0,006–0,002		$H_{2;30} = 19,69; p = 0,0001$	1 i 2, 1 i 3
<0,002		$H_{2;30} = 10,54; p = 0,0051$	1 i 2, 1 i 3
Cd	Listopad	$H_{2;30} = 17,38; p = 0,0002$	1 i 2, 1 i 3
Pb	November	$H_{2;30} = 18,03; p = 0,0001$	1 i 2, 1 i 3
Cu		$H_{2;30} = 24,43; p = 0,0000$	1 i 2, 1 i 3, 2 i 3
Mn		$H_{2;30} = 22,43; p = 0,0000$	1 i 2, 1 i 3
Fe		$H_{2;30} = 19,80; p = 0,0000$	1 i 3, 2 i 3
Głębokość Depth		$H_{2;30} = 12,17; p = 0,0023$	1 i 3
Al		$H_{2;30} = 22,96; p = 0,0000$	1 i 2, 1 i 3
Frakcje ziarnowe (mm): Grain fractions (mm):			
1–0,05		$H_{2;30} = 14,01; p = 0,0009$	1 i 3
0,006–0,002		$H_{2;30} = 16,82; p = 0,0002$	1 i 3
< 0,002		$H_{2;30} = 16,11; p = 0,0003$	1 i 3

p – poziom istotności (p – significance level)

(Tab. 34). Stężenia metali (z wyjątkiem Mn) wykazywały silniejszą korelację z zawartością frakcji 0,006–0,002 mm niż frakcji < 0,002 mm. Stężenia Mn w osadzie zbiornika wykazywały silną korelację z zawartością frakcji ilastej i najsilniejszą spośród badanych metali z głębokością zbiornika. Stężenia Cd, Cu, Zn i Fe wykazywały słabą dodatnią korelację z pH osadów. Stwierdzono ponadto wzajemne dodatnie korelacje między stężeniami metali: Cd, Pb, Cu i Zn.

Stężenia metali ciężkich w większości przypadków wykazywały słabszą lub brak korelacji z wartościami powyższych parametrów środowiskowych (z wyjątkiem frakcji ilastej) w części środkowej zbiornika w porównaniu do części przybrzeżnej (Tab. 34). Stężenia Pb, Cu i Mn w środkowej części zbiornika wykazywały silną zależność od zawartości frakcji ilastej. Wzajemne korelacje między stężeniami metali Cd, Pb, Cu i Zn były natomiast podobne lub silniejsze w osadzie w części środkowej niż przybrzeżnej zbiornika.

#### 4.5.4. Metale ciężkie w osadzie po powodzi

W listopadzie stwierdzono wzrost stężeń Cd, Pb, Cu, Zn i Mn w osadzie ZD odpowiednio w 70, 77, 60, 80 i 77% próbek osadów w porównaniu do maja. Różnice w stężeniach Cd, Pb, Zn i Mn między tymi terminami (cały ZD) były istotne statystycznie (Tab. 32, Ryc. 15 i 16). Istotny wzrost stężeń Cd, Cu i Zn nastąpił głównie w lewobrzeżnej, a stężeń Mn (transekty A i B) i Pb (transekty A i C) w lewobrzeżnej i środkowej części zbiornika (Tab. 32). Wysokie stężenia metali, podobnie jak w maju, obserwowano w środkowej głębszej części Basenu Myślenickiego, w Basenie Dobczyckim (z wyjątkiem Zatoki Brzezowa) i w Zatoce Wolnicy. W części lewobrzeżnej i środkowej obserwowano wzrost stężeń niektórych metali od cofki w kierunku zapory, tj. w transekcie A – Cd, Pb, Cu i Mn (z wyjątkiem pkt. 9 i 24), w transekcie B – Pb, Cu, Mn i Fe, a w transekcie C – Cu, Mn i Fe (z wyjątkiem pkt. 10 i 22). Stężenia metali ciężkich w prawobrzeżnej części zbiornika wykazywały nieregularne zróżnicowanie. Stężenia Cd, Pb, Cu i Fe w Zatoce Wolnicy były podobne jak w maju, natomiast stężenia Zn i Mn ok. 1,4 razy wyższe.

Wyniki analizy k-średnich w oparciu o względne zawartości metali ciężkich pozwoliły wyodrębnić 3 grupy skupień stanowisk. Grupa 1 obejmowała próbki osadów: 1, 2, 4, 8, 9, 10, 16, 22 i 23, grupa 2 próbki osadów: 3, 5, 6, 12, 13, 19, 24, 27–30, a grupa 3 próbki osadów: 7, 11, 14, 15, 17, 18, 20, 21, 25 i 26. Liczba stanowisk grupy 3 była po powodzi dwukrotnie większa niż maju. Usytuowane one były w środkowej części zbiornika, a ich głębokość była istotnie większa niż należących do grupy 1. Probki tych osadów wykazywały wyższe stężenia Fe i Cu niż z grupy 1 i 2 oraz stężenia Cd, Pb i Mn niż z grupy 1 (Tab. 33). Miały one również większe zawartości dwóch najdrobniejszych frakcji ziarnowych, a mniejsze frakcji piaszczystej niż należące do grupy 1 (Tab. 33). Probki osadów z grupy 2 miały istotnie wyższe stężenia Cd, Pb, Mn i Cu niż z grupy 1. W tej grupie znalazły się również osady pobrane z pkt. 13 i 19 usytuowanych w pobliżu Zatoki Wolnica, które w maju należały do grupy 1. Stężenia Zn i zawartości materii organicznej w próbkach osadów z tych 3 grup były podobne wykazując nieregularne rozmieszczenie w zbiorniku.

Stwierdzono zmiany klasyfikacji zanieczyszczenia Cd, Pb, Zn i Mn osadów ZD w oparciu o uzyskane wartości Igeo. Osady były niezanieczyszczone Cu i Fe, natomiast zmniejszyła się liczba próbek osadów niezanieczyszczonych Cd, Pb, Zn i Mn. Według Igeo osady były w małym stopniu zanieczyszczone (kl. I) Cd w 16,7% próbek osadów, a średnio zanieczyszczone (kl. II) w 83,3% próbek osadów. Osady były niezanieczyszczone Pb, Zn i Mn odpowiednio w 56,7; 76,7 i 73,3% próbek, a w pozostałych próbkach w małym stopniu zanieczyszczone powyższymi pierwiastkami.

Wartości współczynników korelacji obliczone dla wszystkich stanowisk wskazują, że przestrzenne rozmieszczenie metali ciężkich związane było głównie z zawartością materii mineralnej (frakcje 0,006–0,002 i < 0,002 mm, Al) i wykazywało zależność od głębokości zbiornika

Tabela 34. Zależność między stężeniami metali ciężkich a wartościami parametrów środowiskowych w osadzie Zbiornika Dobczyckiego w maju i listopadzie 2007 r. (cały ZD, N = 30; część przybrzeżna, N = 14; część środkowa, N = 13). Podano tylko wartości współczynników korelacji (r) istotne przy  $p \leq 0,05$ ; ns – nieistotnie statystycznie

Table 34. The relationship between the concentrations of heavy metals and the values of the environmental parameters in the Dobczycki Reservoir sediments in May and November 2007 (whole ZD, N = 30; coastal part, N = 14; central part, N = 13). Only correlation coefficients (r) significant at  $p \leq 0.05$  are given; ns – not statistically significant

Metal	Parametr Parameter	Część (Part)			Część (Part)			
		Cały ZD Whole ZD	przybrzeżna coastal	środkowa central	Cały ZD Whole ZD	przybrzeżna coastal	środkowa central	
			Maj (May)			Listopad (November)		
Cd	Głębokość Depth	0,38	ns	0,64	0,59	0,70	0,57	
	Materia organiczna Organic matter	0,85	0,82	0,72	ns	ns	ns	
	Al	0,82	0,88	0,80	0,82	0,85	0,79	
	pH	0,37	ns	ns	ns	ns	ns	
	Frakcje ziarnowe (mm): Grain fractions (mm):							
	1,0–0,05	–0,77	–0,75	ns	–0,70	–0,90	–0,56	
	0,006–0,002	0,77	0,80	0,65	0,74	0,88	0,62	
	<0,002	0,64	0,75	0,77	0,71	0,81	0,58	
	Pb	Głębokość Depth	0,48	ns	ns	0,58	0,74	0,79
		Materia organiczna Organic matter	0,84	0,85	ns	ns	ns	0,80
Al		0,83	0,89	ns	0,80	0,84	0,91	
Frakcje ziarnowe (mm): Grain fractions (mm):								
1,0–0,05		–0,71	–0,74	ns	–0,62	–0,78	–0,63	
0,006–0,002		0,78	0,84	0,69	0,71	0,74	0,85	
<0,002		0,72	0,77	0,90	0,74	0,75	0,81	
Cu		Głębokość Depth	0,58	ns	0,82	0,60	0,55	0,84
		Materia organiczna Organic matter	0,80	0,88	0,73	ns	ns	0,88
		Al	0,96	0,96	0,87	0,91	0,93	0,80
	pH	0,38	ns	ns	ns	ns	ns	
	Frakcje ziarnowe (mm): Grain fractions (mm):							
	1,0–0,05	–0,78	–0,72	ns	–0,75	–0,85	ns	
	0,05–0,002	ns	ns	ns	ns	ns	–0,58	
	0,006–0,002	0,91	0,83	0,68	0,80	0,87	0,73	
	<0,002	0,82	0,83	0,90	0,73	0,75	0,85	

Tabela 34 c.d.

Metal	Parametr Parameter	Część (Part)			Część (Part)		
		Cały ZD Whole ZD	przybrzeżna coastal	środkowa central	Cały ZD Whole ZD	przybrzeżna coastal	środkowa central
			Maj (May)			Listopad (November)	
Zn	Głębokość Depth	0,45	ns	0,63	ns	ns	0,56
	Materia organiczna Organic matter	0,64	0,69	0,62	ns	ns	ns
	Al	0,75	0,79	0,71	ns	ns	ns
	pH	0,40	ns	ns	ns	ns	ns
	Frakcje ziarnowe (mm): Grain fractions (mm):						
	1,0–0,05	–0,75	–0,74	ns	ns	ns	ns
	0,006–0,002	0,67	0,74	0,65	ns	ns	ns
<0,002	0,66	0,70	0,72	ns	ns	0,61	
Mn	Głębokość Depth	0,77	0,69	0,95	0,69	0,69	0,84
	Materia organiczna Organic matter	0,74	0,78	0,73	ns	ns	0,92
	Al	0,92	0,92	0,76	0,93	0,95	0,76
	Frakcje ziarnowe (mm): Grain fractions (mm):						
	1,0–0,05	–0,70	–0,68	ns	–0,70	–0,86	–0,57
	0,05–0,002	ns	ns	–0,73	ns	ns	ns
	0,006–0,002	0,89	0,89	ns	0,83	0,90	0,72
<0,002	0,92	0,94	0,95	0,79	0,87	0,79	
Fe	Głębokość Depth	0,41	ns	ns	0,60	0,58	0,82
	Materia organiczna Organic matter	0,72	0,87	ns	0,53	ns	0,87
	Al	0,91	0,94	0,70	0,67	ns	0,88
	pH	0,48	ns	ns	ns	ns	ns
	Frakcje ziarnowe (mm): Grain fractions (mm):						
	1,0–0,05	–0,77	–0,63	ns	–0,63	ns	–0,58
	0,05–0,002	ns	ns	ns	ns	ns	ns
0,006–0,002	0,86	0,87	0,55	0,68	0,55	0,78	
<0,002	0,68	0,84	ns	0,67	0,59	0,86	
Interakcje między metalami Interaction between metals							
	Mn–Cd	0,68	0,82	0,67	0,76	0,88	0,63
	Mn–Pb	0,70	0,83	0,79	0,70	0,75	0,82
	Mn–Cu	0,93	0,90	0,83	0,94	0,96	0,96

Tabela 34 c.d.

Interakcje między metalami Interaction between metals	Cały ZD Whole ZD	Część (Part)		Cały ZD Whole ZD	Część (Part)	
		przybrzeżna coastal	środkowa central		przybrzeżna coastal	środkowa central
	Maj (May)			Listopad (November)		
Fe–Cd	0,78	0,85	0,70	0,66	0,54	0,64
Fe–Pb	0,75	0,85	0,68	0,58	ns	0,88
Fe–Cu	0,90	0,96	0,66	0,75	ns	0,96
Fe–Zn	0,67	0,73	ns	ns	ns	ns
Cd–Pb	0,97	0,99	0,90	0,84	0,84	0,80
Cd–Cu	0,80	0,91	0,95	0,79	0,87	0,63
Cd–Zn	0,75	0,71	0,77	0,40	ns	0,77
Pb–Cu	0,79	0,90	0,96	0,72	0,74	0,85
Pb–Zn	0,74	0,75	0,82	0,46	ns	ns
Cu–Zn	0,73	0,75	0,81	ns	ns	ns

(z wyjątkiem Zn) (Tab. 34). Zależność stężeń metali od głębokości zbiornika stwierdzono zarówno w części środkowej jak i części przybrzeżnej. W akumulacji Cd, Pb i Cu większą rolę odgrywały związki Mn niż Fe. Stwierdzono dodatnie korelacje między parami metali: Cd–Pb, Cd–Cu, Cd–Zn, Pb–Zn, Pb–Cu. Dodatkowo korelacje między stężeniami Pb, Cu, Mn i Fe a zawartością materii organicznej oraz między stężeniami Zn a zawartością frakcji ilastej i głębokością stwierdzono jedynie w środkowej części zbiornika.

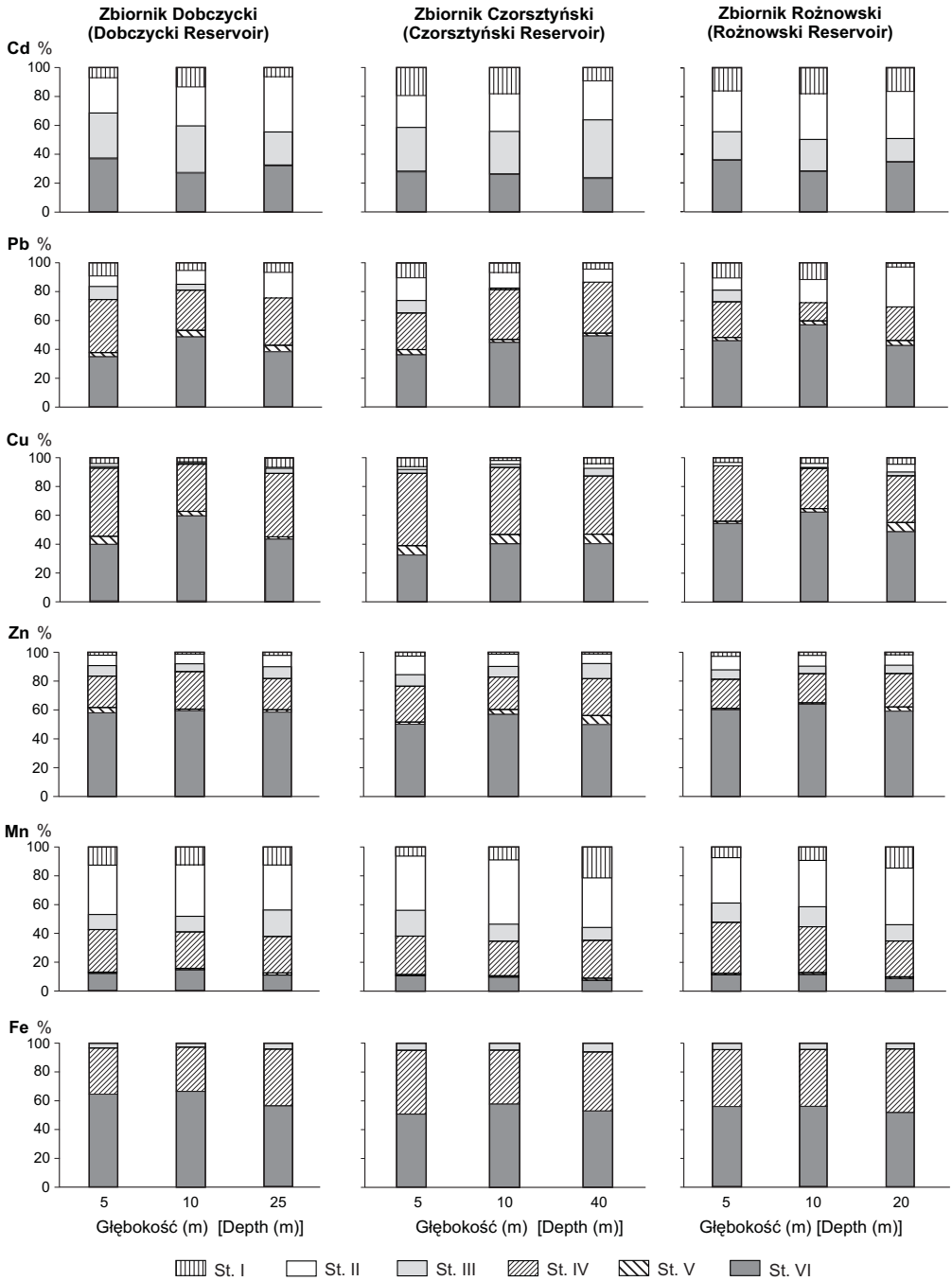
#### 4.6. Potencjalna mobilność metali ciężkich w osadach zbiorników karpackich: Dobczyckiego, Czorszyńskiego i Rożnowskiego

##### 4.6.1. Formy występowania metali ciężkich w osadach w środkowej części zbiorników – badania porównawcze

Wyniki uzyskane z sześciostopniowej ekstrakcji chemicznej przedstawiono na Ryc. 17 i 18. Pokazują one względny (w stosunku do całkowitej ilości metalu we frakcji < 0,2 mm osadu) procentowy udział metalu w poszczególnych grupach substratów. Kadm w większych względnych ilościach związany był z formą łatwo redukowalną, węglanami, residuum i formą kationowymienną (odpowiednio do 40, 38, 37 i 19%). Mangan w osadzie zbiorników związany był głównie z formą średnio redukowalną i węglanami, a w mniejszych ilościach z formą kationowymienną, łatwo redukowalną i residuum (odpowiednio do 36, 48, 16, 20 i 14%). Ołów był głównie związany z formą średnio redukowalną, residuum i węglanami (odpowiednio do 37, 57 i 27%), a Cu i Fe z formą średnio redukowalną i residuum (odpowiednio do 50 i 62% oraz do 44 i 67%). Cynk w osadzie zbiorników dominował w residuum (do 64%), a w znaczących ilościach występował w formie średnio redukowalnej (do 26%) (Ryc. 17).

W sumie w formach mobilnych (kationowymienną, węglanową, łatwo redukowalną), z których metale mogą być stosunkowo łatwo uwolnione, w osadach ZD, ZC i ZR występowały znaczące ilości Mn (ZD i ZR do 58%, ZC do 70%) i Cd (ZD, ZC i ZR do 76%), a mniejsze ilości Pb, Cu, Zn i Fe (odpowiednio < 28, 24, 24 i 6%).

Generalnie rozkład poszczególnych metali pomiędzy różne formy wiązania był zbliżony w badanych próbkach osadów ze ZD, ZC i ZR. Nie wykazywał on również znaczącego zróżnicowania wraz ze wzrostem głębokości zbiorników (Ryc. 17).



Na podstawie średnich wartości indywidualnych wskaźników zanieczyszczenia ICF (iloraz sumy stężeń metalu w formie kationowymiennej, węglanowej, łatwo redukowalnej i organiczno-siarczkowej do sumy jego stężeń w formie średnio redukowalnej i residuum) utworzono następujący szereg mobilności metali ciężkich w badanych zbiornikach:

ZD i ZC: Mn > Cd > Pb > Cu > Zn, Fe

ZR: Cd > Mn > Pb > Cu > Zn, Fe

Mn i Cd charakteryzowała największa, a Fe i Zn najmniejsza potencjalna mobilność w osadach zbiorników. Wartości ICF dla Mn były wyższe w ZD i ZC niż w ZR.

#### 4.6.2. Formy występowania metali ciężkich w osadach w przybrzeżnej części Zbiornika Dobczyckiego

Osady części przybrzeżnej ZD miały odczyn obojętny i słabo alkaliczny pH (7,3–7,6) i zróżnicowaną zawartość materii organicznej (2,7–12,8%). Stężenia metali ciężkich w osadzie charakteryzowało znaczne zróżnicowanie: Cd 0,5–2,4  $\mu\text{g g}^{-1}$ , Pb 7,0–50,2  $\mu\text{g g}^{-1}$ , Cu 8–37  $\mu\text{g g}^{-1}$ , Zn 105–245  $\mu\text{g g}^{-1}$ , Mn 102–760  $\mu\text{g g}^{-1}$  i Fe 5–28  $\text{mg g}^{-1}$ . Niższe stężenia metali występowały w osadach pobranych w pkt. 3 (Basen Myślenicki, potok Ratanica) i 10–12 (Zatoka Brzezowa, Basen Dobczycki). Wyższe stężenia Cd, Pb, Cu i Zn (odpowiednio  $\geq 1,5$ ; 30; 20 i 200  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) występowały w osadach pobranych w górnej części zbiornika (pkt. 1 – Cd, Cu, Zn; 2 – Cd, Pb, Cu, Zn), w pobliżu ujścia potoku Dębniek (pkt. 4 – Cd, Pb), w Zatoce Brzezowa (pkt. 13 – Pb, Cu) oraz w Zatoce Wolnica (pkt. 6 – Cd; 8 – Cd, Pb, Zn; 9 – Cd).

W próbkach osadów w części przybrzeżnej ZD rozkład poszczególnych metali pomiędzy różne formy wiązania był zróżnicowany (Ryc. 18). Kadm związany był głównie z węglanami (do 48,3%) i formą łatwo redukowalną (do 58%), Pb z formami średnio i łatwo redukowalną, residuum i węglanami (odpowiednio do 43, 25, 56 i 32%). Większość Cu związana była z formą średnio redukowalną i residuum, a znaczące ilości z formą łatwo redukowalną, organiczno-siarczkową i węglanami (odpowiednio do 47, 33, 18; 38 i 24%). Cynk dominował w residuum (do 80%), a w znacznych ilościach był wiązany z węglanami oraz formami łatwo i średnio redukowalną (odpowiednio do 26, 17 i 19%). Znaczące ilości Mn związane były z formą średnio redukowalną (do 50%) i węglanami (do 43%), a mniejsze z formą kationowymienną, residuum i formą łatwo redukowalną (odpowiednio do 20, 20 i 14%). Żelazo związane było w residuum oraz w formach łatwo i średnio redukowalnej (odpowiednio do 69, 30 i 73%).

W sumie w formach mobilnych (kationowymiennej, węglanowej, łatwo redukowalnej) w niektórych osadach pobranych w przybrzeżnej części ZD występowały znaczne ilości Cd (ponad 75%) oraz Mn, Pb, Cu i Zn (odpowiednio do 69, 59, 50 i 48%), a niższe Fe (6–37%). Wykazano dodatnią korelację między całkowitym stężeniem Mn i jego zawartością w formie łatwo redukowalnej ( $r=0,82$ ,  $p < 0,05$ ).

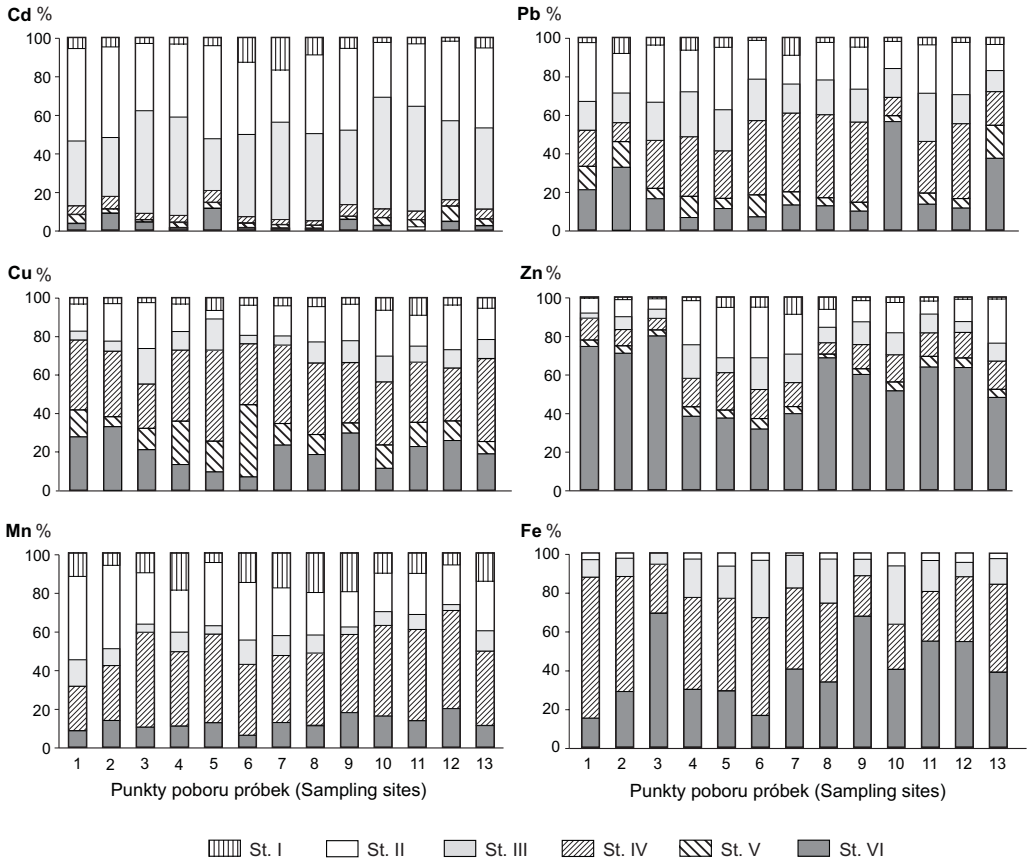
Pb, Cu, Zn i Fe charakteryzowała większa mobilność w osadach w części przybrzeżnej niż środkowej Zbiornika Dobczyckiego. W części przybrzeżnej większe ilości Pb były związane z formami kationowymienną i organiczno-siarczkową, Cu i Zn z formami kationowymienną, węglanową i łatwo redukowalną, a Fe z formą łatwo redukowalną niż w środkowej części zbiornika.



Ryc. 17. Formy wiązania metali ciężkich w osadach w środkowej części zbiorników karpackich w 2005 r. (St. I – kationowymienna, St. II – węglanowa, St. III – łatwo redukowalna, St. IV – średnio redukowalna, St. V – organiczno-siarczkowa, St. VI – residuum)

Fig. 17. Chemical forms of heavy metals in sediments in the central part of the Carpathian reservoirs in 2005 (St. I – exchangeable, St. II – carbonate, St. III – easily reducible, St. IV – moderately reducible, St. V – organic/sulphide, St. VI – residual)





Ryc. 18. Formy związania metali ciężkich w osadzie w przybrzeżnej części Zbiornika Dobczyckiego w 2005 r. (St. I – kationowymienna, St. II – węglanowa, St. III – łatwo redukowalna, St. IV – średnio redukowalna, St. V – organiczno/siarczkowa, St. VI – residuum)

Fig. 18. Chemical forms of heavy metals in the sediment of the coastal part of the Dobczycki Reservoir in 2005 (St. I – exchangeable, St. II – carbonate, St. III – easily reducible, St. IV – moderately reducible, St. V – organic/sulphide, St. VI – residual)

#### 4.7. Metale ciężkie w makrofitach ze Zbiornika Dobczyckiego

Stężenia metali ciężkich (frakcja <math><0.200\ \mu\text{m}</math>) w osadach pobranych w Zatoce Brzezowa (pkt. 1a i 2a) i Zatoce Wolnica (pkt. 3a i 4a), z których pobierano makrofity, mieściły się w zakresach: Cd 0,20–0,68; Pb 14,7–25,9; Cu 6,1–20,6; Zn 42,2–82,2; Mn 158–493, Fe 8500–21100  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Niższe stężenia wszystkich metali (Pb i Zn ok. 1,8 razy, Cd, Cu, Mn i Fe 3,1–3,5 razy) stwierdzono w punkcie 1 (Zatoka Brzezowa) i 4 (Zatoka Wolnicy) niż na dwóch pozostałych.

Stwierdzono zróżnicowaną zdolność badanych gatunków makrofitów (zanurzone: *Myriophyllum spicatum* i *Najas marina*, z liśćmi pływającymi – *Polygonum amphibium* oraz wynurzone: *Phragmites australis*) do akumulacji metali ciężkich (z wyjątkiem Zn) w ich nadziemnych

częściach (Tab. 35). Najwyższe stężenia Cd stwierdzono w pędach *M. spicatum* i *N. marina*, Pb w pędach *M. spicatum*, Cu w liściach *P. australis*, a Mn i Fe w łodydze *P. amphibium*. Najniższe stężenia Cd, Pb, Fe i Mn występowały w liściach i łodydze, a Cu w łodydze *P. australis*. Stężenia Zn w badanych makrofitach były podobne. Stężenia metali ciężkich w korzeniach *P. australis* i *P. amphibium* były również zróżnicowane. Stężenia Cd i Zn były ok. 2 razy wyższe w korzeniach *P. australis* niż *P. amphibium*, Cu podobne u obu gatunków, a Pb, Mn i Fe od 1,6–2,9 razy wyższe u *P. amphibium* niż *P. australis*.

Tabela 35. Stężenia metali ciężkich ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) w makrofitach ze Zbiornika DobczyckiegoTable 35. Concentrations of heavy metals ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) in the macrophytes from the Dobczycki Reservoir

Gatunek Species	Część rośliny Part of plant	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
<i>Najas marina</i>	pęd (shoot)	0,77–0,86	6,9–9,2	5,0–6,4	31,6–37,1	239–1277	109–751
<i>Myriophyllum spicatum</i>	pęd (shoot)	0,86–0,90	15,1–15,5	6,4–6,6	41,3–42,1	1080–1086	564–569
<i>Polygonum amphibium</i>	liście (leaves)	0,11–0,29	6,5–6,6	3,6–4,7	25,4–30,7	293–376	350–573
	łodyga (stem)	0,6–0,7	6,6–8,5	4,3–8,0	25,1–40,6	907–1577	471–864
	korzenie (roots)	1,3–1,5	30,8–32,2	19,9–20,4	79,4–80,3	1649–1656	32314–32340
<i>Phragmites australis</i>	liście (leaves)	nd–0,14	0,2–0,4	7,8–8,0	33,2–41,9	64–184	151–182
	łodyga (stem)	nd	0,6–0,7	2,2–4,8	37,6–124,2	84–120	38,5–138
	korzenie (roots)	2,8–3,0	19,0–19,4	19,6–19,8	158–164	915–920	11219–11228

nd – poniżej granicy oznaczalności (nd – below the detection limit)

Stwierdzono zróżnicowane stężenia metali ciężkich w badanych częściach *P. amphibium* i *P. australis*. Najwyższe stężenia wszystkich metali występowały w korzeniach, wskazując miejsce ich poboru i akumulacji, a niższe w częściach nadziemnych (łodyga i liście) (Tab. 35). Obliczono wartości ilorazów korzeń/liście i korzeń/łodyga, które wskazują na translokację metali z korzeni do części nadziemnych rośliny. Wartości tych ilorazów dla stężeń Cd, Pb, Cu, Zn

Tabela 36. Wartości współczynników kumulacji metali ciężkich (stężenie metalu w roślinie/stężenie metalu w osadzie) w makrofitach ze Zbiornika Dobczyckiego (dla *P. amphibium* wartości podano łącznie dla liści i łodygi)Table 36. The coefficients of heavy metals accumulation (metal concentration in the plant/metal concentration in the sediment) in the macrophytes from the Dobczycki Reservoir (for *P. amphibium* values were given collectively for the leaves and stem)

Gatunek Species	Część rośliny Part of plant	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
<i>Najas marina</i>	pęd (shoot)	1,2–4,2	0,3–0,6	0,2–1,3	0,5–0,8	1–4,7	0,01–0,08
<i>Myriophyllum spicatum</i>	pęd (shoot)	1,5–2,1	0,6–0,8	0,3–0,6	0,6–0,8	2,2–3,5	0,05–0,08
<i>Polygonum amphibium</i>	pęd (shoot)	0,2–1,1	0,2–0,4	0,2–0,5	0,4–0,5	0,8–5,2	0,03–0,04
<i>Phragmites australis</i>	pęd (shoot)	nd–0,2	0–0,04	0,1–1,3	0,4–1,5	0,2–0,7	0–0,02
<i>Polygonum amphibium</i>	korzenie (roots)	2,3	1,2	1,0	1,2	3,3	2,80
<i>Phragmites australis</i>	korzenie (roots)	12,4	1,3	3,3	3,4	3,4	1,18

nd – poniżej granicy oznaczalności (nd – below the detection limit)

i Mn u *P. amphibium* mieściły się w zakresie 1,8–5,5, natomiast dla stężeń Fe wynosiły 69–92. Wartości tych ilorazów dla Cu, Zn (2,5–4,2) i Fe (62–81) u *P. australis* były podobne jak u *P. amphibium*, natomiast dla stężeń Pb były 10 (korzeń/liść) i 6 razy (korzeń/łodyga) wyższe oraz dla stężeń Mn (korzeń/łodyga) 5 razy wyższe u *P. australis* niż u *P. amphibium*. Translokacja Pb i Mn z korzeni do części nadziemnych u *P. australis* była niższa niż u *P. amphibium*. Stężenia Cd w liściach i łodydze *P. australis* były poniżej granicy wykrywalności.

Wartości współczynników kumulacji (iloraz stężenia metalu w roślinie do jego stężenia w osadzie) wskazują na zróżnicowaną biodostępność metali ciężkich dla makrofitów w różnych punktach, niezwiązaną z ich całkowitymi stężeniami w osadzie (Tab. 36). Przykładowo, najwyższe wartości współczynników kumulacji dla badanych metali w *N. marina* stwierdzono w punktach 1a i 4a, gdzie występowały ich niskie stężenia w osadzie. W częściach nadziemnych *N. marina*, *M. spicatum* oraz *P. amphibium* spośród badanych metali w największych ilościach zakumulowane były Cd i Mn, a w najmniejszych Fe. Stężenia Cd i Mn w pędach *N. marina* i *M. spicatum* oraz w łodydze *P. amphibium* były podobne lub wyższe (do 4,7 razy) niż w osadzie. W pozostałych przypadkach stężenia metali w częściach nadziemnych badanych gatunków makrofitów były niższe niż w osadzie.

## 5. Dyskusja wyników

### 5.1. Ocena i źródła zanieczyszczenia karpackich zbiorników zaporowych metalami ciężkimi

Porównanie stężeń Cd, Pb, Cu i Zn w wodach rzeki Raby oraz zbiorników: Dobczyckiego (2005–2008), Czorsztyńskiego i Rożnowskiego (2005) do obowiązujących dopuszczalnych wartości zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska (RMŚ) z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (Dz.U. Nr 257, poz. 1545) wskazuje na bardzo dobry stan chemiczny tych wód. Wartości graniczne Cu i Zn z grupy substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz Cd (z wyjątkiem Cd w 2005 r.) i Pb znajdujących się na liście priorytetowej nie zostały przekroczone.

Stężenia Cd, Pb, Cu i Zn w wodzie Raby były wyższe niż w czystych rzekach (Klavinš i in. 2000). Stężenia Cd, Pb i Cu były podobne, a Zn podwyższone w porównaniu do odcinków rzek w małym stopniu zanieczyszczonych, natomiast zdecydowanie niższe od stężeń występujących w silnie zanieczyszczonych ściekami przemysłowymi i miejskimi odcinkach rzek (Tab. 37, Kostecki i in. 1998a, González i in. 2000, Adamiec i Helios-Rybicka 2002a, Helios-Rybicka i in. 2005, Milovanovic 2007, Szymczyk i in. 2007, Górka i Kulig 2009). Również w wodach badanych karpackich zbiorników stężenia Cd, Pb i Cu były podobne, a jedynie Zn w ZD podwyższone w porównaniu do występujących w zbiornikach zaporowych w małym stopniu zanieczyszczonych (Tab. 37) (Pasternak 1971, Dobrowolska i Skowroński 2001, Czaplicka-Kotas i in. 2005, Karnaukhova 2008, Kulikowska-Karpińska i Kusewicz 2009), a znacząco niższe od występujących w zbiornikach zaporowych usytuowanych na terenach przemysłowych lub narażonych na wpływ emisji przemysłowej (Pérez i in. 1999, Linnik 2000, Ryborz-Masłowska i in. 2000).

Stężenia Cd, Pb, Cu i Zn w osadach badanych karpackich zbiorników nie przekraczały dopuszczalnych stężeń metali podanych w RMŚ z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz.U. Nr 55, poz. 498). Wartości Indeksu geoakumulacyjnego (Igeo, Müller 1981) wskazują, że osady w środkowej części karpackich zbiorników w 2005 r. były niezanieczyszczone Pb i Cu, niezanieczyszczone i w małym stopniu zanieczyszczone Zn oraz w różnym stopniu zanieczyszczone Cd (średnio i umiarkowanie mocno w ZD i ZR, w małym stopniu, średnio i umiarkowanie mocno w ZC). Osady ZD w 2007 r. były niezanieczyszczone Cu, niezanieczyszczone, w małym stopniu i średnio zanieczyszczone Cd oraz niezanieczyszczone i w małym stopniu zanieczyszczone Pb i Zn.

Stężenia Cd i Zn w osadzie ZR w 2005 r. były nieco wyższe, a Pb i Cu podobne do stwierdzonych wcześniej przez Wojciechowskiego (1998) i Skwarczka (2005) (Tab. 38), a stężenia Pb i Cu były zdecydowanie niższe od stwierdzonych przez Pasternaka i Glińskiego (1972). Stężenia metali ciężkich w osadach ZD generalnie mieściły się w zakresach stwierdzonych we wcześniejszych badaniach (Szarek-Gwiazda 2000, 2005, Szarek-Gwiazda i Mazurkiewicz-Boroń 2002, 2006, Reczyński i in. 2006, Macherzyński i in. 2008a, b). Istniejące różnice wynikają z różnic usytuowanych punktów opróbowania, terminów poboru próbek, badanej warstwy osadów i ich frakcji ziarnowych oraz metodyki badań. Stężenia metali ciężkich w osadach ZD, ZC i ZR były podobne do występujących w innych karpackich zbiornikach (Tab. 38): Solinie na Sanie (Gruca-Rokosz i in. 2004), Besku na Wisłoku (Baran i in. 2001) i Krempana na Wisłoce (Madeyski i Tarnawski 2006), jak również do innych w małym stopniu zanieczyszczonych zbiorników zaporowych, np. Zemborzycki (Solecki i Chibowski 2000), Zegrzyński (Jurkiewicz-Karnakowska i Królak 1999), Kunas na Litwie (Kroupiene 2007), rosyjskich zbiorników Nowosybirski (Tro-

Tabela 37. Stężenia metali ciężkich ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) w wodzie różnych zbiorników zaporowych i rzek  
 Table 37. Heavy metal concentrations ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) in water of different dam reservoirs and rivers

	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe	Źródło danych (References)
<b>Zbiorniki zaporowe:</b>							
<b>Dam reservoirs:</b>							
Dobczycki	0,01–0,62	0,1–6,8	0,7–21,8	1,0–86,2	1,5–1880	3,0–790	obecne badania (present studies)
Czorszyński	0,02–0,20	0,2–3,0	0,5–7,9	4,8–27,9	3,3–50	3,1–186	obecne badania (present studies)
Rożnowski	0,01–0,24	0,1–2,7	1,3–10,6	4,0–31,8	8,3–173,6	20,0–247	obecne badania (present studies)
Solina	–	–	5,69–6,26	23,00–23,25	43,2–44,1	20–30	Pasternak (1971)
Zemborzycki**	0,017–0,086	0,4–1,21	–	4,53–30,5	–	–	Dobrowolski i Skowrońska (2001)
Dzieckowice	2,49–4,07	7,13–12,43	4,55–30,32	12,53–72,97	20,89–81,33	119,16–644,1	Kwapuliński i in. (1995)
Goczałkowicki***	0,6±0,6 0,8±0,6	5,6±3,2 11,5±35,3	1,8±2,4 3,2±5,4	10,0±9,2 51,9±175,6	129,9±129,8 193,3±222,2	135,1±59 255,1±146,6	Czaplicka-Kotas i in. (2005)
Siemianówka	0,326–1,710	0,002–2,197	–	–	–	–	Kulikowska-Karpińska i Kusewicz (2009)
Kozłowa Góra	0,2–3,3	2,5–24,6	1,7–16,7	7,8–436,5	19,9–593,6	–	Reczyńska-Dutka 1985a
Kozłowa Góra**	0,2–8,0	2–74	–	12–190	–	–	Ryborz-Maslowska i in. (2000)
Turawa	–	–	32,55	108	278,4	1600	Pasternak (1971)
Rybnik**	0,03–44,44	1,91–914,3	3,16–99,7	0,96–1632,4	2,2–2250,4	10,6–2226,81	Loska i in. (1994)
Kaskada: Irkucki, Bracki, Ust-Ilimski, Rosja**	–	0,41–1,2	1,35–7,44	0–9,21	7–17,04	0–63	Karnauchova (2008)
zbiorniki na Dnieprze, Ukraina*	0,5–1,8	15–18	–	35–50	–	–	Linnik (2000)
Alzate, Meksyk	–	<17–186	<23–440	<12–452	–	800–33080	Pérez i in. (1999)

Rzeki:									
Rivers:									
Raba powyżej ZD	0,02–0,65	0,2–5,8	1,4–16,3	1,5–68,8	1,5–138	6,0–928	obecne badania (present studies)		
Raba poniżej ZD	0,01–0,21	0,2–6,7	1,5–12,5	2,1–73,0	7,0–493,3	19,6–819	obecne badania (present studies)		
Raba	–	–	5–13,65	18–74,25	12,13–55,0	–	Pasternak i Antoniewicz (1971)		
Górny Dunajec	0,7–2,4	3,9–4,2	1,3–4	5,2–13	10,2–43,9	104–289	Górska i Kulig (2009)		
Narew	0–5	4–27	2–14	11–84	–	–	Szymczyk i in. (2007)		
Drama	1–12	40–100	5–70	5–40	130–410	330–830	Kostecki i in. (1998a)		
Wisła poniżej Przemszy	4,7±2,2	25,9±15,7	13,4±6,2	305±95,6	–	–	Kasza i Wojtan (2002)		
Odra**	0,002–1,09	Nd–10,9	0,1–23,5	1,26–202	0,82–334	2–1861	Helios-Rybicka i in. (2005)		
Venta, Litwa	0,04	0,3	0,9	2,7	–	–	Klavins i in. (2000)		
Axios/Vardar, Grecja	0,72–43,0	0,28–229,5	–	47–341	–	–	Milovanovic (2007)		
Guadaira, Hiszpania	–	3,6–20,5	10–20	20–190	109–276	60–400	González i in. (2000)		

\* sączone przez sączek 0,4 µm (filtered through a filter 0,4 µm), \*\* sączone przez sączek 0,45 µm (filtered through a filter 0,45 µm)

\*\*\* Czaplicka-Kotas i in. (2005) – średnie roczne i odchylenie standardowe dla różnych stanowisk (annual average and standard deviation for various sites)

Tabela 38. Całkowite stężenia metali w osadach różnych zbiorników zaporowych i rzek  
Table 38. The total metal concentrations in the sediments of different dam reservoirs and rivers

Zbiorniki zaporowe Dam reservoirs	Cd µg g <sup>-1</sup>	Pb µg g <sup>-1</sup>	Cu µg g <sup>-1</sup>	Zn µg g <sup>-1</sup>	Mn µg g <sup>-1</sup>	Fe mg g <sup>-1</sup>	Źródło danych References
Dobczycki	0,33–2,4	11,5–40,7	9,3–44,2	16,5–264,4	156–2355	10,3–43,8	obecne badania (present studies)
Czorszyński	0,7–2,1	12,0–23,2	14,8–34,1	84,7–296,1	336–21,5	14,1–39,9	obecne badania (present studies)
Rożnowski	1,4–2,6	16,9–26,3	27,5–38,4	78,5–189	619–1381	20,6–38,1	obecne badania (present studies)
Rożnowski <sup>6</sup>	0,212–0,672	14,3–32,4	17,9–38,8	85,1–149,7	488–3488	–	Skwarczek (2005)
Rożnowski <sup>1</sup>	0,8±0,1	23,1±1,5	30±2,0	144,7±12,4	–	–	Wojciechowski (1998)
Rożnowski <sup>1</sup>	–	44–250	24,3–108,7	66–238	500–1429	–	Pasternak i Gliński (1972)
Dobczycki <sup>2</sup>	0,11–0,96	10–72	9–38	70–170	258–1648	13,0–34,4	Reczyński i in. (2006)
Sollina <sup>1</sup>	0,12–1,04	10,73–33,71	21,69–37,57	–	–	–	Gruca-Rokosz i in. (2004)
Besko <sup>1</sup>	0,05–1,55	1,68–47,95	4,45–55,06	69,2–180,3	–	1,68–47,90	Baran i in. (2001)
Krempna <sup>1</sup>	0,14–0,32	9,3–17,2	14,2–33,2	–	–	–	Madeyski i Tarnawski (2006)
Zemborzycki <sup>1</sup>	0,6–3,0	16,9–61,4	–	12,5–287	–	–	Lięża i in. (2004)
Zemborzycki <sup>3</sup>	–	10–50	19–52	12–92	90–439	0,844–15,26	Solecki i Chibowski (2000)
Zegrzyński <sup>1</sup>	<0,35	ok. 17	ok. 10	ok. 75	ok. 800	ok. 15	Jurkiewicz-Karnakowska i Królać (1999)
Dzierżono Małe <sup>3</sup>	4–5,25	83,5–137,5	20,7–42,3	400–955	427–635	11,1–22,7	Kostecki i in. (1998b)
Goczałkowicki <sup>1</sup>	0–7,9	22–108,0	5–30	42,3–414	230–1440	3,38–35,75	Kwapuliński i in. (1991)
Włodawek <sup>6</sup>	nd–13,3	35,9–68,8	32–55,8	158–650	–	–	Gierszewski (2008)
Rybnik <sup>4</sup>	2,4–85,06	11,01–315,00	16,0–1116,9	50,8–2441,4	246,6–4215,4	3,98–98,51	Loska i Wiechula (2003)
Kozłowa Góra <sup>4</sup>	0,31–19,7	15,2–525,8	–	64–2264	–	–	Ryborz-Masłowska i in. (2000)
Kozłowa Góra <sup>3</sup>	2,8–22,7	105–1373	6,8–112,5	290–1875	109–784	–	Reczyńska-Dutka (1985b)
Dzierżono Duże <sup>1</sup>	5,28–63,04	63,58–238,90	32,2–157,5	–	–	–	Kelany i in. (2007)
Turawa <sup>1</sup>	<0,02–92,8	1,42–515	0,88–189	17,1–2520	–	–	Ciestelczyk i Kusza (2007)

Kunas, Litwa <sup>1</sup>	0,08–0,42	9,9–36	5,0–31	27–106	360–1900	8,5–45	Kroupiene (2007)
Nowosybirski, Rosja <sup>1</sup>	–	8–28	18–58	15–125	160–1280	7,6–55	Trounova i Sokolovskaya (2000)
Kujbyszewski, Rosja <sup>1</sup>	–	10–48,5	13–80	60–285	500–8500	5,30–2,91	Kocharyan i in. (2003)
Wettingen, Szwajcaria <sup>6</sup>	0,41	34,4	37,5	121,5	–	–	Wildi i in. (2004)
Verbois, Szwajcaria <sup>6</sup>	0,48	32,22	32,26	82,44	–	–	Wildi i in. (2004)
Seyhan, Turcja <sup>1</sup>	1,55–2,44	–	12,4–23,8	32,88–43,34	595,1–904,8	30,64–43,2	Çevik i in. (2009)
Malter, Niemcy <sup>1</sup>	Max 91	Max 740	Max 240	Max 1900	–	–	Müller i in. (2000)
Cajarc, Francja <sup>1</sup>	12,6–294	111–1280	40,6–264	909–10000	–	–	Audry i in. (2004b)
Patroon, USA <sup>1</sup>	Max 25	Max 3600	–	–	–	–	Arnason i Fletcher (2003)
Dillon, USA <sup>1</sup>	5–13	64–299	31–195	912–3217	353–14171	8,95–31,91	Munk i Faure (2004)
Guanting Beijing <sup>5</sup>	0,29–2,03	18,2–148,7	11,8–50,5	41,4–421,3	–	–	Zhang i in. (2002)
Keban, Turcja <sup>1</sup>	–	–	32,7	1473	779	16,500	Kulahci i Dođru (2006)
Rzeki							
Rivers							
GórnaWiśła <sup>6</sup>	3–515	15–2095	11–994	60–15549			Helios-Rybicka (1986)
Odra <sup>7</sup>	1,22–21,7	29–427	34,1–298	77,6–3113	329–6020	16,69–79,46	Helios-Rybicka i in. (2005)
Biała Przemysza <sup>6</sup>	110–185	1675–5235	29–111	17880–45500	603–1377	25,6–52,0	Ciszewski (1998)
Mała Panew <sup>7</sup>	0,18–559	26,2–3309	3,97–483	126–11153			Aleksander-Kwaterczak i Helios-Rybicka (2009)
Aire, Anglia <sup>2</sup>	6,8–12,3	55–209,3	53,2–148,5	108,0–1046,1			Dawson i Macklin (1998)

Badane frakcje ziarnowe: <sup>1</sup> – nieprzesiany osad, frakcje: <sup>2</sup> < 2 mm, <sup>3</sup> < 1 mm, <sup>4</sup> < 0,25 mm, <sup>5</sup> < 0,2 mm, <sup>6</sup> < 0,063 mm, <sup>7</sup> < 0,020 mm  
 (Studied grain fractions: <sup>1</sup> – not sieved sediment, fractions: <sup>2</sup> < 2 mm, <sup>3</sup> < 1 mm, <sup>4</sup> < 0,25 mm, <sup>5</sup> < 0,2 mm, <sup>6</sup> < 0,063 mm, <sup>7</sup> < 0,020 mm)



unova i Sokolovskaya 2000) i Kujbyszewski (Kocharyan i in. 2003), szwajcarskich zbiorników Wettingen poniżej Zurychu i Verbois poniżej Genewy, w przeszłości wykazujących znaczne zanieczyszczenie, a obecnie niskie koncentracje metali (Wildi i in. 2004), czy Zbiornika Seyhan w Turcji (Çevik i in. 2009). Stężenia niektórych metali były nieco niższe od ich stężeń spotykanych w osadach zbiorników będących pod większym wpływem zanieczyszczeń antropogenicznych, np. Dzierżno Małe (Kostecki i in. 1998b), Goczałkowicki (zwłaszcza Cu) (Kwapuliński i in. 1991), Włocławek (Gierszewski 2008), a zdecydowanie niższe od stężeń metali występujących w osadach zbiorników usytuowanych w rejonach oddziaływania zanieczyszczeń miejskich i przemysłowych, np. Rybnik (Loska i Wiechuła 2003), Kozłowa Góra (Ryborz-Masłowska i in. 2000, Reczyńska-Dutka 1985b), Dzierżno Duże (Kelany i in. 2007), Turawa (Ciesielczuk i Kusza 2007), Malter w Niemczech (Müller i in. 2000), Cajarc we Francji (Audry i in. 2004b), Patron (Arnason i Fletcher 2003) i Dillon w USA (Munk i Faure 2004), Guanting w Chinach (Zhang i in. 2002), Keban w Turcji (Kulahci i Doğru 2006), czy w osadach zanieczyszczonych odcinków rzek, np. Wisły (Helios-Rybicka 1993), Odry (Adamiec i Helios-Rybicka 2002b), Białej Przemszy (Ciszewski 1998), Małej Panwi (Aleksander-Kwaterczak i Helios-Rybicka 2009) czy Aire w Anglii (Dawson i Macklin 1998). Na uwagę zasługują podwyższone stężenia Zn w osadach karpackich zbiorników w porównaniu do Zbiornika Zegrzyńskiego (Jurkiewicz-Karnakowska i Królak 1999) czy Zemborzyckiego (Solecki i Chibowski 2000). W pewnym stopniu może być to spowodowane różnicą w badanych frakcjach ziarnowych. Podsumowując, osady badanych karpackich zbiorników były w małym stopniu zanieczyszczone metalami ciężkimi.

Stężenia metali ciężkich w badanych karpackich zbiornikach kształtowane były przez czynniki naturalne i antropogeniczne. Do tych ostatnich należą: ścieki komunalne i przemysłowe z miast położonych wzdłuż Dunajca (Zakopanego, Nowego Targu i Nowego Sącza), Raby (Rabki, Mszany i Myślenic) i okolicznych wsi; zanieczyszczenia obszarowe pochodzenia rolniczego, związane z hodowlą zwierząt i nawożeniem mineralnym; spływy wód deszczowych z miast, wsi i dróg (wzdłuż Raby usytuowana jest droga Kraków-Zakopane); odcieki z wysypisk śmieci i odpadów, odpływy z niewłaściwie przechowywanych nawozów mineralnych i organicznych i środków ochrony roślin, zanieczyszczenia pochodzenia atmosferycznego (Pawlik-Dobrowolski 1993, Pawlik-Dobrowolska i Pawlik-Dobrowolski 1993, Mazurkiewicz-Boroń 2002, Górską i Kulig 2009). Dopływowi zanieczyszczeń obszarowych sprzyja rolniczy charakter zlewni z rozdrobnioną gospodarką. Gleby w zlewni Raby charakteryzuje naturalna (kl. 0) zawartość Cd, Pb i Cu oraz podwyższona (kl. I) zawartość Zn, a w zlewni Dunajca naturalna (kl. 0) zawartość Cu i Pb oraz naturalna i podwyższona (kl. 0 i I) zawartość Cd i Zn (Raport o stanie.. 2007).

Wykazane fluktuacje stężeń metali i korelacje z przepływem wskazują, że głównym źródłem Cd w Rabie było zanieczyszczenie obszarowe, Cu i Zn – komunalne i w mniejszym stopniu obszarowe, Pb – ruch samochodowy, zanieczyszczenia komunalne i obszarowe, Mn – komunalne i obszarowe, a Fe – obszarowe. Na obszarowe źródła zanieczyszczenia Raby i karpackich zbiorników badanymi metalami wskazuje głównie ich zależność od zawartości azotanów (Cd, Pb, Cu, Zn i Mn) oraz istotnie wyższe stężenia Cu w wodzie (ZD i ZR > ZC), a Cd (ZR > ZD i ZC) i Cu (ZD > ZC) w osadach zbiorników charakteryzujących się większą powierzchnią zlewni i użytków rolnych w zlewniach. Azot mineralny w wodzie Raby pochodzi głównie ze spływów powierzchniowych ze zlewni użytkowanej rolniczo (Wróbel i Wójcik 1990, Pawlik-Dobrowolski 1993, Mazurkiewicz-Boroń 2002), a jego źródłem są nawozy wprowadzane do gleb (Mazurkiewicz-Boroń 2000). Nawozy azotowe mogą zawierać wysokie stężenia (w  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) Cd (0,05–8,5), a nawozy fosforowe Cd (0,1–170) oraz innych metali ciężkich (Pb 7–225, Cu 1–300, Zn 50–1450, Mn 40–2000) (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Fosfor jest słabo roz-

puszczalny i w małym stopniu ulega wymywaniu z gleb (Wróbel 1997). Wiadomo jednak, że wieloletnie stosowanie nawozów fosforowych jest głównym źródłem Cd w ekosystemach wodnych usytuowanych na terenach rolniczych (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007). Związek między stężeniami Cd i fosforanów stwierdzono już we wcześniejszych badaniach (Szarek-Gwiazda i Mazurkiewicz-Boroń 2006). Znaczącym źródłem Cu jest wykorzystywanie odpadów organicznych do nawożenia gleb (np. osadów ściekowych, komunalnych, z ferm trzody chlewnej) oraz stosowanie środków ochrony roślin. Na obszarowe i punktowe źródła zanieczyszczenia Cd, Pb, Cu, Mn i Fe rzeki Raby wskazuje ich zależność od związków fosforu, których głównym źródłem (ok. 60%) w rzece są zanieczyszczone lub źle oczyszczone ścieki, a w mniejszym stopniu spływy powierzchniowe (Pawlik-Dobrowolski 1993, Mazurkiewicz-Boroń 2000, 2002, Wróbel 1997, Mazurkiewicz-Boroń i in. 2009). Wody i osady zbiorników usytuowanych w zlewniach o charakterze rolniczym mogą wykazywać podwyższone lub bardzo wysokie stężenia niektórych metali (głównie Cd, Cu i Zn) (Ghrefat i Yusuf 2006, Kulahci i Doğru 2006, Karnaukhova 2008). Stężenia Zn w osadach Zbiornika Keban w Turcji osiągały aż 1473  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Kulahci i Doğru 2006), a głównym ich źródłem były nawozy i pestycydy używane w rolnictwie oraz stosowanie osadów ściekowych do nawożenia gleb.

Zanieczyszczenia pochodzenia atmosferycznego są znaczącym źródłem metali ciężkich w zbiornikach zaporowych usytuowanych w rejonach przemysłowych i o dużej gęstości zaludnienia (Reczyńska-Dutka 1985b, Kwapuliński i in. 1995, Loska i Wiechuła 2003, Shotbolt i in. 2006). Znaczące zanieczyszczenie atmosfery w rejonie ZD w latach 1986–1990 spowodowane było oddziaływaniem emisji bliskiego (przemysł metalurgiczny) oraz średniego i dalekiego zasięgu (energetyka), tj. głównie przez Zespół Elektrowni w Jaworznie i Trzebini, Elektrownię Skawina i Hutę im. Sendzimira (Manecki i Tarkowski 1993). Ilości opadających pierwiastków były podobne do występujących na obszarach uznanych za zagrożone w wyniku oddziaływania czynników antropogenicznych. Udział Zn w mokrym opadzie zanieczyszczeń atmosferycznych stanowił ok. 25% ogólnego obciążenia Zbiornika Dobczyckiego (Pawlik-Dobrowolska i Pawlik-Dobrowolski 1993, Pawlik-Dobrowolski 1993). Badania IMGW prowadzone w latach 1999–2006 wykazały malejącą depozycję Pb, Zn, Ni i Fe, a rosnącą Cu w zlewniach badanych karpaccich zbiorników. Woda opadowa zbierana była na stacjach pomiarowych w Nowym Sączu i na Kasprowym Wierchu w sposób ciągły i analizowana w cyklach miesięcznych (Raport o stanie... 2007). W latach 2005–2008 nastąpiło dalsze zmniejszenie obciążenia zlewni badanych zbiorników Cd, Pb i Fe, natomiast obciążenie Mn nie uległo zasadniczym zmianom (<http://www.gios.gov.pl/chemizm/index.html>). Obserwowane obniżenie stężeń Cd i Zn w wodzie Raby i Zbiornika Dobczyckiego w badanych latach mogło więc być spowodowane zarówno zmniejszeniem obciążenia zlewni zanieczyszczeniami pochodzenia atmosferycznego, jak i zmniejszeniem dopływu ścieków komunalnych.

Dodatknie korelacje między stężeniami metali (Cd, Cu, Pb i Zn) wskazują na ich wspólne lub podobne źródła geochemiczne lub antropogeniczne lub/i na ich podobne „zachowanie się” w środowisku wodnym. Silne korelacje między Cd, Pb i Zn występują w ściekach (Alloway 1995), dlatego ich współwystępowanie w osadach badanych zbiorników może wskazywać na pochodzenie antropogeniczne. Podobnie jak w karpaccich zbiornikach, wzajemne dodatnie korelacje między stężeniami niektórych metali stwierdzano w innych zbiornikach zaporowych, np. Cd, Pb i Zn w Zbiorniku Rybnik (Loska i Wiechuła 2003) i Zbiorniku Guanting w Chinach (Zhang i in. 2002), Cd, Cu, Zn, Mn i Fe w Zbiorniku Seyhan w Turcji (Çevik i in. 2009), a Pb, Cu i Zn oraz Cd i Zn w Zbiorniku Goczałkowickim (Kwapuliński i in. 1991). W osadzie Zbiornika Zemborzyckiego metale (z wyjątkiem Cd i Pb) wykazywały natomiast indywidualną tendencję do akumulacji (Ligeza i in. 2004).

## 5.2. Czynniki kształtujące stężenia metali ciężkich w wodzie rzeki karpackiej

W Karpatach dominuje typ szybkiego krążenia wody wynikający z występowania częstych opadów o znacznym natężeniu, słabej przepuszczalności i ograniczonej wodonośności podłoża, dużych deniwelacji terenu oraz gęstej sieci dolin (Dynowska 1991). Dlatego rzeki karpackie, w tym Raba i Dunajec, charakteryzuje duża zmienność przepływów, co obserwowano również w badanych latach 2005–2008. Obserwowane występowanie wysokich przepływów w okresie wiosenno-letnim jest typowe dla rzek karpackich (Łajczak 1999). Jak już wspomniano (patrz rozdział 4.1.1.), lata 2005 i 2006 można uznać za hydrologicznie przeciętne, 2008 r. za rok hydrologicznie „suchy”, a 2007 r. za rok hydrologicznie „mokry” w porównaniu do średniej z wielolecia ( $10,65 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , Mazurkiewicz-Boroń 2002).

Wody Raby w latach 2005–2008 charakteryzowały dobre warunki tlenowe oraz obojętny, słabo alkaliczny i alkaliczny odczyn typowy dla rzek karpackich (Mazurkiewicz-Boroń 2002, Szalińska i Dominik 2006, Górską i Kulig 2009). Odczyn wody Raby kształtowany jest przez czynniki geologiczne, hydrologiczne, klimatyczne (temperatura) i biologiczne (produkcja pierwotna) (Mazurkiewicz-Boroń 2002). Wyższe pH (8,5–9,2) i zawartości tlenu rozpuszczonego w rzece występowały zazwyczaj w miesiącach zimowo-wiosennych (okresowo w letnich) i wraz z wysokimi wartościami BZT<sub>5</sub> w latach 2005–2008 wskazywały na intensywny przebieg procesów produkcji pierwotnej. Podobną zmienność natlenienia i pH wód Raby stwierdziła we wcześniejszych badaniach Mazurkiewicz-Boroń (2002), a pH w wodzie Dunajca powyżej Zbiornika Rożnowskiego Bombówna (1965). Wyższe pH wód Dunajca powyżej ZC w miesiącach czerwiec-wrzesień obserwowali natomiast Szalińska i Dominik (2006).

Zawartość soli mineralnych w wodach Raby kształtowana jest przez skład podłoża geochemicznego zlewni, warunki klimatyczno-hydrologiczne oraz czynniki antropogeniczne (Mazurkiewicz-Boroń 2002). W składzie jonowym zdecydowaną przewagę wykazywały jony wodorowęglanowe, co potwierdza wyniki badań Mazurkiewicz-Boroń (2002) zaliczającej wody Raby do typu wodorowęglanowo-wapniowego. Uzyskane wartości PEW w wodzie Raby mieściły się w zakresach stwierdzanych wcześniej przez Mazurkiewicz-Boroń (2002). Wyższe wartości PEW, zawartości wodorowęglanów, siarczanów i chlorków występowały głównie w miesiącach zimowych, ale i w innych okresach w latach 2005–2008 przy niskim przepływie wody, gdy rzeki zasilane są głównie wodami gruntowymi, a dopływ ścieków powoduje dodatkowy wzrost zanieczyszczeń. Wyższe wartości PEW, alkaliczności i twardości w okresie jesiennym i zimowym obserwowano wcześniej w wodach Dunajca (Wojtan 1989, Szalińska i Dominik 2006). Wzrost zawartości siarczanów, chlorków, Na, Ca i Mg w wodach Dunajca poniżej większych miejscowości wskazywał na komunalne źródła zanieczyszczenia (Wojtan 1989, Górską i Kulig 2009). Zawartości badanych anionów zależne były od fluktuacji przepływu RO, tak że w czasie wezbrań i powodzi, wskutek rozcieńczenia, obserwowano zazwyczaj niskie stężenia jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Cl}^-$  oraz niskie i średnie stężenia  $\text{HCO}_3^-$ . Wydaje się, że przepływ w głównej mierze wpływał na zróżnicowanie zawartości tych jonów w latach badań, tj. wyższe zawartości chlorków i wodorowęglanów w roku hydrologicznie „suchym” niż „mokrym” lub przeciętnym, a siarczanów w roku hydrologicznie przeciętnym niż „mokrym”. Pawlik-Dobrowolski i in. (1993) wykazali natomiast wzrost zawartości azotanów, siarczanów, N-amonowego, fosforanów wraz ze wzrostem przepływów w mniejszych potokach, na obszarze zlewni rolniczej, dopływających do Zbiornika Dobczyckiego wiążąc go z zanieczyszczeniem obszarowym; N i P są głównym składnikiem nawozów, a jony  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Cl}^-$  występują jako domieszki w nawozach.

Zasobność wody Raby w składniki pokarmowe (N i P) związana jest z zasobnością zlewni oraz uwarunkowaniami klimatyczno-hydrologicznymi (Mazurkiewicz-Boroń 2002). Źródłami biogenów w rzekach są zanieczyszczenia obszarowe (spływy powierzchniowe) i punktowe (patrz rozdział 5.1.). Fluktuacje stężeń azotanów w wodzie Raby, wyższe w okresie zimowo-wiosennym w latach 2005–2008 kształtowały się pod wpływem ich dopływu ze zlewni oraz poborem przez rośliny i były typowe dla rzek karpackich (Mazurkiewicz-Boroń 2002, Szalińska i Dominik 2006). Azotany są łatwo wymywane z gleb w czasie odwilży wiosennej i w czasie opadów (Pawlik-Dobrowolski 1993, Wróbel 1997), co potwierdziły również obecne badania (dodatnie korelacje z przepływem). Wyższe stężenia azotanów spotykane latem i jesienią związane były z dopływem ścieków, a ponadto latem z procesami mineralizacji materii organicznej, czemu sprzyja wysoka temperatura. Podobne zjawisko obserwowano również w Dunajcu (Szalińska i Dominik 2006).

Fluktuacje stężeń metali ciężkich w RO w latach 2005–2008 były wynikiem kompleksowego oddziaływania czynników klimatyczno-hydrologicznych, zlewniowych, aktywności biologicznej i procesów fizyczno-chemicznych zachodzących w rzece. Głównym czynnikiem kształtującym stężenia Cd, Pb (dodatnie korelacje z przepływem) i Fe (brak korelacji), a w mniejszym stopniu Mn w wodzie Raby był przepływ. W badanych latach wielokrotnie notowano podwyższone przepływy, pięciokrotnie wysokie przepływy ( $> 100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , Wilk-Woźniak 2009) i dwukrotnie wezbrania powodziowe ( $> 300 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , Materek 2000). Towarzystwo im wysokie stężenia Fe i podwyższone Mn, czyli pierwiastków, które są pospolite w skorupie ziemskiej (Fe ok. 5%, Mn ok. 0,1%) (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Wzrost stężeń Fe i Mn w Rabie (Wróbel 1997), a Fe w Dunajcu (Szalińska i Dominik 2006) w okresie wezbrań był już stwierdzany wcześniej. Stężenie Fe dochodziło do  $3 \text{ mg dm}^{-3}$ , podczas gdy jego średnie stężenie wynosiło  $50 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$  (Szalińska i Dominik 2006). Wzrost stężeń Fe, Mn, Al i zawiesiny mineralnej wraz ze wzrostem przepływu był obserwowany w wodach różnych rzek niezależnie od rodzaju rejonu (wiejski, przemysłowo-miejski, historycznie zanieczyszczony), w którym były usytuowane (Neal i in. 1997). W Rabie wraz ze wzrostem przepływu obserwowano również wzrost stężeń Cd i Pb, których źródłem były zanieczyszczenia obszarowe. Skutkiem było występowanie wyższych stężeń Cd w wodzie Raby w latach hydrologicznie przeciętnych niż w „suchym”.

Jak już wspomniano, procesowi erozji zlewni rzek karpackich sprzyja niewłaściwy sposób zagospodarowania gruntów (Pawlik-Dobrowolski 1993, Wiśniowska-Kielan i Klima 2005). O znaczącej erozji zlewni świadczy wysoka zawartość materiału unoszonego rzeką w czasie wysokich przepływów. Przeciętne rozmiary denudacji odpływowej (odprowadzanie materiału unoszonego w dorzeczu) w zlewniach nizinnych dopływów rzeki Wisły wynoszą  $5 \text{ t km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ , w zalesionych beskidzkich zlewniach  $15\text{--}200 \text{ t km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ , a w zlewniach beskidzkich w dużym stopniu użytkowanych rolniczo  $200\text{--}300 \text{ t km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ . Ponadto przeciętne rozmiary transportu materiału unoszonego rzeką są nawet kilkakrotnie wyższe w miesiącach letnich niż wiosennych (Łajczak 1999), a szczególnie po długotrwałym okresie występowania wysokich temperatur, które sprzyjają nagromadzeniu metali w glebie, a deszcze powodują ich wymywanie z intensywnie nawożonych pól. Wiosną przesiąkanie wody w rozmarzające podłoże jest słabe, a rośliny intensywnie pobierają składniki mineralne (Wiśniowska-Kielan i Klima 2005), stąd też wysokie stężenia Cd, Pb i Fe w latach 2005–2008 często obserwowano w Rabie w miesiącach letnich, kiedy występowały długotrwałe opady, typowe dla karpackiej części dorzecza Wisły. Zwiększone wymywanie Mn ze zlewni górskich potoków w czasie wystąpienia opadów po długim, suchym lecie stwierdzono w południowo-wschodniej Szkocji i północnej Anglii (Abesser i in. 2006, Hardie i in. 2007). Podwyższone stężenia badanych metali ciężkich w RO podczas wy-

sokich przepływów i powodzi, poza dopływem zanieczyszczeń obszarowych, mogły pochodzić z opadów atmosferycznych oraz z resuspensji osadów rzecznych, które w takich sytuacjach często działają jako „wtórne” źródła zanieczyszczenia (Baborowski i in. 2004, Wilber i Hunter 2007). Stężenia metali w wodzie opadowej na obszarze zlewni zbiorników charakteryzowało znaczne zróżnicowanie, zarówno w ciągu roku jak i w okresie wezbrań i powodzi (<http://www.gios.gov.pl/chemizm/index.html>). Okresowo przekraczały one od 3 do 20 razy stężenia Cd i Zn (lata 2005–2008), od 3 do 9 razy Cu (lata 2005–2008) i Pb (2007) i 2 razy Fe (2008) występujące w wodzie Raby i stanowiły dodatkowe źródło zanieczyszczenia. Wysokie stężenia metali w wodach opadowych występują zazwyczaj po długotrwałym okresie suszy (Osmólska-Mróż 1997).

Brak lub słaby związek stężeń metali ciężkich z przepływem wynika z jednej strony z faktu, że ich zawartość w spływach powierzchniowych z karpackiej zlewni zależy od ilości, intensywności i okresu opadu, rodzaju i zaawansowania roślin, rodzaju nawożenia (Wiśniowskiej-Kielan i Klima 2005b) a z drugiej z ich znacznej fluktuacji w czasie wezbrania (Förstner i Whittmann 1983, Audry i in. 2004 a). Stężenia metali w dużej mierze zależą od ilości i rodzaju zawiesiny, która jest zmienna w czasie przepływu (Schäfer i Blanc 2002, Audry i in. 2004a). Stężenia metali ciężkich w drobnocząsteczkowej zawieszynie mogą być nawet ponad 100 000 razy wyższe niż w formie rozpuszczonej w wodzie (Horowitz 1991). Dlatego transport Cd, Pb, Mn i Fe z drobnocząsteczkową zawiesziną w czasie powodzi w czerwcu 2005 i wrześniu 2007, której wzrost zawartości obserwowano w osadzie ZD po powodzi, mógł być przyczyną występowania ich podwyższonych stężeń w wodzie Raby. Podobnie, wzrost stężeń metali ciężkich w wodzie rzeki Soły i nieznaczny ich wzrost (zwłaszcza Pb) w innych prawobrzeżnych dopływach Wisły (Rabie, Dunajcu i Breniu) notowano również w czasie przejścia fali powodziowej w lipcu 1997 r. (Maciejewski i Szczepański 1999). Neal i in. (1997), Schäfer i Blanc (2002) oraz Audry i in. (2004a) badając wpływ czynników hydrologicznych, również powodzi, na stężenia i formy występowania metali ciężkich w wodzie rzek Francji stwierdzili, że natura tych procesów jest skomplikowana i wynika z heterogenności systemu. Fluktuacje stężeń większości metali oraz głównych jonów w wodzie rzek związane były głównie z udziałem źródeł naturalnych, przemysłowych i miejskich w ich zlewniach oraz z hydrologicznym mieszanym dopływającym wód rzek (Jarvie i in. 1997, Neal i in. 1997). Znaczący wzrost stężeń różnych pierwiastków (Ni, Pb, Al, Fe) przy wyższym przepływie rzeki pojawiał się w rejonie występowania złóż mineralnych, natomiast ich zmniejszenie stwierdzono w rzekach, których głównym źródłem zanieczyszczenia były ścieki przemysłowe i miejskie, gdyż „rozcieńczyły” je wody deszczowe i spływy powierzchniowe z łąd. Z kolei w systemach burzowych na obszarach miejskich wraz ze wzrostem przepływu następował wzrost stężeń metali ciężkich związany z „first flush effect”, czyli usuwaniem zanieczyszczeń z dachów, powierzchni dróg i atmosfery, a ich najwyższe stężenia występowały zazwyczaj przed maksimum przepływu (Xanthopolous i Hahn 1993, Wilber i Hunter 2007). Wyniki przeprowadzonych badań wykazujące wzrost stężeń metali ciężkich (Cd, Pb, Fe i Mn) w czasie powodzi w wodzie karpackiej rzeki, której zlewnie charakteryzuje niewłaściwe użytkowanie zlewni uzupełniają dotychczasową wiedzę.

Wysokie stężenia metali (głównie Pb, Mn, Cu, Zn) obserwowane przy przeciętnych i niskich przepływach mogły być spowodowane dopływem zanieczyszczeń ze źródeł punktowych (dodatnie korelacje z zawartością ortofosforanów lub Pog, patrz rozdział 5.1.) szczególnie silnie uwidaczniających się podczas takich przepływów (Schäfer i Blanc 2002). Występowanie wyższych stężeń Cu, Cd, i Zn (dodatnie korelacje z BZT<sub>5</sub>) oraz Pb w wodach Raby w czasie takich przepływów mogły być również związane z migracją tych metali w formie kompleksów z rozpuszczoną materią organiczną. Stężenia i formy chemiczne metali ciężkich związanych

z rozpuszczoną materią organiczną (DOM) zależą od jej ilości i składu, właściwości metalu oraz pH i Eh (Szpakowska i in. 1998, Szpakowska 1999, Karlik i Szpakowska i 1999). Zawartość rozpuszczonego węgla organicznego (DOC) w wodach zbiorników może dochodzić do  $30 \text{ mg dm}^{-3}$  (Górniak i in. 2002). Główną frakcją DOC (50–75%) stanowią substancje humusowe będące mieszaniną kwasów organicznych (kwasy fulwowe i huminowe) (Szpakowska i in. 1986). Grupy funkcyjne (karboksylowe, hydroksylowe, aminowe, sulfhydrylowe) wykazują zdolność do tworzenia połączeń z metalami ciężkimi (Cd, Pb, Cu i Zn) modyfikując ich biodostępność i transport oraz zwiększając ich zawartość w wodzie (Linnik i Vasilchuk 2005). Natomiast substancje humusowe występujące w okresie podwyższonego przepływu rzek (np. wiosną, topnienie śniegu) zawierają głównie wysoko cząsteczkowe substancje pochodzenia allochtonicznego, które mają niższą zdolność wymienną (Linnik 2000). Na transport Cu z materią organiczną (wyrażoną BZT<sub>5</sub>) wskazują ich wyższe stężenia w miesiącach wiosennych i letnich, wysokie mediany w hydrologicznie „suchym” 2008 roku oraz wzajemne korelacje. Rozpuszczone organiczne ligandy konkurują z minerałami ilastymi (Van den Berg i in. 1987) i tlenkami Fe (Förstner 1986) w sorpcji metali ciężkich. Przy pH ok. 9, które sporadycznie występowało w rzece Rabe, dominuje sorpcja metali przez tlenki Fe (Förstner 1986).

Cykl geochemiczny Fe w wodzie RO kształtowany był przez pH i warunki redoks, podobnie jak w innych ekosystemach wodnych (Taillefert i Gaillard 2002, Szarek-Gwiazda i Żurek 2006). Słabo alkaliczny i alkaliczny odczyn, dobre natlenienie i nasycenie tlenem wód Raby (szczególnie wiosną – średnio 105%) sprzyjały wytrącaniu związków Fe i współwytrącaniu jonów metali. Wydaje się, że było to główną przyczyną występowania niższych stężeń Fe w wodzie rzeki w miesiącach wiosennych. Wzajemne korelacje między Mn i Fe wskazują na podobieństwa w ich cyklu geochemicznym. Związki Fe odgrywały istotną rolę w transporcie Cu (2007), Pb i Zn (2006), a związki Mn w transporcie Cd (2008) Cu (2006 i 2007) i Pb (2007) w RO potwierdzając, że mają one duże znaczenie w procesach sorpcji metali śladowych (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Korelacje między stężeniami Mn i Fe a stężeniami Cu stwierdzone w hydrologicznie „mokrym” 2007 r. mogą wskazywać, że metale te pochodziły głównie z erozji gleb. Miedź w glebach wiązana jest przez materię organiczną, minerały ilaste i wodorotlenki Fe, Mn i Al (Kabata –Pendias i Pendias 1999). Zależność stężeń Pb od stężeń Fe była oczekiwana, gdyż wiadomo, że Pb łatwo wiąże się z tlenkami Fe (Taillefert i Gaillard 2002), a występowanie podwyższonych stężeń obu tych metali latem przy wyższych przepływach wydaje się być głównie związane z erozją gleb. Wskazują na to również dodatnie korelacje stężeń Pb z przepływem, a ujemne z zawartością soli mineralnych, których niższe koncentracje wówczas obserwowano. Stężenia pierwiastków, których migracja związana była ze związkami Fe i Mn, wykazywały zależność od pH (Pb 2008) i warunków redoks (Cu 2005–2008).

### 5.3. Wpływ zbiornika zaporowego na stężenia metali ciężkich w wodzie rzeki karpackiej

Przeprowadzone badania wykazały zróżnicowany wpływ zbiornika (ZD) na migrację metali ciężkich w rzece usytuowanej poniżej. Woda w zbiorniku podlega różnym procesom fizycznym, chemicznym i biologicznym, dlatego woda opuszczająca zbiornik może mieć mocno zmodyfikowany skład fizyczno-chemiczny w stosunku do wody zasilającej zbiornik. Duże znaczenie ma usytuowanie warstwy wody w zbiorniku, z której jest ona spuszczana, gdyż wpływa to na jej jakość (Kasza 2009). W przypadku Zbiornika Dobczyckiego stosowane były upusty dolne. Retencja wody i procesy zachodzące w Zbiorniku Dobczyckim w niewielkim stopniu kształtowały

stężenia Cu; w wodzie dopływającej do zbiornika jej migracja związana była z podobnymi parametrami, wykazywała podobną zmienność w ciągu roku i w badanych latach jak w rzece powyżej zbiornika. W przypadku Cd, Pb, Zn, Mn i Fe widoczny był zarówno wpływ zlewni, jak i procesów zachodzących w zbiorniku w kształtowaniu ich stężeń. Na wpływ zlewni wskazuje zależność stężeń Cd, Pb, Cu i Zn od stężenia azotanów lub ortofosforanów w RD. Z drugiej strony, przepływ słabiej kształtował stężenia Pb, a silniej Cd, Cu i Fe w RD niż w RO. Zależność stężeń Cd, Cu i Fe w RD od przepływu mogła być wynikiem zarówno przesuwania się mas wody ze zlewni, jak również resuspensji osadów, które w środkowej, a zwłaszcza przyzaporowej części zbiornika miały charakter ilasty i wysokie stężenia metali ciężkich. Związki Mn i Fe w RD wykazywały mniejsze znaczenie w migracji innych metali ciężkich niż w rzece powyżej zbiornika.

Procesy eutrofizacyjne zachodzące w ZD kształtowały wartości niektórych parametrów fizyczno-chemicznych i stężeń Cd, Mn, Fe, Pb i Zn w wodzie Raby poniżej zbiornika. Ich skutkiem było występowanie niższego pH i zawartości tlenu rozpuszczonego oraz wyższej zawartości materii organicznej (wyrażonej w BZT<sub>5</sub>) w rzece poniżej zbiornika w okresie letniej stagnacji i wczesną jesienią w porównaniu do rzeki zasilającej, co stwierdzano również w innych zbiornikach (Kasza 2009). W tym okresie skutki „zasilania wewnętrznego” zbiornika przez Mn i Fe i związanych z nimi Pb, Zn i Cd ujawniały się wzrostem stężeń tych pierwiastków w rzece poniżej zbiornika. Wskazywała na to również zależność stężeń Mn, Pb i Zn od warunków redoks, a Fe od pH w RD, jak również występowanie istotnie wyższych stężeń Mn (2006–2008) i Cd (2008) w Rabie poniżej zbiornika w porównaniu do rzeki zasilającej. Jak już wspomniano, procesy eutrofizacyjne zachodzące w ZD kształtowane są przez czynniki klimatyczno-hydrologiczne (Mazurkiewicz-Boroń 2002), dlatego najsilniejszych ich skutków należy się spodziewać w latach, gdy podwyższone przepływy występują poza okresem letniej stratyfikacji, co wykazały wyniki niniejszych badań. Występowanie podwyższonych stężeń Mn, Fe i Pb w okresie późnego lata i jesieni w rzekach poniżej innych zbiorników zaporowych, np. Fe poniżej Zbiornika Rożnowskiego (Bombówna 1965), Fe i Pb poniżej Zbiornika Czchów (Wiśniowska-Kielan i Niemiec 2005a), a Mn poniżej Zbiornika Kozłowa Góra (Reczyńska-Dutka 1985a) i Zbiornika Mulde w Niemczech (Mueller i in. 1998) może również wskazywać na „zasilanie wewnętrzne” wód zbiorników metalami ciężkimi.

Porównanie ładunków metali ciężkich w wodzie Raby (RO i RD), która głównie zasila Zbiornik Dobczycki (88,6% całkowitego dopływu, Mazurkiewicz 1988) wskazuje na akumulację w zbiorniku Pb i Zn, a odpływ z niego Fe i Mn niezależnie od czynników klimatyczno-hydrologicznych, choć nasilenie procesów akumulacji czy uwalniania metali ze zbiornika było od nich uzależnione. Większa akumulacja Pb i Zn w zbiorniku i większy odpływ Mn zachodziły w roku hydrologicznie „suchym”, a większy odpływ Fe ze zbiornika w roku hydrologicznie „mokrym”. Akumulacja Cd zachodziła w roku hydrologicznie „mokrym”, w którym większe jego ilości docierały do zbiornika, a jego odpływ wystąpił w roku hydrologicznie „suchym”. Wyniki potwierdzają wpływ „zasilania wewnętrznego” zbiornika na zanieczyszczenie Mn, Fe i Cd rzeki usytuowanej poniżej. Większość badań wskazuje na znaczną akumulację metali ciężkich w zbiornikach zaporowych (Pita i Hyne 1975, Reczyńska-Dutka 1985a, Kostecki 2003, Kasza i Wojtan 2002, Karnaukhova 2008). Przykładowo w Zbiorniku Kozłowa Góra zakumulowane zostało do ok. 70% Cd i Zn wnoszonych z rzeką Brynicą (Reczyńska-Dutka 1985a), w Zbiorniku Dzierżono Małe ponad 90% Zn (Kostecki 2003), w Zbiorniku Irkuckim w Rosji ok. 60% Cu, a w Zbiorniku Brackim w Rosji 69,3% Mn, czemu sprzyjało dobre natlenienie wód (Karnaukhova 2008). Podobnie jak w obecnych badaniach, obserwowano znaczący odpływ Mn ze Zbiornika Kozłowa Góra (Reczyńska-Dutka 1985a) i Zbiornika Goczałkowickiego (Kasza i Wojtan 2002).

#### 5.4. Czynniki kształtujące stężenia metali ciężkich w wodach zbiorników karpackich

Zjawiska hydrobiologiczne zachodzące w zbiornikach podgórskich warunkowane są dopływem wody, czasem jej retencji, morfometrią misy i zależnościami termiczno-gęstościowymi (Mazurkiewicz-Boroń 2002). Wody badanych zbiorników, podobnie jak Raby, należały do typu wodorowęglanowo-wapniowego. Obserwowane warunki termiczne, zazwyczaj słabo alkaliczny i alkaliczny odczyn oraz dobre natlenienie (z wyjątkiem hypolimnionu latem) wód ZD, ZC i ZR są typowe dla tych zbiorników (Bombówna 1965, Mazurkiewicz-Boroń 2002, Szarek-Gwiazda i Mazurkiewicz-Boroń 2002, Szalińska i Dominik 2006). Wyższa zawartość wodorowęglanów i pH wód ZR niż ZD i ZC zależne były głównie od właściwości chemicznych skał w jego zlewni. Temperatura, zawartość tlenu rozpuszczonego i pH wykazywały od maja stratyfikację w słupie wody zbiorników, co również jest dla nich typowe (Mazurkiewicz-Boroń 2002). Kształtowane one były przez reżim hydrologiczny dopływających karpackich rzek, co potwierdza wcześniejsze badania Mazurkiewicz-Boroń (2002). Warunki klimatyczno-hydrologiczne w 2005 r. (wezbranie powodziowe w czerwcu, wysokie przepływy rzek w sierpniu) skutkowały słabszym wykształceniem stratyfikacji termicznej w ZD niż w hydrologicznie „suchym” 2008 r. (woda przydenne: 15,7°C w 2005 r., 11°C w 2008 r.), a ponadto zaburzeniem stratyfikacji temperatury, pH i natlenienia poniżej głębokości 20 m w wodzie ZC we wrześniu, spowodowanym przemieszczaniem się wód opadowych ze zlewni. Dlatego natlenienie i nasycenie tlenem wód przydennych ZC we wrześniu było dobre, pomimo, że inni autorzy (Szalińska i Dominik 2006) obserwowali w tym zbiorniku niskie wartości tych parametrów (4,2 mg O<sub>2</sub> dm<sup>-3</sup>, 45,9% nasycenie tlenem).

Fluktuacje stężeń metali ciężkich w wodach zbiorników karpackich kształtowane były przez czynniki zlewniowe, czas retencji wody oraz procesy fizyczno-chemiczne i biologiczne. Warunki redoks środowiska kształtowały stężenia Fe w wodach badanych zbiorników (ZD lata 2005 i 2007, ZC i ZR 2005) i Mn w ZD (2005–2008), a pH stężenia Mn i Fe (2005–2008) w ZD, co jest typowe dla tych metali w różnych ekosystemach wodnych (Kleeberg i Schubert 2000, Taillefert i in. 2000, Taillefert i Gaillard 2002, Szarek-Gwiazda i Żurek 2006). Korelacja między stężeniami Mn i Fe w wodach ZD i ZR wskazuje, że podlegały one podobnym procesom geochemicznym. Odczyn i dobre natlenienie wód epilimnionu ZD latem, będące wynikiem intensywnego przebiegu procesów produkcji pierwotnej, sprzyjały występowaniu utlenionych form Mn (III, IV) i Fe (III), które jako słabo rozpuszczalne tlenki i wodorotlenki ulegały wytrąceniu. Było to jedną z przyczyn występowania niższych ich stężeń w epilimnionie niż w hypolimnionie ZD. W wodach słabo alkalicznych reakcje wytrącania tlenków i wodorotlenków Fe są szybsze niż Mn (Stumm i Morgan 1996), a świeżo wytrącone wodorotlenki Fe, z powodu ich dużej powierzchni reaktywnej stanowią dobrą matrycę sorpcyjną (Förestner 1986). Wodorotlenki Fe i Mn wiążą jony metali ciężkich w wyniku współwytrącania i sorpcji (Webster i in. 1998, Butler 2006). W epilimnionie ZD związki Fe brały istotny udział w migracji Zn (2008), a związki Mn w migracji Cd i Zn (2007). Warunki panujące w epilimnionie sprzyjały również współwytrącaniu metali ciężkich z innymi związkami, które ulegały wytrącaniu, np. węglanami (Salomons i Förestner 1984). Wodorowęglany kształtowały stężenia Cd (2005) i Mn (lata 2006 i 2008) w wodzie ZD potwierdzając ich istotną rolę w procesie transportu Cd w wodzie ZD (Szarek-Gwiazda i Mazurkiewicz-Boroń 2006). Wytrącanie węglanów i współwytrącanie z nimi metali (np. Cd, Cu, Zn) jest jednym z głównych mechanizmów usuwania metali z roztworu (Ghrefat i Yusuf 2006, Aziz i in. 2008).

Obniżenie pH i wzrost warunków redukcyjnych w hypolimnionie (zwłaszcza w wodzie przydennej) ZD, będące skutkiem dekompozycji materii organicznej (Calmano i Förestner 1983), sprzyjały uwalnianiu z osadu Mn (II) i Fe (II) i związanych z nimi innych metali. Powodowały one



„zasilanie wewnętrzne” zbiornika Mn i Fe i związanych z nimi metali latem i wczesną jesienią. Czynniki te silniej oddziaływały na Mn, który pojawiał się wcześniej i w wyższych stężeniach niż Fe w wodzie przydennej, co wynikało z termodynamicznej sekwencji redoks (Sigg i in. 1991) oraz rozpuszczalności tlenków i wodorotlenków Mn i Fe w zależności od pH wody. Maksymalne stężenie Mn w wodzie przydennej ZD, aż 14 razy wyższe niż w wodzie dopływającej, wskazuje na nasilenie tego procesu. „Zasilanie wewnętrzne” zbiornika Fe było również znaczące, chociaż poważnym jego źródłem pozostawała rzeka Raba. Potwierdzają to również wcześniejsze badania Szarek-Gwiazdy i Mazurkiewicz-Boroń (2006) wykazujące dominację Mn w formie rozpuszczonej, a Fe w zawiesinie w wodzie przydennej ZD w czasie letniej stagnacji. Wyniki badań porównawczych przeprowadzone w 2005 r. wykazały „zasilanie wewnętrzne” również w ZR i ZC (wyższe stężenia Mn i Fe w wodzie przydennej przy niższych zawartościach tlenu rozpuszczonego), co wskazuje, że zjawisko to zachodzi w zbiornikach karpackich niezależnie od ich trofii (mezotroficzny – eutroficzny). Podobne „zasilanie wewnętrzne” ZR i ZD w Mn i Fe we wrześniu wskazuje, że niewielki wpływ miał typ zbiornika (limniczny – reolimniczny). Na „zasilanie wewnętrzne” zbiorników karpackich metalami ciężkimi wpływ miała fluktuacja przepływów zasilających rzek. Większe przepływy powodujące przemieszczanie się lepiej natlenionych wód w warstwie hypolimnionu powodowały ograniczenie uwalniania Mn z osadu ZD. Świadczą o tym niższe (4–5 razy) stężenia Mn w wodzie przydennej ZD w 2005 r. charakteryzującym się większą fluktuacją przepływów Raby latem niż w latach 2006–2008. Rozmieszczenie metali ciężkich w kolumnie wody (zwłaszcza w meta- i hypolimnionie) ZC we wrześniu 2005 r. spowodowane było przemieszczaniem się masy wody ze zlewni w warstwie hypolimnionu. Lepsze natlenienie wód przydennych spowodowało ograniczenie „zasilania wewnętrznego” zbiornika Mn i Fe i ich stężenia w tej warstwie nie były wysokie. Występowanie podwyższonych stężeń Mn lub Fe latem stwierdzano również w wodzie przydennej innych zbiorników zaporowych (Wiechuła i in. 2004, Czaplicka-Kotas i Szostak 2006, Czaplicka-Kotas i in. 2007, Karnaukhova 2008) oraz w masie wody płytkiego, charakteryzującego się warunkami redukcyjnymi ( $0,92\text{--}3,56\text{ mg O}_2\text{ dm}^{-3}$ ,  $\text{N-NH}_4\text{ }5,8\text{--}9,9\text{ mg dm}^{-3}$ ) Zbiornika Saladito na Kubie (Averhoff i in. 007). „Zasilanie wewnętrzne” ZD pozostałymi metalami (z wyjątkiem Pb) miało mniejsze znaczenie niż Mn i Fe. Ich podwyższone stężenia pojawiały się sporadycznie w słabo natlenionych i o niższym pH wodach przydennych zbiornika. Potwierdzają to również wcześniejsze badania Szarek-Gwiazdy i Mazurkiewicz-Boroń (2002) i Szarek-Gwiazdy (2005) wykazujące dominację Cd, Pb, Cu i Zn w zawiesinie w wodzie przydennej ZD. Zależność stężeń Pb od warunków redoks i stężeń Mn (2006) w ZD może wskazywać na większe „zasilanie wewnętrzne” Pb wód zbiornika w latach hydrologicznie przeciętnych. Zależność stężeń Pb od stężeń Fe (ZR 2006), jak już wspomniano wcześniej, może wynikać z faktu, że Pb łatwo wiąże się z tlenkami żelaza. Dlatego jego cykl geochemiczny jest często związany z cyklem Fe w wodzie jezior, zwłaszcza meromiktycznych (Taillefert i Gaillard 2002). Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na możliwość wystąpienia „zasilania wewnętrznego” Mn w innych zbiornikach zaporowych przy okresowym obniżeniu zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie przydennej poniżej  $4,5\text{ mg dm}^{-3}$  i Fe poniżej  $3\text{ mg dm}^{-3}$ . Coroczne jesienne mieszanie wód zbiorników karpackich powodujące poprawę natlenienia i wzrost pH wód hypolimnionu ogranicza „zasilanie wewnętrzne” zbiorników Mn i Fe. Podwyższone stężenia Fe występujące w wodzie przydennej ZD corocznie w listopadzie były prawdopodobnie związane z sedymentacją wytrąconej w wodzie utlenionej nierozpuszczalnej jego formy Fe(III).

Dodatnie korelacje między stężeniami Mn, Fe i Pb a zawartością Pog w wodzie przydennej ZD wskazują na „zasilanie wewnętrzne” zbiornika również fosforem. Ilość dostającego się fosforu z osadu i wody śródmiaższowej do wody przydennej zależy w dużym stopniu od warunków

tlenowych i pH. Na uwalnianie fosforu związanego z Fe(III) wpływają wartości potencjału redoks poniżej 200 mV, które są typowe dla zawartości tlenu rozpuszczonego poniżej 2–4 mg dm<sup>-3</sup> (Wiśniewski 1995). Żelazo (FeII) tworzy z fosforem łatwo rozpuszczalny fosforan żelazawy, wzbogacając wody przydenne w fosfor (Wiśniewski 1995, Kasza 2009). W formach wrażliwych na potencjał redoks (związki Fe–Mn) w osadzie może występować znacząca część P (nawet do 54% całkowitej zawartości) (Gonsiorczyk i in. 2001, Heidenreich i Kleeberg 2003, Beutel i in. 2008). Występowanie P w postaci rozpuszczalnego fosforanu żelazawego warunkowało wysokie stężenia P w wodzie Zbiornika Saladito na Kubie charakteryzującego się niską (< 4%) zawartością tlenu (Averhoff i in. 2007).

Stężenia metali ciężkich w badanych zbiornikach karpackich, jak już wspomniano powyżej, kształtowały się w dużej mierze pod wpływem fluktuacji przepływów dopływającej rzeki i przesuwania się mas wody ze zlewni. Podwyższone stężenia metali ciężkich (zwłaszcza Cd, Pb i Fe) związane z roztopami wiosennymi obserwowano zazwyczaj w całym słupie wody ZD, a spowodowane długotrwałymi deszczami w okresie letnim głównie w meta- i hypolimnionie. Zjawiskiem ekstremalnym była powódź, która wystąpiła dwukrotnie w okresie badań (czerwiec 2005, wrzesień 2007). W czasie powodzi woda w ZD wymieniana była w ciągu kilku dni (Szarek-Gwiazda i in. 2009), podczas gdy w „normalnych” warunkach hydrologicznych czas wymiany wody wynosi 112 dni (Mazurkiewicz-Boroń 2002). Między 6–11 września 2007 r., przepływ Raby mieścił się w zakresie 85–430 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (maksimum 8 września) i do zbiornika wpłynęło 90 mln m<sup>3</sup> wody, co stanowiło 81% jego pojemności. Zasięg oddziaływania wezbrania powodziowego objął wszystkie warstwy wody i zaburzył stratyfikację termiczną (Szarek-Gwiazda i in. 2009), podobnie jak w 1997 r. (Mazurkiewicz-Boroń 2002). Nastąpiło wówczas wyrównanie pH w kolumnie wody i poprawa warunków tlenowych w hypolimnionie (Szarek-Gwiazda i in. 2009), co obserwowano również w czasie powodzi w innych zbiornikach zaporowych (Faithful i Griffiths 2000, Tüzün i İnce 2006). W wodzie ZD nastąpiło zmniejszenie zawartości soli mineralnych (PEW, siarczany, chlorki) wskutek ich rozcieńczenia przez wody deszczowe, oraz przezroczystości wody wskutek naniesienia dużej ilości zawiesiny. Nastąpił natomiast wzrost zawartości biogenów (Pog, azotany) (Szarek-Gwiazda i in. 2009), który obserwowano również w czasie powodzi w lipcu 1997, a zwłaszcza w czasie pierwszej fali powodziowej, powodującej wypłukiwanie nawozów mineralnych z pól uprawnych na obszarze zlewni (Mazurkiewicz i Żurek 1999, Maciejewski i Szczepański 1999).

Wezbraniu powodziowemu we wrześniu 2007 (3 dni po przejściu fali kulminacyjnej) towarzyszył istotny wzrost stężeń Cd i Fe w słupie wody ZD. Na większości głębokości w słupie wody ZD obserwowano również wzrost stężeń Pb, a w epi- i metalimnionie stężeń Mn, czyli metali związanych z zanieczyszczeniem obszarowym i erozją gleb. Stwierdzone obniżenia stężeń Zn wiązały się z ich rozcieńczeniem przez wody deszczowe, a stężenia Cu uległy niewielkim zmianom w wodzie ZD. Drastyczne obniżenie stężeń Mn (16 razy mniejsze niż we wrześniu 2008) w hypolimnionie zbiornika było skutkiem rozcieńczenia i transportem poza zbiornik, jak również ograniczenia procesu „zasilania wewnętrznego” wywołanego poprawą natlenienia wód przydennych. Występowanie wysokich stężeń metali ciężkich (z wyjątkiem Zn) w wodzie przydennej spowodowane było głównie resuspensją osadów zasobnych w metale, a wysokich stężeń Pb, Cu i Zn w wodzie przypowierzchniowej z opadem atmosferycznym. Podobne zjawisko, tj. występowanie podwyższonych stężeń Pb, Fe i Zn w wodach powierzchniowej i przydennej, obserwowano również podczas wezbrania powodziowego w lutym 1998 (maksymalny przepływ Raby 183 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) (Szarek-Gwiazda 2000). Jak już wspomniano, wezbranie powodziowe może powodować uruchomienie olbrzymich ładunków metali z zanieczyszczonych osadów zbiorni-

ków zaporowych usytuowanych na terenach przemysłowych, gdy są one beztlenowe i silnie zanieczyszczone metalami; resuspensja i natlenienie takich osadów prowadzi do uruchomienia ich form siarczkowych (Calmano i in. 1993, Simpson i in. 2000, Van Den Berg i in. 2000, Eggleton i Thomas 2004). Nie odnotowano natomiast wpływu powodzi (lipiec 1997) na stężenia metali w wodzie płytkiego Zbiornika Goczałkowickiego usytuowanego na rzece Wiśle (Czaplicka-Kotas 2004).

Zbiorniki zaporowe stają się magazynami materii mineralnej i organicznej naniesionej ze zlewni w czasie powodzi (Mazurkiewicz i Żurek 1999). Miesiąc po powodzi obserwowano istotne obniżenie stężeń Cd, Pb, Cu i Mn w wodzie ZD wynikające z sedymentacji zawiesin wraz z zanieczyszczeniami zaadsorbowanymi na ich powierzchni. Podwyższone stężenia Mn, Fe i Cd występujące w hypolimnionie ZD były związane z sedymentacją zawiesin.

Występowanie podwyższonych stężeń Pb, Cd, Zn i Mn w wodzie ZD w czasie długotrwałych okresów niskiego przepływu Raby mogło być spowodowane dopływem zanieczyszczeń antropogenicznych (ścieki komunalne; patrz rozdział 5.2.; dodatkowo korelacje między stężeniami Pb, Zn i siarczanów w 2007 r., stężeniami Cd i chlorków oraz stężeniami Zn i Mn a Pog w 2005 r.). Na wpływ zanieczyszczeń antropogenicznych wskazują również dodatnie korelacje między stężeniami Pb i siarczanów w ZR oraz Mn i Pog w ZC. Występowanie podwyższonych stężeń Cu, ale również Pb i Zn w wodzie zbiorników karpaccich mogło być ponadto związane z ich migracją w formie kompleksów z rozpuszczoną materią organiczną (dodatnie korelacje między stężeniami Cu i BZT<sub>5</sub> w ZC), na co wskazują również wyniki wcześniejszych badań Szarek-Gwiazdy i Mazurkiewicz-Boroń (2006). Wyższe zawartości materii organicznej (wyrażone BZT<sub>5</sub>) występowały w wodach tych zbiorników wiosną i latem, gdyż dostarcza jej głównie plankton wodny. W natlenionych wodach przekształca się on w tzw. „humus planktonowy” (Turkiewicz 2005) i wiąże znaczące ilości metali ciężkich (Linnik 2000). W zbiornikach charakteryzujących się wysoką zawartością rozpuszczonej materii organicznej (DOM) udział metali (Cd, Pb i Zn) w kompleksach z DOM może stanowić od 60 do 98% formy rozpuszczonej (Linnik 2000). Jest on zmienny w kolumnie wody i w sezonach, gdyż zmieniają się proporcje występowania różnych organicznych ligandów (Kocharyan i in. 2003). Przykładowo wysoki udział Cu w kompleksach z rozpuszczoną materią organiczną (do 100% całkowitej formy rozpuszczonej) w wodach powierzchniowych czystego Zbiornika Kujbyszewskiego w Rosji występował wiosną i jesienią, Zn wiosną i latem (Kocharyan i in. 2003), a w zbiornikach na Dnieprze w Rosji wysoki udział metali ciężkich w kompleksach z DOC występował latem i jesienią, a niski wiosną (Linnik 2000). Wysokie stężenia Cd w wodach Zbiornika Siemianówka wiązano z obecnością substancji humusowych, pochodzących z wód Narwi, przepływającej przez bagnisto-torfowe tereny na obszarze Białorusi i z rozkładających się pokładów torfu na dnie zbiornika (Kulikowska-Karpińska i Kusewicz 2009).

Występowanie podwyższonych stężeń Cd i Pb (dodatnie korelacje z chl *a*) oraz Cu i Zn w epilimnionie ZD związane było z masowym rozwojem lub zakwitem glonów. Zjawisko to już wcześniej obserwowano w przypadku Cd w wodzie ZD (Szarek-Gwiazda i Mazurkiewicz-Boroń 2006) i było oczekiwane, gdyż fitoplankton wykazuje dużą zdolność do wiązania metali ciężkich (Polechoński 2004, Romera i in. 2006, Gupta i Rastogi 2008, Rajfur i in. 2010). Proces sorpcji metali przez glony może być bardzo szybki (10–15 min) (Harris i Ramelew 1990, Rajfur i in. 2010). Związek między stężeniami metali i chl *a* w ZD spotykany był w różnych porach roku (np. kwiecień 2005, styczeń 2007, luty i wrzesień 2008) gdyż związany był z rozwojem fitoplanktonu, który w podgórskich zbiornikach zależy od klimatu (temperatura), dopływu biogenów i przemieszczania mas wody ze zlewni (Wilk-Woźniak 2009). Zimą

rozwijają się głównie zbiorowiska okrzemek, wiosną – okrzemek i kryptofitów lub okrzemek i bruzdnic, latem – zielenic i sinic, a jesienią – sinic. Dynamikę i rozwój fitoplanktonu wiosną i latem warunkują czynniki allochtoniczne, tj. dopływ azotu azotanowego i amonowego ze zlewni, natomiast rozwój zbiorowisk sinic późnym latem i jesienią czynniki autochtoniczne, tj. dopływ azotu amonowego z hypolimnionu do wyższych warstw wody (Wilk-Woźnak i Pocięcha 2000).

Kompleksowe oddziaływanie omówionych powyżej czynników kształtowało zróżnicowanie stężeń metali ciężkich w słupie wody, w badanych miesiącach i latach w Zbiorniku Dobczyckim. Brak kierunkowych zmian stężeń Cd, Pb, Cu i Zn i wzrost stężeń Mn i Fe w hypolimnionie zbiorników w czasie letniej stagnacji w „normalnych” warunkach hydrologicznych potwierdzają wyniki wcześniejszych badań Szarek-Gwiazdy i Mazurkiewicz-Boroń (2002, 2006) i Szarek-Gwiazdy (2005). W innych zbiornikach zaporowych również nie stwierdzano kierunkowych zmian stężeń Cd, Pb, Cu i Zn w słupie wody (Loska i in. 1994, Kwapuliński i in. 1996, Karnaukhova 2008). Wyjątkiem było zwiększanie stężeń Pb wraz z głębokością w wodzie polimiktycznego Zbiornika Goczałkowickiego (Kwapuliński i in. 1996), a Zn – Zbiornika Brackiego w Rosji (Karnaukhova 2008). W odróżnieniu od zbiorników zaporowych, w dimiktycznych jeziorach w czasie letniej stagnacji zazwyczaj wykształca się pionowe zróżnicowanie stężeń metali ciężkich (zwłaszcza Mn i Fe) – ich niższe stężenia występują w wodach przypowierzchniowych a wyższe, nawet o rząd wielkości, w wodach przydennych (Xue i in. 1997, Dobicki 2004). Są one wynikiem wytrącania metali z kolumny wody, uwalniania z osadu w warunkach redukcyjnych oraz procesu resuspensji. Nagromadzenie metali ciężkich w hypolimnionie jezior w wyniku ich uwolnienia z osadu może również nastąpić w czasie stagnacji zimowej. Gdy zima jest długotrwała, cyrkulacja wiosenna krótka i niepełna, a po niej następuje szybkie przejście do lata, wysokie stężenia metali mogą utrzymywać się w wodzie naddennej aż do mieszania jesiennego (Dobicki 2004).

Stężenia metali w badanych latach kształtowały się pod wpływem kompleksowego oddziaływania czynników klimatyczno-hydrologicznych, biologicznych i fizyczno-chemicznych. W przypadku Cd, Pb i Fe, których głównym źródłem było zanieczyszczenie obszarowe, mediany ich stężeń były wyższe w latach hydrologicznie przeciętnych i „mokrym” niż w hydrologicznie „suchym” 2008 r. (istotnie wyższe stężenia Cd w latach 2005 i 2007, Pb i Fe 2006 niż w 2008), gdyż metale te były wymywane ze zlewni przez nawalne deszcze. Mediany stężeń Fe i Pb w wodzie ZD (ok. 2 razy wyższa w 2006 niż w latach 2005, 2007 i 2008) wskazują, że wysokim ich stężeniom sprzyjają wysokie przepływy wiosną i w początkowym okresie stagnacji (czerwiec) i „zasilanie wewnętrzne” latem. Rok 2006 charakteryzowały najniższe mediany zawartości tlenu rozpuszczonego, nasycenia tlenem (sprzyjają uwalnianiu metali z osadu) jak również wartości PEW oraz zawartości chlorków i siarczanów (niższe przy wyższych przepływach). W latach hydrologicznie przeciętnych występowaniu wyższych stężeń Cd (wyższe w 2005 niż 2006) sprzyjał masowy rozwój glonów (epilimnion 18,9–21,3  $\mu\text{g chl } a \text{ dm}^{-3}$ ) i przemieszczanie się fali powodziowej (czerwiec), którym towarzyszyły podwyższone jego stężenia. Głównym źródłem Mn w ZD było „zasilanie wewnętrzne”, dlatego jego maksymalne stężenia wystąpiły w roku hydrologicznie „suchym”, natomiast największa mediana wystąpiła w roku hydrologicznie przeciętnym (2005) o znacznej fluktuacji przepływów, co wskazuje na erozję Mn ze zlewni. W zbiornikach polimiktycznych (np. Zbiornik Goczałkowicki) na fluktuacje stężeń metali znaczący wpływ mają warunki klimatyczne (np. dni wietrzne) powodujące mieszanie wody w zbiorniku. Sprzyjają one wymianie pierwiastków w strefie woda przydenna – osad (Kwapuliński i in. 1996).

### 5.5. Czynniki kształtujące stężenia metali ciężkich w osadach zbiorników karpackich

Osady środkowej części trzech karpackich zbiorników: Dobczyckiego, Czorsztyńskiego i Rożnowskiego usytuowanych na fliszu karpackim miały charakter pylasto-ilasty związany z budową geologiczną, typem wytworzonych gleb oraz użytkowaniem zlewni (Pasternak 1969b, Kurek i in. 1993, Mrozek i in. 1993). Czynniki te, wraz z klimatem, warunkują procesy wietrzenia i erozji zachodzące w zlewni (Walling i Moorehead 1989). Wykształcona segregacja uziarnienia wzdłuż długiej osi badanych zbiorników karpackich jest typowa dla dużych i głębokich zbiorników zaporowych, w których wykształca się dość wyraźny podział na strefę górną, pozostająca pod wpływem zasilającej rzeki, przejściową i dolną – akumulacji, która ma charakter jeziorny (Thornton 1990, Kroupiene 2007). Hydrodynamiczny przepływ wód w tych strefach kształtuje właściwości osadów (Thornton 1990, Ligęza i Small 2003, Kroupiene 2007). Strefę górną o niewielkiej głębokości charakteryzuje stałe mieszanie wód i resuspensja osadów o małej średnicy (Thornton 1990). Zmniejszenie przepływu w głębszych częściach zbiorników sprzyjało sedimentacji najdrobniejszych frakcji (0,006–0,002 i < 0,002 mm) i kształtowało strefę akumulacji metali ciężkich, która w Zbiorniku Dobczyckim występowała od głębokości 10–12 m (obejmowała strefę przejściową i jeziorową), a w zbiornikach Czorsztyńskim i Rożnowskim od głębokości 15 m. Znaczne zróżnicowanie uziarnienia osadu w strefie przybrzeżnej ZD wywołane było budową geologiczną i typem gleb w zlewni bezpośredniej (Kurek i in. 1993, Mrozek i in. 1993) oraz procesami abrazji, które jeszcze ciągle przekształcają brzegi i kształtują linię brzegową zbiornika (Nachlik i Bojarski 2006). Intensywność procesu abrazji związana jest z falowaniem, ekspozycją brzegu, odpornością materiału budującego brzeg oraz głębokością przybrzeżnej części zbiornika (Nachlik i Bojarski 2006). Występowanie większej zawartości frakcji piaszczystej w strefie przybrzeżnej zbiornika (Basen Myślenicki, Zatoka Brzezowa) mogło być ponadto związane z resuspensją cząstek drobnych z płytkiej i ich akumulacją w głębszej części zbiornika, co stwierdzono w innych zbiornikach (Teeter i in. 2001, Wetzel 2001, Achrem i Gierszewski 2007). Zawartości Al, uważanego za reprezentanta ilów (Moore i Ramamurti 1987) wykazywały podobną strefowość rozmieszczenia w osadzie ZD (2007) jak zawartości frakcji 0,006–0,002 mm i < 0,002 mm, z którymi istotnie koreluje.

Zawartości materii organicznej w osadach były niskie i typowe dla badanych zbiorników karpackich (Pasternak i Gliński 1972, Wójcik 1991, Wojciechowski 1994, Szarek-Gwiazda 2000, Sroczyński i Wota 2001). Kształtowane one były przez duży ładunek materii mineralnej dostarczanej do zbiorników ze zlewni (Łajczak 1999). Wyższe zawartości materii organicznej spotykane były w nizinnych zbiornikach zaporowych (Ryborz-Masłowska i in. 2000, Gierszewski 2008, Ciesielczyk i Kusza 2007). Występowanie wyższych zawartości materii organicznej w środkowej, głębszej części ZD (2007) wynikało z jednej strony z faktu, że transportowana ona była z dwoma najdrobniejszymi frakcjami ziarnowymi (0,006–0,002 i < 0,002 mm, dodatnie korelacje) i wraz z nimi podlegała sedimentacji; ziarna mineralne są najczęściej pokryte powłokami materii organicznej i związków Fe i Mn, a z drugiej, z występujących w głębszej części zbiorników niższych temperatur i zawartości tlenu rozpuszczonego, w których rozkład materii organicznej jest wolniejszy (Rule i Alden 1996, Trojanowski i Bruski 2003, Gierszewski i in. 2006). W przybrzeżnej części ZD rozwój roślinności był słaby wskutek fluktuacji poziomu wody i odsłaniania brzegów zbiornika, a osady zawierały niższe ilości materii organicznej, z wyjątkiem zagospodarowanej rolniczo i mającej charakter stawowy Zatoki Wolnicy. Takie zjawisko nie jest regułą w nizinnych zbiornikach, gdyż większe ilości Corg w osadzie Zbiornika Zemborzycznego obserwowano w pobliżu lasu, a niższe w pobliżu zlewni o charakterze rolniczym

(Ligeża i Small 2005). Większa regularność rozmieszczenia zawartości materii organicznej w środkowej części limnicznych zbiorników Dobczyckiego i Czorszyńskiego (dodatnia korelacja z głębokością) niż reolimnicznego Zbiornika Rożnowskiego związana była prawdopodobnie ze zróżnicowaną prędkością przepływu, wielkością autochtonicznej produkcji pierwotnej, procesami jej rozkładu i resuspcją.

Podsumowując, zawartości składników organicznych, nieorganicznych i mineralnych wykazywały strefowość występowania w osadach w środkowej części karpaccich zbiorników zaporowych, a najwyższe były w ich głębszych częściach. Wzrost zawartości frakcji ilastej lub pylastej i węgla organicznego w środkowej, głębszej części obserwowano również w innych zbiornikach zaporowych (López i in. 2010). Szczegółowe badanie przeprowadzone w ZD wskazują, że najwyższe zawartości badanych składników, poza strefami przejściową i dolną, występowały w Zatoce Wolnica, na co wpływ miała budowa geologiczna i sposób zagospodarowania zlewni bezpośredniej.

Badane składniki organiczne, nieorganiczne i mineralne brały istotny udział w akumulacji metali ciężkich w osadach badanych zbiorników karpaccich. Spośród frakcji ziarnowych największe znaczenie w akumulacji metali ciężkich w osadach zbiorników usytuowanych na fliszu karpaccim miały frakcje pyłu drobnego i bardzo drobnego (ZD: wszystkie metale, ZC – Pb i Mn, ZR – Pb, Cu i Mn) i ilasta (ZD – wszystkie metale, ZC – Zn i Mn; ZR – Pb, Cu i Zn). Znaczenie uziarnienia (frakcji ilastej i pylastej) w akumulacji niektórych metali ciężkich stwierdzano także w innych zbiornikach zaporowych (Brekhovskikh i in. 2002, Zhang i in. 2002, Gierszewski 2008, Çevik i in. 2009), chociaż niekiedy notowano również jej brak (Ligeża i in. 2004, Madeyski i Tarnawski 2006, Gierszewski 2008). Przykładowo dodatnią zależność stężeń metali ciężkich od zawartości frakcji ilastej stwierdzono w osadzie Zbiornika Włocławskiego (Cd; Gierszewski 2008) i Zbiornika Seyhan w Turcji (Cu, Zn, Mn i Fe; Çevik i in. 2009), frakcji < 0,01 mm w Zbiorniku Iwankowski w Rosji (Cd, Pb, Mn i Fe; Brekhovskikh i in. 2002), frakcji pylastej w Zbiorniku Gibson w USA (Pb i Zn; Pita i Hyne 1975), a frakcji < 20 µm w Zbiorniku Guanting w Chinach (Cu, Cd, Pb i Zn; Zhang i in. 2002). Według Ackermana i in. (1983) frakcja < 20 µm zawiera większość metali ciężkich pochodzenia antropogenicznego. Frakcje 0,006–0,002 i < 0,002 mm najsilniej wpływały na akumulację Mn w osadzie zbiorników karpaccich, co skutkowało jego największą akumulacją w najgłębszej części zbiorników (aż 5 razy większa niż w górnej części ZD i ZC), pomimo że wody przydenne latem charakteryzowały tam najsilniejsze warunki redukcyjne (ZD, ZR) sprzyjające uwalnianiu Mn z osadu. Akumulację Mn w strefie przyzaporowej obserwowano również w innych zbiornikach zaporowych (Vinogradova 2001, Beard i in. 2003, Loska i Wiechuła 2003, Fisher i in. 2004, Kroupiene 2007). Tłumaczono ją sedymentacją Mn z frakcją drobnoziarnistą, transportem Mn z brzegowych do najgłębszych stref zbiornika oraz powtórna sedymentacją Mn uwolnionego z osadu (Kroupiene 2007). Szczegółowe badania przeprowadzone w ZD (2007) wskazują na większą zależność stężeń Fe od zawartości frakcji 0,006–0,002 mm niż < 0,002 mm, co skutkowało nieco innym przestrzennym rozmieszczeniem stężeń Mn i Fe w osadzie.

Związki Al miały istotny udział w akumulacji badanych metali w osadzie ZD (2007), co było oczekiwane, gdyż w środowisku wodnym tworzy on bezpostaciowe wodorotlenki, które odznaczają się szczególnie dużą podatnością, większą niż wodorotlenki Fe, do sorbowania metali śladowych (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Obserwowane zależności różniły się od wyników badań El Bilali i in. (2002) przeprowadzonych w osadach 20 kanadyjskich jezior, w których wykazano silniejszy związek Mn i Fe z Al, natomiast Cd, Pb, Zn i Cu z materią organiczną.

Materia organiczna miała znaczenie w akumulacji metali ciężkich w osadach zbiorników karpaccich (ZD i ZC: Cd, Pb, Cu, Zn, Mn, Fe; ZR: Cu, Zn i Fe), co obserwowano również w innych zbiornikach, niezależnie od jej zawartości w osadzie (Vinogradova 2001, Loska i Wie-

chuła 2003, Korfali i in. 2006, Madeyski i Tarnawski 2006, Gierszewski i in. 2006, Gierszewski 2008, Ciesielczyk i Kusza 2007, Çevik i in. 2009). Zróżnicowaną zawartością materii organicznej tłumaczono ponadto sezonową zmienność stężeń metali ciężkich w osadach niektórych zbiorników zaporowych (Kocharyan i in. 2003, Shotbolt i in. 2006). Większe zawartości metali i materii organicznej w osadzie Zbiornika Kujbyszewskiego w Rosji występowały latem i zmniejszały się do wiosny wskutek mineralizacji materii organicznej i uwalniania metali z osadu do wody (Kocharyan i in. 2003). Wydaje się, że w związku z niską zawartością materii organicznej w osadach zbiorników karpackich, wywierała ona mniejszy wpływ na stężenia metali ciężkich niż frakcje mineralne. Znaczącą rolę odgrywa materia organiczna w akumulacji metali ciężkich w osadach jezior (El Bilali i in. 2002).

Jak oczekiwano, również związki Mn i Fe miały istotne znaczenie w akumulacji metali ciężkich w osadach w środkowej części ZC (Mn: Cd, Pb, Cu i Zn; Fe: Cd, Pb i Cu), ZR (Mn: Pb i Cu; Fe: Cu) oraz w osadzie ZD (Cd, Pb, Cu, Zn; 2007 r.), podobnie jak to obserwowano w innych zbiornikach zaporowych. Przykładowo związki Mn odgrywały istotną rolę w akumulacji Pb i Zn w Zbiorniku Włocławskim (Gierszewski 2008), Cu w Zbiorniku Rybnik (Loska i Wiechuła 2003), Cd i Pb w Zbiorniku Goczałkowickim (Kwapuliński i in. 1991), Cd, Cu, i Zn w Zbiorniku Seyhan w Turcji (Çevik i in. 2009) oraz Pb w Zbiorniku Iwankowskim w Rosji (Brekhovskikh i in. 2002). Związki Fe okazały się istotne w akumulacji Pb i Zn w Zbiorniku Goczałkowickim (Kwapuliński i in. 1991), Cd, Cu, i Zn w Zbiorniku Seyhan w Turcji (Çevik i in. 2009), Cd w Zbiorniku Barje w Serbii (Todorović i in. 2001a), Cd, Pb, Cu i Zn w Zbiorniku Dillon w USA (Munk i Faure 2004) i Zn w Zbiorniku Quaraaoun w Libanie (Korfali i in. 2006). Badania Tessiera i in. (1996) wykazały, że w środkowisku obojętnym metale są wiązane przez grupę OH wodorotlenków Fe i Mn. Silny związek Fe z Cu (najsilniejszy spośród badanych metali) w osadzie ZD wynikał prawdopodobnie z siły sorpcji metali ciężkich przez trzy pospolite uwodnione tlenki Fe: ferrohydryt ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$ ), hematyt ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$ ) i getyt ( $\alpha\text{FeOOH}$ ,  $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$ ), a która zależy od pH (Alloway 1995). Współwystępowanie Mn i Fe (dodatnie korelacje) w osadach badanych zbiorników karpackich wskazuje na podobne pochodzenie tych metali oraz procesy geochemiczne, którym podlegały w zbiornikach. Podobne zależności stwierdzano również w osadach innych zbiorników zaporowych (Kwapuliński i in. 1991, Ligęza i in. 2004, Loska i Wiechuła 2003, Munk i Faure 2004).

Stężenia metali ciężkich w osadach zbiorników karpackich (Cd i Fe w ZD; Cd, Cu i Fe w ZC) pozostawały również pod wpływem pH i potencjału redoks w systemie woda-osad, wpływających na procesy sorpcji/desorpcji, wytrącania/rozpuszczania itd. (Calmano i in. 2005, Miao i in. 2006). Jak już wspomniano, wartości tych parametrów wykazywały fluktuacje zależne od nasilenia procesów eutrofizacyjnych zachodzących w zbiornikach. Obniżenie pH i wzrost warunków redukcyjnych w wodzie przydennej we wrześniu 2005, sprzyjające rozpuszczalności związków Fe i Mn, były główną przyczyną zmniejszenia stężeń Cd w osadzie ZD i ZR, stężeń Cd i Fe w osadzie ZC oraz innych metali w głębszej części zbiorników. Potwierdzają to również słabe dodatnie korelacje między stężeniami Cd, Cu, Zn i Fe a pH w osadzie ZD w 2007 roku. Odczyn jest istotnym czynnikiem kształtującym stężenia metali ciężkich (np. Cd i Zn) w osadzie (Cappuyns i Swennen 2005). Wpływ potencjału redoks i pH na stężenia Fe i Mn i związanych z nimi metali obserwowano również w osadzie innych zbiorników zaporowych (Buykx i in. 2000, Brekhovskikh i in. 2002, Korfali i in. 2006, Kroupiene 2007, López i in. 2010). Wyraźne zróżnicowanie stężeń Mn w osadach zbiorników tłumaczone było jego znaczną mobilnością w warunkach redukcyjnych (Vinogradova 2001, Fisher i in. 2004, Beard i in. 2003). Zróżnicowanie stężeń metali w osadzie środkowej części badanych zbiorników w różnych miesiącach

mogło być ponadto spowodowane sedymentacją zawiesiny naniesionej ze zlewni czy procesami resuspensji związanej z przemieszczaniem się mas wody ze zlewni oraz z cyrkulacją wody w zbiornikach (Nachlik i Bojarski 2006).

Przestrzenne zróżnicowanie stężeń metali ciężkich w osadach zbiorników karpackich w „normalnych” warunkach hydrologicznych uzależnione było od rozmieszczenia składników organicznych, nieorganicznych i mineralnych. Wysokie stężenia metali ciężkich występowały w strefie akumulacji powyższych składników, czyli w głębszej części zbiorników. Szczegółowe badania przeprowadzone w ZD wykazały, że pierwiastki te występowały w strefie przejściowej i akumulacji, a najwyższe ich stężenia (wyniki grupowania badanych punktów metodą k-średnich względnych wartości metali ciężkich i testu Kruskala–Wallisa) zlokalizowane były w punktach o największej głębokości i najmniejszej zawartości frakcji piaszczystej. Występowanie wysokich stężeń metali ciężkich w głębszej, zwłaszcza przyzaporowej części było często obserwowane także w innych zbiornikach zaporowych, jak Goczałkowickim (Mn; Kwapuliński i in. 1992b), Kozłowa Góra (Cd, Pb, Zn; Ryborz-Masłowska i in. 2000), Zemborzyckim (Zn, Cd i Pb; Ligęza i in. 2004), Dzierżono Małe (Cd, Pb, Cu, Zn, Mn i Fe; Kostecki i in. 1998b), Rybnik (Cu, Mn; Loska i Wiechuła 2003), Kanas na Litwie (Mn; Kroupiene 2007), Řimov w Czechach (Cd; Chrastný i in. 2006), Quaraaoun w Libanie (Pb, Cu; Korfali i in. 2006) i Guanting w Chinach (Cd, Pb i Zn; Zhang i in. 2002). Tłumaczono je zarówno większą sedymentacją drobnocząsteczkowej frakcji w tej części zbiornika (Kostecki i in. 1998b, Loska i in. 1994, 1997, Ligęza i in. 2004) jak i większą zawartością materii organicznej w strefie przyzaporowej (Loska i Wiechuła 2003) oraz występowaniem warunków redukcyjnych w wodzie przydennej, w których rozkład materii organicznej jest słabszy i więcej metalu pozostaje w osadzie (Loska i Wiechuła 2003, Korfali i in. 2006). Wskazywano natomiast na niewielkie znaczenie metali ciężkich zawartych w planktonie w formowaniu geochemicznej charakterystyki osadu Zbiornika Nowosybirskiego w Rosji w porównaniu do jezior z tego samego terenu (Bobrov i in. 2009). Osady w górnej części badanych zbiorników karpackich miały niższe stężenia metali ciężkich, pomimo że w innych zbiornikach często jest to miejsce ich akumulacji (Loska i in. 2000, 2004, Brekhovskikh i in. 2002, Zhang i in. 2002, Chrastný i in. 2006, Korfali i in. 2006, Goryaynova i in. 2007). Związane jest to ze zmniejszeniem przepływu i sedymentacją zawiesiny wraz z metalami, niesionych przez rzekę. W przypadku zbiorników karpackich głębokość miała istotne znaczenie (korelacje dodatnie) w akumulacji metali ciężkich (z wyjątkiem Fe w ZC oraz Cd w ZD i ZC), co rzadko było spotykane w innych zbiornikach (np. Zn w Zbiorniku Gibson w USA; Pita i Hyne 1975).

Stężenia metali w osadzie w części przybrzeżnej ZD (2007) związane były z ilością składników organicznych, nieorganicznych i mineralnych i wyższe były w punktach mających większe ich ilości (wyniki grupowania stanowisk metodą k-średnich względnych wartości metali ciężkich i testu Kruskala–Wallisa). Występowanie podwyższonych stężeń metali ciężkich w części przybrzeżnej związane było ponadto z dopływem zanieczyszczeń ze zlewni bezpośredniej użytkowanej rolniczo oraz dopływem zanieczyszczeń komunikacyjnych (np. ujście potoku Dębnik, Zatoka Wolnicy, 2005 r.). Wpływ zanieczyszczeń antropogenicznych (komunalnych i przemysłowych) w zlewni bezpośredniej na stężenie metali w osadzie przybrzeżnej części zbiorników zaporowych stwierdzili również inni autorzy (Abraham 1998, Ligęza i in. 2004, Goryanova 2007). Mogą być one również spowodowane innymi czynnikami, takimi jak występowanie biologicznych lub geochemicznych barier sprzyjających akumulacji metali w osadzie, np. zatoczek porośniętych przez makrofity (Brekhovskikh i in. 2002) lub zasilanie wodami podziemnymi zasobnymi w metale (Vinogradova 2001).



Zasadniczo w „normalnych” warunkach hydrologicznych usytuowanie dawnego koryta nie miało wyraźnego wpływu na stężenia metali ciężkich w osadzie ZD, o czym świadczą wyniki grupowania stanowisk metodą k-średnich względnych wartości metali ciężkich. Inni autorzy (Pita i Hyne 1975, Ligęza i in. 2004) wskazują zarówno na zwiększanie, jak i zmniejszanie stężeń metali w pobliżu dawnego koryta. Ich wzrost w osadzie w pobliżu dawnego koryta rzeki stwierdzono w Zbiorniku Gibson w USA położonym w rejonie występowania kopalni i hut Cd, Zn i Pb (Pita i Hyne 1975), a obniżenie w Zbiorniku Zemborzyckim, gdyż duży przepływ wody powodował wymywanie rozpuszczalnych form metali oraz cząstek o najmniejszej średnicy i masie i ich akumulację w innych częściach zbiornika (Ligęza i in. 2004). Wykazano natomiast znaczący wpływ rzeki Białki, bocznego dopływu ZC, na zróżnicowanie zawartości badanych składników organicznych, nieorganicznych i mineralnych oraz metali ciężkich w osadzie ZC (głębokości 15–20 m).

Stężenia metali ciężkich w osadach zbiorników karpaccich charakteryzowało znaczne zróżnicowanie w odróżnieniu od płytkich zbiorników polimiktycznych (Gierszewski 2008). W polimiktycznym Zbiorniku Włocławskim związane było ono z cechami teksturalnymi osadów (w dużym stopniu jednorodne, dominuje frakcja mułkowa) i hydrodynamicznymi uwarunkowaniami procesów akumulacyjnych. Przeważały tam warunki redepozycyjne sprzyjające mieszanii się różnych typów osadów i wyrównywaniu koncentracji metali. Istotną rolę odgrywała też duża dynamika środowiska (zbiornik reolimniczny) wpływająca na procesy wymiany pierwiastków między osadem dennym a masami wodnymi zbiornika (Gierszewski 2008).

W osadach zbiorników karpaccich w najmniejszych ilościach akumulowane były Zn i Cu, a w największych ilościach Fe i Mn; Fe sprzyjało występowanie w mało mobilnych formach w osadzie. O małej akumulacji Cu w ZD świadczyły również podobne ładunki Cu w wodzie rzeki Raby powyżej i poniżej zbiornika. Wcześniejsze badania (Szarek-Gwiazda i Mazurkiewicz-Boroń 2002, Szarek-Gwiazda 2005) prowadzone w ZD wykazały, że w wodzie zbiornika Fe i Mn były głównie transportowane w zawieszynie, a Zn i Cu w formie rozpuszczonej. Cu i Zn tworzą z rozpuszczoną materią organiczną kompleksy, które mogą determinować ich transport w wodzie zbiorników (Linnik 2000).

Przeprowadzone badania wykazały istotny wpływ powodzi na przestrzenne rozmieszczenie zawartości badanych składników organicznych, nieorganicznych i mineralnych oraz stężeń metali ciężkich w osadzie podgórskiego ZD. Istotne znaczenie miał zasięg oddziaływania wezbrania powodziowego. Zmiany uziarnienia wskazują, że objęło ono głównie lewostronną i środkową część Basenu Myślenickiego, co wynikało z położenia dawnego koryta rzeki. W części lewobrzeżnej stwierdzono największy wzrost najdrobniejszych frakcji ziarnowych i stężeń metali ciężkich. W części środkowej był on mniej widoczny, gdyż stale znajduje się ona pod wpływem oddziaływania zasilającej rzeki. Sedymentacja naniesionej ze zlewni i koryta rzeki drobnoziarnistej zawiesiny i związanych z nią Cd, Pb, Zn i Mn kształtowana była głównie przez procesy hydrodynamiczne (zmniejszanie przepływu wody), na co wskazują dodatnie korelacje między stężeniem metali a zawartością frakcji ilastej, Mn i głębokością zbiornika. Zmniejszenie zawartości frakcji ilastej w środkowej części zbiornika (transekt C) może świadczyć o jej resuspensji. Jak stwierdzono w innych badaniach, resuspensji może podlegać znaczna warstwa osadów (np. do 50 cm w zbiornikach Cajarc i Temple we Francji; Coynel i in. 2007). Jak już wspomniano, szczególnie niebezpieczna dla środowiska jest resuspensja osadów beztlenowych, silnie zanieczyszczonych metalami ciężkimi, powodująca ekspozycję osadu na warunki tlenowe, która może prowadzić do szybkiego uwolnienia metali do toni wodnej (Saulnier i Mucci 2000). Należy jednak pamiętać, że charakter wezbrań jest różny, zarówno co do wielkości (Raba

maks. dopływ w 1997 r. – 884 m<sup>3</sup>/s, a w 1998 r. – 205 m<sup>3</sup>/s) jak i typu. Są wezbrania duże z jedną kulminacją i mniejsze nawet z trzema kulminacjami, o wielkości 484 m<sup>3</sup>/s (2001) (Nachlik i Bojarski 2006), stąd ich oddziaływanie na zbiornik może być zróżnicowane. Skutkiem powodzi był wzrost zawartości materii organicznej w osadach karpackiego ZD (na 51% stanowisk 2 miesiące po powodzi). Proces jej mineralizacji skutkował obniżeniem potencjału redoks i pH osadu zbiornika.

W prawobrzeżnej części ZD zawartości składników organicznych, nieorganicznych i mineralnych oraz stężenia metali ciężkich związane były głównie z oddziaływaniem zlewni bezpośredniej, o czym świadczyło ich nieregularne rozmieszczenie. Wzrost stężeń Cu i Zn oraz zawartości materii organicznej w pobliżu zabudowań wskazuje na dopływ ścieków gospodarczych. Powódź miała niewielki wpływ na stężenia metali w izolowanej Zatoce Wolnica, w której stwierdzono mniejsze zmiany stężeń większości metali (z wyjątkiem Zn). Zwiększył się natomiast zasięg oddziaływania zanieczyszczeń z zatoki, o czym świadczą podwyższone stężenia metali w osadach pobranych w pkt. 13, 19, 20 i 24 usytuowanych w pobliżu zatoki. Znaczącą kumulację zawiesiny i metali ciężkich po powodzi stwierdzono w osadzie zbiornika zaporowego usytuowanego na zanieczyszczonej rzece Po we Włoszech (Davide i in. 2003), a ich obniżenia, wskutek usuwania osadów podczas oddziaływania fali powodziowej, w zanieczyszczonym metalami Zbiorniku Rybnik (Loska i in. 2004). Wpływu powodzi na rozmieszczenie stężeń Pb w Zbiorniku Řimov w Czechach nie stwierdzono, natomiast był on zróżnicowany w przypadku Cd (zmniejszenie w okolicy zapory, wzrost w części środkowej; Chrastrný i in. 2006).

Podsumowując, obserwowane zmiany zawartości składników organicznych, nieorganicznych i mineralnych oraz stężeń metali ciężkich były skutkiem powodzi i zjawisk jej towarzyszących, takich jak: sedymentacja zawiesiny naniesionej ze zlewni pośredniej i bezpośredniej, przepływ wody ze zlewni powodujący resuspencję osadów oraz cyrkulacja wody w zbiorniku.

## 5.6. Potencjalna mobilność metali ciężkich zdeponowanych w osadach zbiorników karpackich

Pomimo pewnych różnic w całkowitych stężeniach metali ciężkich, ich specjacja była podobna w osadach w środkowej części zbiorników karpackich, których zlewnie usytuowane są na fliszu karpackim. W najbardziej mobilnej formie jonowymiennej w największych ilościach (do kilkunastu procent) w osadach badanych zbiorników występowały Cd, Mn i Pb. Kadm w tej formie spotykany był w osadach w różnych ekosystemach wodnych od niewielkich (< 1%) (Tessier i in. 1979, Kwapuliński i Wiechuła 1993, Sobczyński i Siepak 2001, Głosińska i in. 2005) do ilości ok. 20% w osadach Zbiornika Barje w Serbii (Todorović i in. 2001a), do 65% górnej Odry (Aleksander-Kwaterczak 2007), 8–30% Wisły (Helios-Rybicka 1986), do 78% w zanieczyszczonej rzece Mała Panew (Ciszewski i in. 2004). Podobną jak w badanych zbiornikach zawartość Mn w formie jonowymiennej stwierdzono również w innych ekosystemach wodnych (Kwapuliński i Wiechuła 1993, Sobczyński i Siepak 2001), a nieco wyższą (do 25%) w osadach górnej i środkowej Odry (Helios-Rybicka i in. 2000, Głosińska i in. 2005). Zawartość Pb w formie jonowymiennej była zazwyczaj niska w osadach różnych ekosystemów wodnych (Kwapuliński i Wiechuła 1993, Helios-Rybicka i in. 2000, Sobczyński i Siepak 2001, Głosińska i in. 2005). Wyższe zawartości Pb w formie jonowymiennej w osadach ZD, ZC i ZR mogą wynikać z faktu, że badania prowadzono w próbkach pobranych we wrześniu, gdy nastąpił spadek potencjału redoks sprzyjający uwolnieniu metali z formy łatwo redukowalnej. Uwolniony Pb mógł być związany w formie jonowymiennej. Niskie ilości Cu i Zn, a znikome Fe w formie

jonowymiennej osadów ZD, ZC i ZR były podobne do spotykanych w innych ekosystemach wodnych (Kwapuliński i Wiechuła 1993, Polukhina i in. 1998, Polyák i Hlavay 1999, Helios-Rybicka i in. 2000, Loska i in. 2000, Sobczyński i Siepak 2001, Zhang i in. 2002, Głosińska i in. 2005). Wyższy udział Pb, Cu i Zn w tej formie stwierdzano natomiast w osadach silnie zanieczyszczonych rzek, np. Mała Panew (Cu 10–20%, Pb do 45%, Zn 30–60%; Ciszewski i in. 2004), Rio Sarraxinus we Włoszech (Pb 53%; Schintu i in. 1991), Aire w Anglii (Pb 50%; Dawson i Macklin 1998).

Osady zbiorników karpackich charakteryzowała wysoka zawartość Cd i Mn w formie węglanowej, podobnie jak w innych ekosystemach wodnych (Helios-Rybicka i in. 2000, Sobczyński i Siepak 2001, Fytianos i Lourantou 2004, Głosińska i in. 2005, Szarek-Gwiazda 2008). Przykładowo wysokie względne udziały Cd w tej formie (do 30%) występowały w Zbiorniku Kozłowa Góra (Ryborz-Masłowska i in. 2000), osadach jeziora Koronia w Grecji (ok. 35%; Fytianos i Lourantou 2004), górnej i środkowej Odry (23–39%, Głosińska i in. 2005; 19–40%, Aleksander-Kwarczak 2007); a niskie wartości były rzadziej obserwowane (jeziora Wielkopolskiego Parku Narodowego (WPN) < 10%; Sobczyński i Siepak 2001). Zawartości węglanów kształtowały stężenia Cd w osadzie Zbiornika Quaraaoun w Libanie (Korfali i in. 2006) i Zbiornika Barje w Serbii (Todorović i in. 2001a). Podobne ilości Pb i Zn w formie węglanowej (kilkanaście procent), jak w osadach zbiorników karpackich, występowały w osadach jezior WPN (Sobczyński i Siepak 2001). Niewielkie ilości Cu (kilka procent) w tej formie stwierdzono również w osadach innych ekosystemów wodnych niezależnie od stopnia ich zanieczyszczenia (Polukhina i in. 1998, Polyák i Hlavay 1999, Zhang i in. 2002) i od zawartości węglanów w osadzie (Sobczyński i Siepak 2001), a podobne znikome ilości Fe w osadach różnych ekosystemów wodnych (Polyák i Hlavay 1999, Loska i in. 2000, Helios-Rybicka i in. 2000, Sobczyński i Siepak 2001, Głosińska i in. 2005). Niekiedy obserwowano wyższy względny udział powyższych metali w formie węglanowej, np. Pb do 32% w osadach Zbiornika Kozłowa Góra (Ryborz-Masłowska i in. 2000), Pb ok. 37% i Fe 20–25% w osadach Zbiornika Rybnik (Loska i in. 2000), Pb do 46% w osadach środkowej Odry (Helios-Rybicka i in. 2000, Głosińska i in. 2005), Fe do 38% w osadach Jeziora Skrzyńka (Sobczyński i Siepak 2001). Wyższy udział Pb w formie węglanowej w osadzie ZR (do 27%) niż ZD i ZC wynikał prawdopodobnie z większej ilości węglanów w jego osadach.

W akumulacji metali ciężkich w osadzie zbiorników karpackich istotną rolę odgrywały tlenki Mn i Fe. W fazie łatwo redukowalnej uwodnionych tlenków Mn i Fe, wrażliwej na warunki redoks (Calmano i in. 2005), w większych ilościach występował głównie Cd, a w formie średnio redukowalnej, mało mobilnej Pb, Cu, Zn, Mn i Fe. Uwalnianie metali z fazy średnio redukowalnej jest niewielkie w warunkach zwykle spotykanych, ale może być znaczne w silnie redukcyjnych warunkach środowiska (Calmano i Förstner 1983). W fazie uwodnionych tlenków Mn i Fe w osadach różnych ekosystemów wodnych obserwowano zazwyczaj wysokie ilości badanych metali ciężkich (Polukhina i in. 1998, Helios-Rybicka i in. 2000, Ryborz-Masłowska i in. 2000, Sobczyński i Siepak 2001, Todorović i in. 2001a, b, Głosińska i in. 2005, Chraśny i in. 2006, Aleksander-Kwarczak 2007). Podobnie jak w osadach badanych zbiorników, niewielkie ilości Cu związane były z fazą łatwo redukowalną w osadach zbiorników: Guanting w Chinach (Zhang i in. 2002), Flumendosa na Sardynii (Schintu i in. 1991) i jezior WPN (Sobczyński i Siepak 2001). W znaczących ilościach Cu była związana z tą frakcją w osadach górnej (do 46%) i środkowej Odry (10–30%) (Helios-Rybicka i in. 2000, Głosińska i in. 2005) i w silnie zanieczyszczonym osadzie z rzeki Mała Panew (60–70%) (Ciszewski i in. 2004). Występowanie niskich ilości Fe w tej formie (17%) obserwowano w osadach jezior WPN, w których Fe było głównie związane z materią organiczną (Sobczyński i Siepak 2001).

Niewielki udział formy organiczno-siarczkowej w akumulacji metali ciężkich w osadach badanych zbiorników z jednej strony wynikał z ogólnie niskiej zawartości materii organicznej w osadach, a z drugiej z wartości potencjału redoks osadów, który nie sprzyjał tworzeniu siarczków. Tworzenie się FeS stwierdzono przy potencjale redoks  $-130$  mV (Guo i in. 1997), który rzadko (1 próbka osadu) występował w osadzie ZD. W odróżnieniu od zbiorników karpackich zazwyczaj w różnych ekosystemach wodnych większe ilości Cd, Pb i Cu związane były z materią organiczną i siarczkami (Moalla i in. 1998, Polukhina i in. 1998, Helios-Rybicka i in. 2000, Sobczyński i Siepak 2001, Fytianos i Lourantou 2004, Głosińska i in. 2005). Przykładowo ilość Cd związanego z formą organiczną w osadach Zbiornika Goczałkowskiego wynosiła 28% (Kwapuliński i Wiechuła 1993), środkowej Odry 13–40% (Głosińska i in. 2005), jezior WPN ok. 28% (Sobczyński i Siepak 2001), a Jeziora Góreckiego 42% (Zerbe i in. 1999). Bardzo wysokie ilości Cd, Pb i Cu w tej formie stwierdzono w osadach silnie zanieczyszczonych ściekami przemysłowymi i miejskimi, a zwłaszcza w osadach beztlenowych, np. zbiorników Guanting (Pb 18,9–50,5%) (Zhang i in. 2002), Flumendosa (Pb 29%) (Schintu i in. 1991), Nowosybirskim (Polukhina i in. 1998), rzek: Odry, na niektórych odcinkach (Cu do 59%) (Głosińska i in. 2005, Helios-Rybicka i in. 2000), Rio Sarraxinus we Włoszech (Cd w formie organicznej do 49%) (Schintu i in. 1991) i Matylda (Cd w formie organiczno-siarczkowej 20–56%) (Aleksander-Kwaterczak 2007). Większe ilości Mn związane z tą frakcją występowały w osadach Zbiornika Goczałkowie (Kwapuliński i Wiechuła 1993) czy jeziora Balaton (Hlavay i Polyák 1998), a Mn i Fe głównie w beztlenowych osadach jezior i zbiorników zaporowych (Loska i in. 2000, Szarek-Gwiazda 2008). W beztlenowych osadach metale występują głównie jako siarczki metali (ZnS, CdS itd.), są zaadsorbowane na powierzchni siarczków metali lub mogą być sorbowane przez materię organiczną (Stephens i in. 2001, El Bilali i in. 2002). Znaczące ilości metali mogą być związane z lotnymi kwaśnymi siarczkami (acid volatile sulphides AVS), które kontrolują ich biodostępność (Morse i Luther 1999, Peng i in. 2004). Jeśli osady pozostają długi czas beztlenowe, wówczas siarczki AVS mogą się przekształcić w bardziej stabilne fazy siarczkowe. Gdy dochodzi do natlenienia osadów silnie zanieczyszczonych metalami ciężkimi, np. przy pogłębianiu akwenów, resuspencji osadów, czy w czasie powodzi, następuje wzrost mobilności metali wskutek ich przejścia z fazy siarczkowo-organicznej do form bardziej mobilnych (słabo krystalicznych tlenków Fe i Mn, węglanowej i wymiennej) (Helios-Rybicka 1997, Buykx i in. 2000, Cappuyns i Swennen 2005). Utlenianie siarczków do siarczanów powoduje również uwolnienie protonów (Calmano i in. 1993, Helios-Rybicka 1997), co może prowadzić do rozpuszczania węglanów i uwalniania związanych z nimi metali (Buykx i in. 2000). Badania laboratoryjne wykazały, że natlenienie zanieczyszczonych metalami ciężkimi (Cd 27, Pb 284, Cu 500, Zn 2820  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) i zredukowanego osadu ( $-150$  mV) prowadziło do wzrostu stężeń rozpuszczonego Cd (10-krotny) i Cu w roztworze przy pH 5, 6,5 i 8 oraz Zn przy pH obojętnym (Gambrel i in. 1991).

Residuum (St. VI) zbudowane z minerałów krzemianowych i odpornych siarczków (Tessier i in. 1979) jest nieaktywne podczas procesów sedymentacji i diagenety. Metale w tej formie są praktycznie niedostępne dla organizmów (Sobczyński i Siepak 2001). W osadach badanych zbiorników karpackich Pb, Cu, Zn i Fe w tej formie dominowały lub występowały w wysokich ilościach, podobnie jak w innych w różnym stopniu zanieczyszczonych ekosystemach wodnych: Cu i Zn (Polukhina i in. 1998, Znank i in. 2002), Pb i Cu (Helios-Rybicka i in. 2000, Sobczyński i Siepak 2001), Pb i Zn (Hlavay i Polyák 1998), Pb i Fe (Kwapuliński i Wiechuła 1993, Morillo i in. 2002), Pb (Gismera i in. 2004, Jain 2004, Głosińska i in. 2005, Chrastrný i in. 2006) i Zn (Fytianos i Lourantou 2004). W innych badaniach niskie ilości Cu i Zn w tej formie były niekiedy obserwo-

wane, np. w niektórych próbkach osadów środkowej Odry – Cu 3% (Helios-Rybicka i in. 2000, Głosińska i in. 2005), rzeki Odiel w Hiszpanii – Cu i Zn 4% (Morillo i in. 2002), jezior WPN – Zn do 9% (Sobczyński i Siepak 2001). Podobne jak w zbiornikach karpackich ilości Cd związane w residuum występowały w osadach środkowej Odry (13–41%; Głosińska i in. 2005), a Mn w jeziorach WPN (do 17%; Sobczyński i Siepak 2001) i środkowej Odry (do 14%; Głosińska i in. 2005). Podobny „schemat” wiązania metali ciężkich w osadzie ZD stwierdzono również we wcześniejszych badaniach (Szarek-Gwiazda i Mazurkiewicz-Boroń 2002, 2006, Szarek-Gwiazda 2005).

Rozkład metali ciężkich pomiędzy różne grupy substratów w osadach charakteryzowało większe zróżnicowanie w przybrzeżnej niż środkowej części Zbiornika Dobczyckiego. Wynikało to z większego zróżnicowania czynników oddziałujących w zlewni bezpośredniej. Nie wykazano związku między całkowitymi stężeniami metali ciężkich i ich zawartością w formach najbardziej mobilnych w części przybrzeżnej ZD pomimo, że był on oczekiwany. Duża część metali wprowadzana do środowiska ze źródeł antropogenicznych występuje zazwyczaj w potencjalnie mobilnych formach chemicznych. Wyjątkiem był Mn, którego całkowite stężenie w osadach zależne było od jego zawartości w formie łatwo redukowalnej. Większe ilości metali ciężkich w formach mobilnych występowały zarówno w próbkach osadów bardziej (Zatoka Wolnicy, ujście potoku Dębnik – zlewnie rolnicze) jak i mniej (np. ujście potoku Ratanica – zlewnia leśna) zanieczyszczonych metalami. Związek między całkowitym stężeniem i zawartością Cd, Pb, Cu, Zn i Mn w formach jonowymiennej i węglanowej obserwowano w osadzie górnej i środkowej Odry (Adamiec i Helios-Rybicka (2002b), a między całkowitymi stężeniami Cd (w zakresie 3–360  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Pb (1–2  $\text{mg g}^{-1}$ ) i Zn (3–12  $\text{mg g}^{-1}$ ) i ich zawartością w formie jonowymiennej w osadzie rzeki Mała Panew (Ciszewski i in. 2004). Większy udział Pb we formach jonowymiennej i węglanowej w próbkach z dużą jego całkowitą koncentracją stwierdzono również w osadzie Zbiornika Nowosybirskiego w Rosji (Polukhina i in. 1998), a w fazach jonowymiennej, węglanowej i uwodnionych tlenków Fe i Mn w osadzie Zbiornika Guanting w Chinach (Zhang i in. 2002). Powyższe zależności obserwowano jednak tylko dla niektórych metali (Zhang i in. 2002, Ciszewski i in. 2004).

Wyniki badań wskazują, że zawartość metali ciężkich w formach jonowymiennej, węglanowej i łatwo redukowalnej kształtuje potencjalną mobilność i biodostępność metali ciężkich występujących w osadach karpackich zbiorników zaporowych. Frakcje te są wrażliwe na zmiany pH i Eh występujące w strefie przydennej tych zbiorników. Zawartość metali w tych trzech formach kształtuje również potencjalną mobilność metali w osadach jezior (Sobczyński i Siepak 2001), podczas gdy w systemach rzecznych dominujące znaczenie ma zawartość metali we formach jonowymiennej i węglanowej (Adamiec i Helios-Rybicka 2002b).

Mangan i kadm charakteryzowała potencjalnie największa mobilność w osadach środkowej części zbiorników karpackich, natomiast w niektórych próbkach z litoralu również pozostałe metale mogły stanowić potencjalne zagrożenie dla biocenozy. Występowanie Mn w formach wrażliwych na zmiany pH i Eh niewątpliwie wiąże się z obserwowanym „zasilaniem wewnętrznym” zbiorników tym pierwiastkiem, a parametry te wpływają na procesy sorpcji/desorpcji, wytrącania/rozpuszczania i in. (Calmano i in. 2005). Jednak zróżnicowane pH i Eh osadów zbiorników karpackich nie wpłynęło znacząco na formy występowania metali ciężkich, które były podobne w osadzie wzdłuż długiej ich osi. Podobne zjawisko obserwowano w meromiktycznym jeziorze Piaseczno. Specjacje metali w osadach litoralu tego jeziora były podobne pomimo okresowego wzrostu warunków redukcyjnych w osadach z głębszych jego części. Zdecydowanie odmienne formy metali ciężkich obserwowano w permanentnie beztlenowym osadzie w profundalu tego jeziora (Szarek-Gwiazda 2008).

### 5.7. Akumulacja metali ciężkich w makrofitach

Badane gatunki makrofitów (*Phragmites australis*, *Myriophyllum spicatum*, *Najas marina* i *Polygonum amphibium*) wykazały zróżnicowaną zdolność do akumulacji metali ciężkich w częściach nadziemnych. Wyższa akumulacja Cd, Pb, Mn i Fe w makrofitach zanurzonych (*M. spicatum*, *N. marina*) i o liściach pływających (*P. amphibium*) niż w makrofitach wynurzonych (*P. australis*) była oczekiwana i potwierdza wyniki badań innych autorów (Stanković i in. 2000, Baldantoni i in. 2005, Bi i in. 2007, Mazej i Germ 2009, Senze i in. 2009). Badane metale ciężkie akumulowane były głównie w korzeniach *P. amphibium* i *P. australis*, co potwierdza wyniki innych autorów (Ye i in. 2003, Baldantoni i in. 2004, Weis i in. 2004, Bragato i in. 2006, Bonanno i Giudice 2010). Makrofity wynurzone (np. *Phragmites australis*) oraz zanurzone z dobrze rozwiniętym systemem korzeniowym pobierają metale głównie przez korzenie (Stoltz i Greger 2002, Weis i in. 2004). Pobór metali przez liście makrofitów zanurzonych jest istotny, gdy stężenia metali w wodzie są wysokie, a metale w osadzie występują w formach słabo dostępnych (Guilizzoni 1991) lub gdy korzenie makrofitów nie są związane z osadem (np. *Ceratophyllum demersum*) (Baldantoni i in. 2004). Metale ciężkie w wodzie ZD występowały zazwyczaj w niskich stężeniach. Wysokie stężenia metali ciężkich w korzeniach *P. australis* stwierdzane były przez wielu autorów (Baldantoni i in. 2004, Weis i in. 2004, Zhang i in. 2009) i gatunek ten został zaliczony do tzw. „root accumulators” (Aksoy i in. 2005). Przykładowo, o rząd wielkości wyższe stężenia Cu, Fe i Pb w korzeniach niż liściach *P. australis* stwierdzono w Jeziorze Aveno we Włoszech (Baldantoni i in. 2004). Doświadczenia laboratoryjne (ekspozycja na 1000  $\mu\text{g g}^{-1}$  Cu, Pb i Zn i ich kombinacje) również potwierdziły wyższą akumulację Cu, Pb i Zn w korzeniach niż liściach i łodydze *P. australis*, chociaż wysokie stężenia Zn występowały również w pędach tej rośliny (Weis i in. 2004).

Wykazano zróżnicowaną translokację metali ciężkich (niską Fe, wysoką Cu i Zn oraz zróżnicowaną Pb i Mn) z korzeni do części nadziemnych *P. amphibium* i *P. australis* w ZD. Na słaby transport toksycznych metali ciężkich z korzeni do części nadziemnych większości makrofitów wynurzonych (np. *P. australis*) wskazują inni autorzy (Caldwell i in. 2002, Baldantoni i in. 2004, Weis i Weis 2004, Duman i in. 2006, Kumar i in. 2006, Vardanyan i Angole 2006). Ograniczenie translokacji toksycznych metali ciężkich ma na celu ochronę tkanki fotosyntetycznej (Salt i Krämer 2000). Bardzo wysokie wartości ilorazów korzeń/łodyga i korzeń/liście dla Fe w obu gatunkach ze ZD mogą być związane zarówno z jego akumulacją, jak również z wytrącaniem na powierzchni korzeni tlenków i wodorotlenków Fe (Batty i in. 2000, 2002, Baldantoni i in. 2004), które mogą wiązać inne metale (St-Cyr i Crowder 1989). Cu i Zn jako pierwiastki niezbędne w procesach metabolicznych zachodzących w roślinie były w większych ilościach transportowane z korzeni do pędów badanych gatunków, co potwierdza wyniki badań innych autorów (Cardwell i in. 2002, Stoltz i Greger 2002, Baldantoni i in. 2004, Kumar i in. 2006, Vardanyan i Angole 2006, Bonanno i Giudice 2010). Wyniki badań nie potwierdziły wyższej ruchliwości Zn niż Cu w badanych makrofitach ze ZD, co wykazały inne badania (Baldantoni i in. 2004, Świerk i Szpakowska 2009). Ołów i mangan w mniejszym stopniu przemieszczały się z korzeni do pędów *P. australis* niż *P. amphibium*, co potwierdza, że makrofity wynurzone wykazują słabszą translokację metali (zwłaszcza toksycznych) z korzeni do pędów niż makrofity z liśćmi pływającymi oraz zanurzone (Duman i in. 2006, Kumar i in. 2006, Vardanyan i Angole 2006). Niewielką translokację Pb z korzeni do pędów *P. australis* stwierdził również Aksoy i in. (2005).

Stężenia metali ciężkich w badanych gatunkach makrofitów były typowe dla środowisk wodnych w małym stopniu zanieczyszczonych metalami ciężkimi (Senze i in. 2009) i zdecydowanie niższe od stężeń obserwowanych w silnie zanieczyszczonych ekosystemach wodnych (Samec-

ka-Cymerman i Kempers 2004, Ciszewski i in. 2011). Stężenia metali ciężkich w makrofitach były niezależne od całkowitych ich stężeń w osadzie ZD, czego jedną z przyczyn mogła być ich zróżnicowana biodostępność. Podobnie brak zależności między stężeniami metali w środowisku (woda, osad) i w makrofitach stwierdzili również inni autorzy (Baldantoni i in. 2005, Vardanyan i Angole 2006, Zhang i in. 2009). Zróżnicowana akumulacja metali w roślinach w relacji do stężeń w wodzie i osadzie może być wynikiem między innymi: interakcji między metalami (Aleksander-Kwaterczak i in. 2010, Bonanno i Giudice 2010), atmosferycznej depozycji metali na powierzchni liści, sezonowymi zmianami w fizjologii roślin (Bargagli 1998 za Bonanno i Giudice 2010). Dla szeregu metali, zwłaszcza na terenach silnie zanieczyszczonych, została jednak stwierdzona zależność między ich stężeniami w środowisku (woda, osad) i w makrofitach (Ozimek i Renman 1996, Samecka-Cymerman i Kempers 1996, 2001; Baldantoni i in. 2005, Klink i in. 2009, Bonanno i Giudice 2010). Przykładowo stwierdzono dodatnią korelację między stężeniem Zn w osadzie i liściach makrofitów ze zbiorników powstałych w wyrobiskach węgla brunatnego w zachodniej Polsce (Samecka-Cymerman i Kempers 2001), między stężeniami Cu i Pb w liściach *P. australis* i w osadach dennych z pięciu jezior Pojezierza Leszczyńskiego (Klink i in. 2009), między stężeniami Pb i Cu w osadzie i korzeniach *N. marina* i *P. australis* w Jeziorze Aveno we Włoszech zanieczyszczonego ściekami z oczyszczalni ścieków (Baldantoni i in. 2005). Według Cardwell i in. (2002) wyraźny związek pomiędzy stężeniami metali w makrofitach i osadzie jest najczęściej stwierdzany dla Zn.

Wartości współczynników kumulacji metali (makrofit/osad) wykazały większą akumulację w *N. marina* oraz *M. spicatum* Cd i Mn charakteryzujących się największą potencjalną mobilnością w osadzie. Wydaje się, że formy występowania metali ciężkich w osadzie warunkują ich dostępność dla niektórych gatunków makrofitów. Niskie stężenia Pb (najniższe spośród badanych metali) w korzeniach i pędach makrofitów Mazej i Germ (2009) również tłumaczyli jego małą biodostępnością wynikającą z form występowania w osadzie.

## 6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania miały na celu wskazać czynniki decydujące o transporcie metali ciężkich (Cd, Pb, Cu, Zn, Mn i Fe) w wodach karpackiej rzeki i zbiorników zaporowych, ich akumulacji w osadach zbiorników i potencjalnym zagrożeniu dla biocenozy. Szczególną uwagę zwrócono na hydrologię (w tym wezbrania powodziowe) zasilającej rzeki oraz procesy eutrofizacyjne zachodzące w zbiorniku.

Badaniami objęto rzekę Rabę oraz zbiorniki: Dobczycki (ZD), Czorsztyński (ZC) i Rożnowski (ZR) usytuowane w północnej części Karpat Zachodnich (południowa Polska).

- Czteroletnie badania Raby wykazały, że stężenia metali ciężkich w rzece karpackiej były wynikiem kompleksowego oddziaływania czynników klimatyczno-hydrologicznych, zlewniowych oraz procesów fizyczno-chemicznych i biologicznych zachodzących w rzece.

- Przepływ był istotnym czynnikiem kształtującym stężenia metali (głównie Fe, Mn, Cd i Pb) związane z erozją gleb i zanieczyszczeniem obszarowym spowodowanym rolniczym użytkowaniem zlewni (Hipoteza 1). Przepływ kształtował zmiany stężeń metali ciężkich w wodach w badanych miesiącach, a stężeń Cd również w latach.

- Fluktuacje stężeń metali ciężkich przy niskich i przeciętnych przepływach Raby związane były z zanieczyszczeniami komunalnymi, migracją metali (Cu, Cd i Zn) z rozpuszczoną materią organiczną (wyrażoną BZT<sub>5</sub>) oraz z zawartością tlenu rozpuszczonego i odczynu (Fe). Związki Fe odgrywały istotną rolę w migracji Pb, Cu i Zn, a Mn w migracji Pb i Cu w latach hydrologicznie przeciętnych i „mokrym, a związki Mn w migracji Cd w roku hydrologicznie „suchym”.

- Czteroletnie badania wykazały, że stężenia metali ciężkich w wodach karpackich zbiorników zaporowych pozostawały pod wpływem dynamiki przepływu i składu chemicznego wody zasilającej rzeki oraz procesów eutrofizacyjnych kształtujących procesy fizyczno-chemiczne i biologiczne zachodzące w zbiorniku (Hipoteza 3). Czasoprzestrzenna zmienność stężeń metali ciężkich w wodach zbiorników kształtowana była przez kompleksowe oddziaływanie powyższych czynników.

- Wpływ procesów eutrofizacyjnych w wodach ZD widoczny był poprzez zależność stężeń Cd, Pb, Cu i Zn od rozwoju glonów (zawartość chl *a*) oraz stężeń Fe i Mn od warunków redoks i pH. Najsilniejszym skutkiem eutrofizacji było występowanie „zasilania wewnętrznego” zbiornika Mn i Fe (w mniejszym stopniu innymi metalami) podczas letniej stagnacji. Procesowi temu sprzyjało obniżenie pH do 7,3–7,6 i zawartości tlenu rozpuszczonego (< 4,5 mg dm<sup>-3</sup> dla Mn; < 3 mg dm<sup>-3</sup> dla Fe), a ograniczała go poprawa natlenienia wód przydennych (jesienne mieszanie, większe przepływy). Badania porównawcze wykazały, że „zasilanie wewnętrzne” występowało niezależnie od trofii (mezotroficzny – eutroficzny) i typu (limniczny – reolimniczny) zbiornika.

- Warunki hydrologiczne zasilającej rzeki wpływające na przemieszczanie mas wody ze zlewni przez zbiornik kształtowały stężenia niektórych metali w słupie wody zbiornika, w badanych miesiącach i latach (Hipoteza 3).

- Wezbraniu powodziowemu latem towarzyszył wzrost stężeń Mn, Fe, Cd i Pb pochodzenia obszarowego, a ograniczenie „zasilania wewnętrznego” zbiornika metalami Fe i Mn. Po powodzi następowało istotne obniżenie stężeń metali (Cd, Pb, Cu i Mn) w wodzie zbiornika (z wyjątkiem wód przydennych) wskutek sedymentacji zawiesin wraz z zanieczyszczeniami.

- Fluktuacje stężeń metali (głównie Pb, Cd, Zn, Mn) w wodzie ZD w czasie długotrwałych okresów niskiego przepływu zasilającej rzeki spowodowane były dopływem ścieków komunalnych oraz ich migracją (głównie Cu) w formie kompleksów z rozpuszczoną materią organiczną.



- Wykazano zróżnicowany wpływ zbiornika podgórskiego na migrację metali ciężkich w rzece poniżej zbiornika. Stwierdzono silniejsze znaczenie przepływu, a mniejsze związków Mn i Fe w migracji niektórych metali w rzece odpływającej niż zasilającej zbiornik. Procesy eutrofizacyjne zachodzące w zbiorniku wpływały negatywnie na jakość wody odpływającej powodując obniżenie odczynu i zawartości tlenu rozpuszczonego, a wzrost zawartości materii organicznej (wyrażonej BZT<sub>5</sub>) oraz stężeń Mn i Fe i innych metali (Pb, Cd) w okresie letniej stagnacji (Hipoteza 2).

- Porównanie ładunków metali ciężkich w wodzie Raby powyżej i poniżej zbiornika wykazało (1) niewielki wpływ zbiornika na stężenia Cu w rzece, (2) odpływ ze zbiornika Fe i Mn niezależnie od warunków hydrologicznych i Cd w roku hydrologicznie „suchym”, (3) niewielką akumulację w zbiorniku Pb i Zn. Wykazano wpływ „zasilania wewnętrznego” zbiornika Mn, Fe i Cd na zanieczyszczenie rzeki usytuowanej poniżej.

- Badania porównawcze wykazały występowanie segregacji uziarnienia i zróżnicowanie zawartości innych parametrów środowiskowych (Fe, Mn i materii organicznej, z wyjątkiem materii organicznej w ZR) w osadach w środkowej części ZD, ZC i ZR, typowe dla głębokich zbiorników. Rozmieszczenie składników organicznych, nieorganicznych i mineralnych w osadzie kształtowane przez czynniki hydrodynamiczne decydowało o rozmieszczeniu metali ciężkich (Hipoteza 4). Potwierdziły to szczegółowe badania ZD.

- Wezbranie powodziowe spowodowało zmiany przestrzennego rozmieszczenia zawartości parametrów środowiskowych i stężeń metali ciężkich w osadzie zbiornika podgórskiego. Stężenia metali ciężkich (Cd, Pb, Zn i Mn) w osadzie w części lewobrzeżnej i środkowej, pozostających pod wpływem zasilającej rzeki, kształtowane były przez procesy sedymentacyjne naniesionej drobnoziarnistej zawiesiny, a w części prawobrzeżnej – przez oddziaływanie zlewni bezpośredniej. Po powodzi nastąpił wzrost zawartości materii organicznej, obniżenie potencjału redoks i pH osadu zbiornika.

- Badania porównawcze wykazały wpływ procesów eutrofizacyjnych (pH i Eh w systemie woda–osad) na fluktuacje stężeń metali ciężkich w osadach w głębszej środkowej części zbiorników karpackich (Hipoteza 3) i ich mały wpływ na formy występowania metali ciężkich w osadach. Badania ZD wykazały większe zróżnicowanie form występowania metali w części przybrzeżnej niż w środkowej części zbiornika. Największą potencjalną mobilnością w części środkowej wykazywały Mn i Cd, a na niektórych stanowiskach w części przybrzeżnej Cd, Mn, Pb, Zn i Cu.

- Badania wykazały, że potencjalną mobilność i biodostępność metali ciężkich w osadach karpackich zbiorników zaporowych kształtuje udział metali ciężkich w formach jonowymiennej, węglanowej i łatwo redukowalnej, które są wrażliwe na zmiany warunków środowiskowych (pH, Eh) w systemie woda–osad. Dlatego potencjalna mobilność metali ciężkich zależna jest od nasilenia procesów eutrofizacyjnych.

- Akumulacja metali ciężkich w makrofitach była niezależna od całkowitych stężeń metali w osadzie zbiornika. W niektórych gatunkach (*N. marina*, *M. spicatum*) wydaje się być związana z potencjalną biodostępnością metali w osadzie.

Zbiorniki zaporowe usytuowane na karpackich rzekach były w małym stopniu zanieczyszczone metalami ciężkimi. Dynamika zmian ich stężeń była szczególnie zależna od hydrodynamiki zlewni, procesów eutrofizacyjnych zachodzących w zbiornikach oraz występowania metali w trzech potencjalnie mobilnych formach w osadzie (jonowymiennej, węglanowej i łatwo redukowalnej).

## Podziękowania

Serdeczne podziękowania składam prof. dr hab. Edeltraudzie Helios-Rybickiej za wnikliwą i konstruktywną recenzję wydawniczą oraz wielokrotnie okazywaną zyczliwość.

Składam podziękowanie dr hab. Grażynie Mazurkiewicz-Boroń za udostępnienie wyników analiz fizyczno-chemicznych wody Raby i Zbiornika Dobczyckiego, a dr hab. Elżbiecie Wilk-Woźniak – danych zawartości chlorofilu *a* w wodzie Zbiornika Dobczyckiego. Dyrekcji Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Krakowie i Inspektoratowi w Dobczycach dziękuję za udostępnienia danych przepływów Raby w latach 2005–2008. Wyrażam podziękowanie dr Pawłowi Olejniczakowi za cenne uwagi odnośnie do zastosowania odpowiednich analiz statystycznych, dr Annie Czaplickiej-Kotas za pomoc w przygotowaniu mapek rozmieszczenia stężeń metali ciężkich w Zbiorniku Dobczyckimi, a dr Zbigniewowi Ślusarczykowi za wykonanie analizy grupowania metali ciężkich metodą k-średnich.

Janowi Czubakowi, Teresie Frydrych i Zbigniewowi Pisarkowi serdecznie dziękuję za pomoc w poborze prób z rzeki Raby i badanych zbiorników, nieraz w trudnych warunkach pogodowych. Teresie Frydrych dziękuję również za pomoc w wykonaniu niektórych analiz laboratoryjnych.

Bardzo dziękuję dr hab. Grażynie Mazurkiewicz-Boroń i dr hab. Bronisławowi Szczęsnemu za wszelkie uwagi sugerowane po przeczytaniu poprzedniej wersji pracy.

Zespołowi *Studia Naturae* wyrażam serdeczne podziękowania za pracę redakcyjną – doc. dr hab. Róży Kaźmierczakowej za zredagowanie tekstu, mgr inż. Andrzejowi Kalembie za pomoc w przygotowaniu rycin i oprawę graficzną, a mgr Agacie Skoczylas za całość prac związanych z wydaniem monografii. Mgr Annie Kuli dziękuję za sprawdzenie poprawności cytacji.

Dr hab. Grażynie Mazurkiewicz-Boroń i prof. dr hab. Henrykowi Okarmie dziękuję za przychyłność podczas prowadzenie badań i w trakcie pisania pracy.

Jestem wdzięczna mojej rodzinie za stworzenie odpowiednich warunków i atmosfery sprzyjających napisaniu tej pracy.

## SUMMARY

### Introduction

The reason for undertaking this study is the need to raise knowledge about the priority substances and substances that are particularly harmful to the environment (including some heavy metals), especially those that tend to accumulate in sediments and/or biota. The factors that influence heavy metals biogeochemical cycling in the Carpathian river and dam reservoirs are still poorly understood.

The aim of the study was to identify key factors that affect the transport of heavy metals Cd, Pb, Cu, Zn, Mn and Fe in the waters of the Carpathian river and selected dam reservoirs, their accumulation in the bottom sediments of the reservoirs, and their potential hazard to biota. Particular attention was paid to the hydrology of the supplying river (including floodings) and eutrophication processes occurring in the reservoir.

The aim of the study was to test the following hypotheses:

(1) Hydrological factors significantly influence the concentrations of heavy metals in the waters of the Carpathian river, (2) Dam reservoirs disrupt the transport processes of heavy metals in the Carpathian river, (3) Geochemical cycling of heavy metals in the Carpathian reservoirs is largely influenced by hydrological factors and eutrophication processes, (4) Mineral matter (compounds of Al, Mn, Fe, silty-clay fractions) predominates in the accumulation of heavy metals in the sediments of the Carpathian reservoirs. Distribution of organic and inorganic components, influenced by hydrodynamic factors, determines the distribution of heavy metals in the reservoir sediment.

The study was also carried out to estimate the potential hazard of heavy metals to biocenosis, especially those deposited in the sediment. For this purpose was determined: (1) phase-specific binding form of metals in the sediments, reflecting their potential mobility and bioavailability, (2) the accumulation of heavy metals in macrophytes.

### Methods

Studies were carried out in the Raba River and the Dobczyce Reservoir (ZD) located on the river, and in the Czorsztyński Reservoir (ZC) and the Rożnowski Reservoir (ZR) located on the Dunajec River (southern Poland). Raba and Dunajec are the Carpathian tributaries of the Vistula River. Many factors like the morphometric features, age, water residence time, trophic state, the size of the catchment basin, anthropogenic land use, make the reservoirs different from each other (Tables 1 and 2). The ZD is meso-eutrophic, the ZC is mesotrophic, and the ZR is eutrophic.

1. Factors affecting the Cd, Pb, Cu, Zn, Mn and Fe concentrations in the waters of the Raba River were determined on the basis of monthly studies of the river above (RO) and below (RD) the Dobczyce Reservoir in the period of four years, 2005–2008 (Table 3, Figs. 1a, b). The following physicochemical parameters were analyzed: river flow (monthly average and on sampling day), temperature, pH, conductivity, dissolved oxygen content, oxygen saturation, contents of sulphate, chloride, hydrocarbonate, nitrate,  $\text{N-NH}_4$ , orthophosphate, P-tot and values of  $\text{BOD}_5$  (biochemical oxygen demand), and concentrations of Cd, Pb, Cu, Zn, Mn and Fe.

2. Factors affecting the heavy metal concentrations in the waters of the Carpathian reservoirs were determined on the basis of monthly studies of the ZD in the period of four years (2005–2008) and one-year comparative studies (May, September and November 2005) of the ZD, ZC and ZR (Table 3, Figs. 1a, b). Water samples were taken from the pelagic zone of the reservoirs (Table 3, Figs. 1a, b and 2). Analysis included the same physicochemical parameters as in point 1 (with the exception of  $BOD_5$  in the ZD in 2005–2008). Additionally, chlorophyll *a* content in the ZD (2005–2008) was studied.

3. Factors affecting the heavy metal concentrations in the sediments (0–5 cm layer, fraction < 0,2 mm) of the Carpathian reservoirs were determined on the basis of comparative studies of the ZD, ZC and ZR in May, September and November 2005 (sediments taken from the central part; 4–6 sampling sites) and the ZD before (May) and after (November) the flooding in 2007 (30 sampling sites) (Table 3, Figs. 1a, b and 2). In the collected samples of the bottom waters (0–10 cm layer) of the Carpathian reservoirs (2005) pH and dissolved oxygen were determined, while in the sediment samples pH, organic matter content, the total Cd, Pb, Cu, Zn, Mn and Fe concentrations, and grain size (in May samples) were analyzed. In the sediment samples from the ZD (2007) were determined: pH, redox potential (Eh), grain size, contents of organic matter, Al, and the total metal concentrations.

4. Chemical forms of heavy metals in the sediment, reflecting their potential mobility and bioavailability, were determined in 3 sediment samples collected from central parts of the ZD, ZC and ZR and in 13 sediment samples collected from the coastal part of ZD (September 2005), using the method of a 6-step sequential chemical extraction (Figs. 1a and 2, Tables 3 and 4).

5. The accumulation of heavy metals were studied in the 4 macrophyte species occurring in the coastal zone of the ZD, i.e. *Myriophyllum spicatum* L., *Najas marina* L., *Polygonum amphibium* L. and *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.. Macrophytes and sediment samples were collected in September 2007 from 4 sampling sites (Fig. 1b).

Accuracy of the analytical method was assessed using the Sediment Reference Materials (NCS DC 73308, river sediment; SPS-SW1 Batch 12, surface water; BCR® – 60, aquatic plant (*Lagarosiphon major*)). The measured and certified concentrations of heavy metals in the Reference Materials are given in Table 5. The concentrations of heavy metals in water are expressed in  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , and sediment and macrophytes in  $\mu\text{g g}^{-1}$  (with respect to dry weight).

## Factors affecting heavy metal concentrations in the water of the Carpathian Raba River

Raba River flow during the years 2005–2008 was characterized by considerable fluctuations: elevated flows has occurred repeatedly, high flows ( $> 100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) – five times, whereas flooding has occurred twice (June 2005, September 2007) (Figs. 3 and 4, Table 6). On the basis of the average annual Raba River flow (of several years), 2005 and 2006 were considered hydrologically average years, while 2007 was considered hydrologically a “wet” year and 2008 a hydrologically “dry” year. The ranges of values of hydrological and physicochemical parameters in the waters of the RO and the RD in 2005–2008 are presented in Figs. 3 and 4. Water of the RO had pH 6.9–9.2 and was well oxygenated. In the waters of the RO the temperature, oxygen saturation, conductivity, and the amounts of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$  ions (negative correlation), and nitrate (positive correlation) showed relationship with the river flow in some years (Table 7). The amounts of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{HCO}_3^-$  ions and the values of  $BOD_5$  showed significant differences between the studied years (Table 8).

A four-year study showed that fluctuations in the heavy metal concentrations in the RO water (Tables 10 and 11, Fig. 5) were influenced by the hydrologic and catchment factors, as well as physicochemical and biological processes occurring in the river (significant correlations; Table 12). The river flow mainly influenced the concentrations of Cd, Pb (positive correlation; Table 12), Mn and Fe, associated with diffuse contamination and soil erosion in the catchment basin (**Hypothesis 1**). The elevated concentrations of metals usually occurred during the spring or summer, when there was persistent rain. The concentrations of some heavy metals in the water of the RO showed significant correlation with the amount of nitrate (originated mainly from soil erosion), orthophosphate (originated mainly from municipal sewage), organic matter (expressed as BOD<sub>5</sub>), dissolved oxygen and pH (Table 12). Iron compounds played an important role in the migration of Pb, Cu and Zn, whereas Mn compounds in the transport of Pb and Cu in the hydrologically average and “wet” years. Moreover, Mn compounds also played an important role in the migration of Cd in a hydrologically “dry” year (Table 12).

The concentrations of heavy metals in the river below the reservoir (Table 10, Fig. 5) were affected by catchment factors and eutrophic processes occurring in the reservoir. The impact of catchment basin was manifested by the relationship between the Cd, Pb, Cu and Zn concentrations and the amount of nitrate and/or orthophosphate in the RD waters (Table 12). Eutrophication processes occurring in the DR negatively affected the quality of the outflowing water, causing the decrease of pH and dissolved oxygen content, and the increase in the content of organic matter (expressed as BOD<sub>5</sub>), Mn, Cd (significantly higher than in the RO; Tables 9 and 13), Fe and other metals (**Hypothesis 2**). Thus, the influence of “internal loading” of Mn, Fe and Cd in the ZD on the contamination of the river situated below was found. This contamination is expected during summer stagnation in the reservoir, when the flows are not high. Greater importance of the river flow and a smaller one of Mn and Fe compounds in the migration of some metals in the river outflowing than the supplying the ZD was found (Table 12).

Comparison of the loads of heavy metals in the waters of the Raba River above and below the reservoir indicated (Table 14): (1) little effect of the reservoir on the Cu concentration in the river, (2) Fe and Mn outflow from the reservoir regardless of the hydrological conditions and Cd outflow from the reservoir in a hydrologically “dry” year, (3) small accumulation of Pb and Zn in the reservoir.

### Factors affecting heavy metal concentrations in the waters of the Carpathian dam reservoirs

The values of environmental parameters in the waters of the ZD, ZC and ZR in 2005 and the ZD between 2005 and 2008 are presented in Tables 15 and 21. The reservoir waters were usually slightly alkaline or alkaline (pH: 7.3–9.2), and pH was somewhat higher in the epilimnion during summer. Hydrocarbonates was the dominant anion. The reservoir waters were characterized by similar thermal conditions, oxygen saturation, BOD<sub>5</sub> values, amounts of N–NH<sub>4</sub> and orthophosphate, but showed significant differences in pH, amounts of Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions, nutrients (nitrate, Pog) and dissolved oxygen (Tables 21 and 22). Temperature, the amount of dissolved oxygen and pH in the water showed typical stratification in the ZD. The stratification occurred from May to September in 2005, 2006 and 2008, and from May to August in 2007. It also occurred in the ZC and ZR in May and September 2005 (Fig. 8).

Long-term (ZD, 2005–2008) and comparative studies (ZD, ZC and ZR 2005) indicated that fluctuations in the heavy metal concentrations in the waters of the Carpathian reservoirs were

mainly caused by chemical composition of the supplying waters, hydrological conditions and eutrophication processes occurring in the reservoirs (**Hypothesis 3**) (Tables 15 and 21). The influence of the eutrophication processes was manifested by the occurrence of elevated concentrations of Cd, Pb (positive correlation with chl *a*; Table 19), Cu and Zn in the epilimnion during algal mass development and blooms in various times of the year. Redox conditions and pH, influenced by processes of primary production in the epilimnion and organic matter decomposition in the hypolimnion, determined the concentrations of Mn and Fe in the waters of the ZD (Table 19). Manganese and iron (positive correlation) undergo similar geochemical processes in the waters of the ZD and ZR (Table 23). The eutrophication processes led to the "internal loading" of the ZD by Mn and Fe (to a lesser extent by other metals) during the summer stagnation (Fig. 6). This process was supported by a decrease in pH (7.3–7.6) and dissolved oxygen content ( $< 4.5 \text{ mg dm}^{-3}$  for Mn,  $< 3 \text{ mg dm}^{-3}$  for Fe), and was limited by an increase of dissolved oxygen content in the near-bottom water (autumn mixing of water, higher river flows). The comparative studies have shown that the "internal loading" occurred regardless of trophic state (mesotrophic-eutrophic) and type (limnetic-reolimnetic) of the Carpathian reservoirs (Fig. 9).

The dynamics of the flow influenced the concentration of some metals in the waters of the Carpathian reservoirs (**Hypothesis 3**). Higher median concentrations of metals (mainly Cd, Pb, Fe and Mn) originated from diffuse sources and soil erosion, occurred in the waters of the ZD in the hydrologically average and/or "wet" years compared to the "dry" year (Table 16 and 17). At the elevated Raba flows, an increase in the concentrations of those metals was observed in the meta- and hypolimnion of the ZD in summer, and in the water mass of the reservoir in winter, spring and summer (during flood). During the flooding, an increase in the concentration of Mn, Fe, Cd and Pb, associated with a diffuse sources, and a reduction of the "internal loading" of the ZD by heavy metals was observed (Fig. 7, Table 20). After the flooding, a decrease in the metal concentration (Cd, Pb, Cu and Mn) was found in the reservoir waters (with the exception of the near-bottom water), what was the result of sedimentation of suspended solids with contaminants.

Fluctuations in the concentration of Pb, Cd, Zn, Mn in the ZD waters during prolonged periods of low flow of the main tributary were related to the municipal contamination, as well as with metals (mainly Cu) association with dissolved organic matter (expressed as  $\text{BOD}_5$ ) (Table 23). Complex interactions of the above mentioned environmental parameters influenced the variability of heavy metal concentrations in the water column of the ZD (higher Mn and Fe in the hypolimnion) and in the studied year (Tables 17 and 18). Between the hydrologically average years, higher concentration of Cd was found in 2005, in which algal mass development (epilimnion  $18,9\text{--}21,3 \text{ mg chl } a \text{ dm}^{-3}$ ) and the flooding occurred, than in 2006 (Table 17).

### Factors affecting heavy metal concentrations in the sediments of the Carpathian dam reservoirs

The comparative studies showed that the pH in the near-bottom water (0–10 cm layer) in the central part of the ZD, ZC and ZR (2005) was usually slightly alkaline (Fig. 10). The pH decreased from the upper to the lower part of the ZR (except November) and ZD, while it was similar in the ZC (except higher value at the depths of 5 and 40 m in September). The content of dissolved oxygen in these waters was within a wide range, however, in September (the summer stagnation) it was lower than in May and November (Fig. 10).

The sediments in the central part of the Carpathian reservoirs showed silty-clay character, reflecting the types of soils in the Raba and Dunajec catchment basins, and were characterized by a low amount of organic matter, and neutral and slightly alkaline pH. The concentrations of Pb, Mn and Fe in the Carpathian reservoir sediments were similar, while the concentrations of Cd, Cu and Zn were varied (Tables 24 and 25, Figs. 11 and 12). Grain size of the reservoir sediments was similar (with the exception of significantly higher content of sand fraction and a lower content of silty fraction in the sediment of the ZC than of the ZR; Tables 24 and 25, Fig. 11). Reservoir sediments showed spatial variation of the grain sizes and contents of Fe, Mn, and organic matter (with the exception of the ZR) (Figs. 11 and 12). Higher contents of fractions 0.002–0.006 mm and < 0.002 mm, Fe, Mn and organic matter (with the exception of the ZR) occurred in the sediments in a deeper part of the Carpathian reservoirs and favour heavy metals accumulation (Figs. 11 and 12, Tables 26).

In the reservoir sediments, especially in their deeper part, the lower concentrations of heavy metals (Cd in the ZD and the ZR, Cd and Fe in the ZC) and pH (in the ZC) were found in September (summer stagnation) compare to other studied months (Fig. 11, Table 27). However, redox conditions and pH in the water-sediment system influenced to a lesser degree the concentrations of heavy metals in the reservoir sediments, than the studied organic and inorganic components. Positive correlations between the concentrations of Cd, Pb, Cu and Zn (Table 27) showed the similar origin and geochemical cycling. In the sediments of the Carpathian reservoirs Fe and Mn were accumulated in the greatest amounts, while Cu and Zn in the smallest amounts (Table 29).

The detailed studies of sediment in the whole ZD bottom (May 2007) demonstrated considerable spatial variability of the grain size, contents of organic matter, Al, and heavy metals (Table 30, Figs. 13–16). The relationship between those parameters is given in Tables 31 and 34. The accumulation of heavy metals occurred in the transitory and lacustrine zones of the ZD. Their concentrations were lower in the coastal zone with a low content of organic, inorganic and mineral components (Table 33). The obtained results indicated (Table 34) that inorganic and mineral components were of greater importance in the accumulation of heavy metals than organic one in the ZD sediment (**Hypothesis 4**).

Flooding caused the disturbance in the spatial distribution of the environmental parameters and heavy metals in the sediment of the ZD (Tables 30 and 32, Figs. 13–16). After the flooding (November 2007) an increase in the concentrations of Cd, Pb, Zn and Mn and some abiotic parameters in the sediment compared to May was found (Table 32). In the left bank and central part of the reservoir, that remained under the influence of the supplying water, the metal concentrations (Cd, Pb, Zn, Cu and Mn) in the sediment were affected mainly by the sedimentary processes of the fine-grained suspension (Table 34). In the remaining area (right bank) they were influenced by the direct catchment basin. After the flooding an increase in the organic matter content, and a decrease of pH (significant differences; Table 32) and Eh in the sediment was found (Table 30). The flooding had less effect on the concentrations of metals (except Zn) in the isolated Wolnica Bay (Figs. 15 and 16).

The obtained results showed that distribution of organic, inorganic and mineral components in the reservoir sediments influenced by hydrodynamic factors determined the distribution of heavy metals (**Hypothesis 4**).

### **Chemical forms of heavy metals in the sediments of the ZD, ZC and ZR**

Despite some differences in the total metal concentrations, the chemical forms of metals were similar in the sediments in the central part of each reservoir (Fig. 17). Mn and Cd showed the

greatest potential mobility in those sediments, while Fe showed the lowest one. Greater variability of chemical forms of heavy metals, regardless of their total concentrations, was observed in the coastal part of the ZD. This resulted from a variety of factors affecting in the direct catchment basin. Cd, Mn, Pb, Zn and Cu showed considerable potential mobility in the sediment on some sites in the coastal part of the ZD (Fig. 18).

Potential mobility and bioavailability of heavy metals in the sediments of the Carpathian reservoirs were affected by their content in the exchangeable, carbonate and easily reducible forms, which are sensitive to changes in the environmental conditions (pH, redox potential).

### Heavy metal accumulation in the macrophytes

Concentrations of heavy metals in the macrophytes were typical for water ecosystems slightly contaminated by heavy metals (Table 35). Higher concentrations of Cd, Pb, Mn and Fe were found in submerged macrophytes (*Myriophyllum spicatum*, *Najas marina*) and macrophytes with floating leaves (*Polygonum amphibium*) than in emergent macrophytes (*Phragmites australis*). Higher accumulations of heavy metals were determined in the roots than in the leaves and stems of *P. australis* and *P. amphibium*, which is typical (Table 35). Accumulation of heavy metals in macrophytes was independent of the total metal concentrations in the ZD sediment. The values of cumulative coefficients of metals (macrophyte / sediment) showed the greatest accumulation of Cd and Mn in *N. marina* and *M. spicatum*, i.e. metals which were the most mobile elements in the sediment (Table 36).

To sum up, the ZD, ZC and ZR situated on the Carpathian rivers were slightly polluted with heavy metals (Tables 37 and 38). Dynamics of changes in the heavy metal concentrations were particularly dependent on the dynamics of hydrological and catchment factors, eutrophication processes occurring in the reservoirs and metal occurrence in three potentially mobile forms in the sediment (exchangeable, carbonate and easily reducible).



## LITERATURA

- Abesser C., Robinson R., Soulsby C. 2006. Iron and manganese cycling in the storm runoff of a Scottish upland catchment. *J. Hydrol.* 326: 59–78.
- Abraham J. 1998. Spatial distribution of major and trace elements in shallow reservoir sediments: an example from Lake Waco, Texas. *Environ. Geol.* 36: 349–363.
- Achrem E., Gierszewski P. 2007. Zbiornik Włocławski. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, Bydgoszcz: 46–60.
- Ackerman F., Bergmann M., Schleichert G. 1983. Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments – question of grain size: < 20µm versus < 60 µm. *Environ. Technol. Lett.* 4: 317–138.
- Adamczyk B. 1991. Gleby. W: Dynowska I., Maciejewski M. (red.). *Dorzecze górnej Wisły. Cz. I.* PWN, Warszawa–Kraków: 55–67.
- Adamiec E., Helios-Rybicka E. 2002a. Distribution of pollutants in the Odra river system. Part IV. Heavy metal distribution in water of upper and middle Odra River, 1998–2000. *Pol. J. Environ. Stud.* 11: 669–673.
- Adamiec E., Helios-Rybicka E. 2002b. Distribution of pollutants in the Odra river system. Part V. Assessment of total and mobile heavy metals content in the suspended matter and sediments of the Odra river system and recommendations for river chemical monitoring. *Pol. J. Environ. Stud.* 11: 675–688.
- Ait Ali N., Bernal M.P., Ater M. 2004. Tolerance and bioaccumulation of cadmium by *Phragmites australis* grown in the presence of elevated concentrations of cadmium, copper and zinc. *Aquat. Bot.* 80: 163–176.
- Aksoy A., Duman F., Sezen G. 2005. Heavy metal accumulation and distribution in narrow-leaved cattail (*Typha angustifolia*) and common reed (*Phragmites australis*). *J. Freshwater Ecol.* 20: 783–785.
- Aleksander-Kwaterniak U. 2007. Rozmieszczenie metali śladowych w rdzeniach osadów wybranych rzek Polski. Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.
- Aleksander-Kwaterniak U., Helios-Rybicka E. 2009. Contaminated sediments as a potential source of Zn, Pb, and Cd for a river system in the historical metalliferous ore mining and smelting industry area of South Poland. *J. Soils Sediments* 9: 13–22.
- Aleksander-Kwaterniak U., Ciszewski D., Szarek-Gwiazda E., Waloszek A., Kwadrans J., Wilk-Woźniak E. 2010. Wpływ historycznej działalności kopalni rud Zn-Pb w Chrzanowie na stan środowiska wodnego doliny Matyldy. *Górnictwo i Geologia* 5: 21–30.
- Alloway J. 1995. Heavy metals in soils. 2nd Edition. Blackie Academic and Professional, London.
- Almeida C.M.R., Mucha A.P., Vasconcelos M.T.S.D. 2004. Influence of the sea rush *Juncus maritimus* on metal concentration and speciation in estuarine sediment colonized by the plant. *Environ. Sci. Technol.* 38: 3112–3118.
- Amirowicz A. 1997. Consequence of the basin morphology for fish community in a dep-storage submontane reservoir. *Acta Hydrobiol., Suppl.* 1: 35–56.
- APHA 1992. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington.
- Apitz S.E. 2008a. Is risk-based, sustainable sediment management consistent with European policy? *J. Soils Sediments* 8: 461–466.
- Apitz S.E. 2008b. Adaptive management principles and sediment management – a call for discussions. *J. Soils Sediments* 8: 359–362.
- Arnason J.G., Fletcher B.A. 2003. A 40+ year record of Cd, Hg, Pb, and U deposition in sediments of Patroon Reservoir, Albany County, NY, USA. *Environ. Pollut.* 123: 383–391.
- Asmal K., Jain L.C., Henderson J., Lindahl G., Scudder T., Cariño J., Blackmore D., Patkar M., Goldemberg J., Moore D., Veltrop J., Steiner A. (red.). 2000. Zapory a rozwój. Nowe wytyczne dla podejmowa-

- nia decyzji. Raport światowej komisji zapór wodnych. Earthscan Publications Ltd, London, UK (wyd. pol. Klub Gaja 2003).
- Audry S., Shafer J., Blanc G., Bossy C., Lavaux G. 2004a. Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Appl. Geochem.* 19: 769–786.
- Audry S., Schäfer J., Blanc G., Jouanneau 2004b. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environ. Pollut.* 132: 413–426.
- Audry S., Grosbois C., Bril H., Schäfer J., Kierczak J., Blanc G. 2010. Postdepositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/ smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). *Appl. Geochem.* 25: 778–794.
- Averhoff O.L., Gómez A.B., del Rey E.D., Aguiar C.B., Villazón M.A. 2007. Chemical, physical and biological characteristics of Saladito Reservoir, Cienfuegos Province, Cuba. *Lakes Reservoirs Res. Manage.* 12: 43–53.
- Aziz H.A., Adlan M.N., Ariffin K.S. 2008. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: post treatment by high quality limestone. *Bioresour. Technol.* 99 (6): 1578–1583.
- Baborowski M., von Tümpling Jr.W., Friese K. 2004. Behaviour of suspended particulate matter (SPM) and selected trace metals during the 2002 summer flood in the river Elbe (Germany) at Magdeburg monitoring station. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 8: 135–150.
- Baldantoni D., Alfani A., Di Tommasi P., Bartoli G., De Santo A.V. 2004. Assessment of macro- and micro-element accumulation capability of two aquatic plants. *Env. Pollut.* 130: 149–156.
- Baldantoni D., Maisto G., Bartoli G., Alfani A. 2005. Analyses of three native aquatic plant species to assess spatial gradients of lake trace element contamination. *Aquat. Bot.* 83: 48–60.
- Baran A., Tarnawski M., Kaczmarek M. 2001. Assessment of agricultural utilization of bottom sediments from the Besko Reservoir. *Czasopismo Techniczne Politechniki Wrocławskiej*, z. 8-Ch, rok 108: 3–11.
- Bargagli R. 1998. Trace elements in terrestrial plants. An ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery. Springer, Berlin.
- Baścik M., Chełmicki W. 2004. Komentarz do mapy hydrograficznej Polski w skali 1:50 000. Arkusz M-34-78-C Łososina Dolna. Główny Geodeta Kraju, Poznań.
- Batty L.C., Baker A.J.M., Wheeler B.D., Curtis C.D. 2000. The effect of pH and plaque on the uptake of Cu and Mn in *Phragmites australis* (Cav.) Trin ex. Steudel. *Ann. Bot.* 86(3): 647–653.
- Batty L.C., Baker A.J.M., Wheeler B.D. 2002. Aluminium and phosphate uptake by *Phragmites australis*: the role of Fe, Mn and Al root plaques. *Ann. Bot.* 89: 443–449.
- Beard W.C., Davidson G., Bennett S.J., Rhoton F.E. 2003. Evaluation of the potential for trace element mobilization resulting oxygenating sediments from a small Mississippi Reservoir. USDA–ARS National Sedimentation Laboratory Research Report No 37.
- Beutel M.W., Leonarda T.M., Dent S.R., Moore B.C. 2008. Effects of aerobic and anaerobic conditions on P, N, Fe, Mn, and Hg accumulation in waters overlaying profundal sediments of an oligo-mesotrophic lake. *Water Res.* 42: 1953–1962.
- Bi X.Y., Feng X.B., Yang Y.G., Li X.D., Sin G.P.Y., Qiu G.L., Qian X.L., Li F.L., He T.R., Li P., Liu T.Z., Fu Z.Y. 2007. Heavy metals in an impacted wetland system: A typical case from Southwestern China. *Sci. Total Environ.* 387: 257–268.
- Biernat S. 1975. Denudacja i transport rumowiska w dorzeczu Dunajca. Instytut Geologiczny, Biuletyn 289, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Bobrov V.A., Leonova G.A., Malikov Yu.I. 2009. Geochemical features of the silt sediment of the Novosibirsk Reservoir. *Water Resour.* 36: 525–537.

- Bobrowski A., Baś B., Dominik J., Niewiara E., Szalińska E., Vignati D., Zarebski J. 2004. Chromium speciation study in polluted waters using catalytic adsorptive stripping voltammetry and tangential flow filtration. *Talanta* 63: 1003–1012.
- Bojakowska I., Sokołowska G. 1996. Wyniki monitoringu geochemicznego osadów wodnych Polski w latach 1994–1995. *Bibl. Monitor. Środ., Inspekcja Ochrony Środowiska*, Warszawa.
- Bojakowska I., Gliwicz T., Małecka K. 2006. Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2003–2005. *Bibl. Monitor. Środ., Inspekcja Ochrony Środowiska*, Warszawa.
- Bombino G., Tamburino V., Zimbone S.M. 2006. Assessment of the effects of check-dams on riparian vegetation in the Mediterranean environment: a methodological approach and example application. *Ecol. Eng.* 27: 134–144.
- Bombówna M. 1965. Hydrochemical characteristic of the Rożnów and Czchów Reservoirs. *Zeszyty Komitetu Zagospodarowania Ziemi Górskich PAN* 11: 215–233.
- Bombówna M. 1969. Hydrochemiczna charakterystyka rzeki Raby i jej dopływów. *Acta Hydrobiol.* 11: 479–504.
- Bombówna M. 1990. Chemical composition of the water in the dam reservoirs at Rożnów and Czchów (southern Poland) in 1982/83 compared with the condition of twenty years previously. *Acta Hydrobiol.* 32: 293–311.
- Bonanno G., Giudice R. 2010. Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators. *Ecol. Indic.* 10: 639–645.
- Bonanno G. 2011. Trace element accumulation and distribution in the organs of *Phragmites australis* (common reed) and biomonitoring applications. *Ecotox. Environ. Safety* 74: 1057–1064.
- Bragato C., Brix H., Malagoli M. 2006. Accumulation of nutrients and heavy metals in *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel and *Bolboschoenus maritimus* (L.) Palla in a constructed wetland of the Venice lagoon watershed. *Environ. Pollut.* 144: 967–975.
- Brekhovskikh V.F., Volkova Z.V., Katunin D.N., Kazmiruk T.N., Ostrovskaya E.V. 2002. Heavy metals in bottom sediment in the upper and lower Volga. *Water Res.* 29 (5): 539–547.
- Butler T.W. II. 2006. Geochemical and biological controls in trace metal transport in an acid mine impacted watershed. *Environ. Geochem. Health* 28: 231–241.
- Buyck S.E.J., Bleijenberg M., van den Hoop M.A.G.T., Loch J.P.G. 2000. The effect of oxidation and acidification on the speciation of heavy metals in sulfide-rich freshwater sediments using a sequential extraction procedure. *J. Environ. Monit.* 2: 23–27.
- Calmano W., Hong J., Förstner U. 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Wat. Sci. Technol.* 28: 223–235.
- Calmano W., Förstner U. 1983. Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in central Europe. *Sci. Total. Environ.* 28: 77–90.
- Calmano W., von der Kammer F., Schwartz R. 2005. Characterization of redox conditions in soils and sediments: heavy metals. W: Lens P., Grotenhuis T., Malina G., Tabak H. (red.). *Soil and Sediment remediation*, IWA Publ., London: 102–120.
- Cappuyns V., Swennen R. 2005. Kinetics of element release during combined oxidation and pH stat leaching of anoxic river sediments. *Appl. Geochem.* 20: 1169–1179.
- Cardwell A.J., Hawker D.W., Greenway M. 2002. Heavy metal accumulation in aquatic macrophytes from southeast Queensland, Australia. *Chemosphere* 48: 653–663.
- Çevik F., Göksu M.Z.L., Derici O.B., Fındık Ö. 2009. An assessment of metal pollution in surface sediments of Seyhan dam by using enrichment factor, geoaccumulation index and statistical analyses. *Environ. Monit. Assess.* 152: 309–317.
- Chrastný V., Komárek M., Tlustoš P., Švehla J. 2006. Effects of flooding on lead and cadmium speciation in sediments from a drinking water reservoir. *Environ. Monit. Assess.* 118: 113–123.

- Ciesielczyk T., Kusza G. 2007. Metale ciężkie w osadach dennych zbiornika zaporowego Jezioro Turawskie. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 31: 203–506.
- Ciszewski D. 1998. Channel processes as a factor controlling accumulation of heavy metals in river bottom sediments: consequences for pollution monitoring (Upper Silesia, Poland). *Environ. Geol.* 36: 45–54.
- Ciszewski D., Malik I., Wardas M. 2004. Uwarunkowania geomorfologiczne migracji metali ciężkich w osadach fluwialnych: dolina Małej Panwi. *Przeł. Geol.* 52: 163–174.
- Ciszewski D., Aleksander-Kwaterczak U., Kubsik U., Kwandrans J., Pocięcha A., Szarek-Gwiazda E., Tłoczek I., Waloszek A., Wilk-Woźniak E. 2011. Interdisciplinary investigations of contamination effects of pond and stream waters and sediments in the Matylda catchment – an attempt to classification. W: Zieliński A. (red.). *Interdisciplinary researches in natural sciences*. Instytut Geografii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Kielce: 29–46.
- Coyne A., Schäfer J., Blanc G., Bossy C. 2007. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. *Appl. Geochem.* 22: 821–836.
- Czaplicka-Kotas A. 2004. Wpływ powodzi na jakość wód Goczałkowickiego zbiornika wodnego. *Czasopismo Techniczne. Środowisko* 101 (8-Ś): 49–58.
- Czaplicka-Kotas A., Szostak A., Ślusarczyk Z., Szalińska E. 2005. Przestrzenne i czasowe zmiany stężeń żelaza w Goczałkowickim zbiorniku wodnym. *Czasopismo Techniczne. Środowisko* 102 (16-Ś): 63–73.
- Czaplicka-Kotas A., Szostak A. 2006. Mangan i żelazo w wodach zbiornika Goczałkowice i jego dopływach. *Gospodarka Wodna* 12: 466–469.
- Czaplicka-Kotas A., Szalińska E., Szostak A., Ślusarczyk Z. 2007. Mangan w wodach zbiornika Goczałkowice i jego dopływach. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 1: 14–17.
- Czaplicka-Kotas A., Ślusarczyk Z., Zagajska J., Szostak A. 2010. Analiza zmian zawartości jonów wybranych metali ciężkich w wodzie Jeziora Goczałkowickiego w latach 1994–2007. *Ochrona Środowiska* 32 (4): 51–56.
- Dawson E.J., Macklin M.G. 1998. Speciation of heavy metals in floodplain and flood sediments: A reconnaissance survey of the Airedale Valley, West Yorkshire, Great Britain. *Environ. Geochem. Health* 20: 67–76.
- De Lange H.J., De Haas E.M., Maas H., Peeters E.T.H.M. 2005. Contaminated sediments and bioassay responses of three macroinvertebrates, the midge larva *Chironomus riparius*, the water louse *Asellus aquaticus* and the mayfly nymph *Ephoron virgo*. *Chemosphere* 61: 1700–1709.
- Demirezen D., Aksoy A. 2004. Accumulation of heavy metals in *Typha angustifolia* (L.) and *Potamogeton pectinatus* (L.) living in Sultan Marsh (Kayseri, Turkey). *Chemosphere* 56: 685–696.
- Deng H., Ye Z., Wong M. 2004. Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal-contaminated sites in China. *Environ. Pollut.* 132: 29–40.
- Directive of the European Parliament and of the Council (2000/60/EC) establishing a framework of community action in the field of water policy. 23 October 2000.
- Dobicki W. 2004. Biodostępność metali ciężkich w środowisku jezior Suwalskiego Parku Krajobrazowego. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu: Rozprawy* 504.
- Dobrowolski R., Skowrońska M. 2001. Distribution and environmental mobility of selected trace metals in the Zemborzyce Reservoir. *Pol. J. Environ. Stud.* 10: 383–388.
- Dobrowolski R., Skowrońska M. 2006. The study of trace metal levels in select environmental components of the Zemborzyce Reservoir. *Pol. J. Environ. Stud.* 15: 537–542.
- Dominik J., Bas B., Bobrowski A., Dworak T., Koukal B., Niewiara E., Pereira de Abreu M.-H., Rossé P., Szalinska E., Vignati D. 2003. Partitioning of chromium (VI) and chromium (III) between dissolved and colloidal forms in a stream and reservoir contaminated with tannery waste water. *J. Phys. IV France* 107: 385–388.

- Dominik J., Vignati D.A.L., Koukal B., Pereira de Abreu M.-H., Kottelat R., Szalinska E., Baś B., Bobrowski A. 2007. Speciation and environmental fate of chromium in rivers contaminated with tannery effluents. *Eng. Life Sci.* 7: 155–169.
- Drożdżał E., Kępski K., Piórecki M. 2010. Czy zbiornik Dobczyce spowodował powódź na dolnej Rabcie w maju 2010 roku? *Aura* 7: 14–18.
- Duman F., Obali O., Demirezen D. 2006. Seasonal changes of metal accumulation and distribution in shining pondweed (*Potamogeton lucens*). *Chemosphere* 65: 2145–2151.
- Dynowska I. 1991. Obieg wody. W: Starkel L. (red.). *Geografia Polski. Środowisko przyrodnicze*. PWN, Warszawa.
- Eggleton J., Thomas K.V. (red.). 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ. Int.* 30: 973–980.
- El Bilali L., Rasmussen P.E., Hall G.E.M., Fortin D. 2002. Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediment. *Appl. Geochem.* 17: 1171–1181.
- Faithful J.W., Griffiths D.J. 2000. Turbid flow through a tropical reservoir (Lake Dalrymple, Queensland, Australia): Responses to a summer storm event. *Lakes Reservoirs Res. Manage.* 5: 231–247.
- Fisher R., Wolf C., Rahner D., Paul L., Deppe T., Steinberg C.E.W. 2004. Fixation of manganese and iron in freshwater sediments through electrochemically initiated processes I: Principles and laboratory studies. *Aquatic Sci.* 66: 95.
- Florea A.M., Büsselberg D. 2006. Metals and metal compounds: occurrence, use, benefits and toxic cellular effects. *Biometals* 19: 419–427.
- Förstner U., Calmano W. 1982. Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlamm. *Vom Wasser* 59: 83–93.
- Förstner U., Wittmann G.T.W. 1983. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New York–Tokyo.
- Förstner U. 1986. Metal speciation in solid wastes – factors affecting mobility. W: Landner W. (red.). *Speciation of Metals in Water, Sediment and Soil Systems*, Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New York–London–Paris–Tokyo: 13–40.
- Förstner U. 2009. Sediments and priority substances in river basins. New Directive 2008/105/EC; sediment issues in management plans. *J. Soils Sediments* 9: 89–93.
- Fritioff A., Greger M. 2006. Uptake and distribution of Zn, Cu, Cd, and Pb in an aquatic plant *Potamogeton natans*. *Chemosphere* 63: 220–227.
- Fytianos K., Lourantou A. 2004. Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece. *Environ. Int.* 30: 11–17.
- Gambrell R.P., Wiesepape J.B., Patrick W.H., Duff M.C. 1991. The effects of pH, redox, and salinity on metal release from a contaminated sediment. *Water Air Soil Poll.* 57–58: 359–367.
- Ghrefat H., Yusuf N. 2006. Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan. *Chemosphere* 65: 2114–2121.
- Gierszewski P., Szymańska J.B., Luc B. 2006. Distribution of the bottom deposits and accumulation dynamics in the Włocławek Reservoir (central Poland). *WSEAS Trans. Environ. Develop.* 5: 543–549.
- Gierszewski P. 2008. Koncentracja metali ciężkich w osadach zbiornika wrocławskiego jako wskaźnik hydrodynamicznych warunków depozycji. *Landform Analysis* 9: 79–82.
- Gismera M.J., Lacal J., da Silva P., García R., Sevilla M.T., Procopio J.R. 2004. Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures. *Environ. Pollut.* 127: 175–182.
- Głosińska G., Sobczyński T., Boszke L., Bierła K., Siepak J. 2005. Fractionation of some heavy metals in bottom sediments from the middle Odra River (Germany/Poland). *Pol. J. Environ. Stud.* 14: 305–317.

- Godlewska M., Mazurkiewicz-Boroń G., Pocięcha A., Wilk-Woźniak E., Jelonek M. 2003. Effects of flood on the functioning of the Dobczyce reservoir ecosystem. *Hydrobiologia* 504: 305–313.
- Golaś J., Kubica B., Reczyński W., Kwiatek W. M., Jakubowska M., Skiba M., Stobiński M., Dutkiewicz E.M., Posmyk G., Jones K.W., Olko M., Górecki J. 2005. Preliminary studies of sediments from the Dobczyce drinking water reservoir. *Pol. J. Environ. Stud.* 14: 577–584.
- Gonsiorczyk T., Casper P., Koschel R. 2001. Mechanisms of phosphorus release from the bottom sediment of the oligotrophic Lake Stechlin: importance of the permanently oxic sediment surface. *Arch. Hydrobiol.* 151: 203–219.
- González A.E., Rodríguez M.T., Jiménez Sá J.C., Espinosa A.J.F., de la Rosa F.J.B. 2000. Assessment of metals in sediments in a tributary of Guadalquivir river (Spain). Heavy metal partitioning and relation between the water and sediment system. *Water Air Soil Pollut.* 121: 11–29.
- Goryaynova Z.I., Frontasyeva M.V., Pavlov D.F., Pankratova Yu.S. 2007. Chemical composition study of the Rybinsk Reservoir ecosystem using NAA. *IP Conference Proceedings* 958: 226–227.
- Gower A.M., Myers G., Kent M., Foulkes M.E. 2006. Relationships between macroinvertebrate communities and environmental variables in metal-contaminated streams in south-west England. *Freshwater Biol.* 32: 199–221.
- Górnica A., Zieliński P., Jekatieryńczuk-Rudczyk E., Grabowska M., Suchowolec T. 2002. The role of dissolved organic carbon in a shallow lowland reservoir ecosystem – a long term study. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 30(4): 179–189.
- Górska I., Kulig M. 2009. Jakość wód rzeki Dunajec według monitoringu wykorzystywanego dla potrzeb Śląskich Wodociągów. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 9: 61–63.
- Gruca-Rokosz R., Bartoszek L., Tomaszek J.A. 2004. Heavy metals in the bottom sediments of the Solina Reservoir. *Environ. Prot. Eng.* 30: 45–50.
- Guilizzoni P. 1991. The role of heavy metals and toxic materials in the physiological ecology of submersed macrophytes. *Aquat. Bot.* 41: 87–109.
- Guo T., Delaune R.D., Patrick W.H. 1997. The effect of sediment redox chemistry on solubility/chemically active forms of selected metals in bottom sediment receiving produced water discharge. *Spill. Sci. Technol. Bull.* 4 (3): 165–175.
- Gupta V.K., Rastogi A. 2008. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 152: 407–414.
- Hardej M., Ozimek T. 2002. The effect of sewage sludge flooding on growth and morphometric parameters of *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel. *Ecol. Eng.* 18: 343–350.
- Hardie M., Heal K.V., Lilly A. 2007. The influence of pedology and changes in soil moisture status on manganese release from upland catchments: Soil core laboratory experiments. *Water Air Soil Pollut.* 182: 369–382.
- Harding J.P.C., Burrows I.G., Whitton B.A. 1981. Heavy metals in the Derwent Reservoir catchment, Northern England. W: Say P.J., Whitton B.A. (red.). *Proc. of the Conf. "Heavy metals and the environment"*. Heavy metals in Northern England: environmental and biological aspects, Durham, England: 73–86.
- Harris P.O., Ramelow G.J. 1990. Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*. *Environ. Sci. Technol.* 24: 220–228.
- Heidenreich M., Kleeberg A. 2003. Phosphorus-binding in iron-rich sediments of a shallow reservoir: spatial characterization based on sonar data. *Hydrobiologia* 506–509: 147–153.
- Helios-Rybicka E. 1986. The role of clay minerals in the fixation of heavy metals in bottom sediments of the upper Wisła River system. Kraków, Akademia Górniczo Hutnicza, Geologia, *Zeszyty Naukowe* 32.

- Helios-Rybicka E. 1993. Phase-specific bonding of heavy metals in sediments of the Vistula River, Poland. *Appl. Geochem.* 8 (Supplement 2): 45–48.
- Helios-Rybicka E. 1997. Parametry określające rozkład metali ciężkich w systemie woda-osad. Geochemiczne zmiany w środowisku gruntowo-wodnym pod wpływem związków toksycznych. *Materiały IV Konf. Nauk. Akademia Górniczo Hutnicza, Kraków*: 31–38.
- Helios-Rybicka E., Sikora W.S., Wójcik R., Wardas M., Strzebońska M., Adamiec E., Łagan Ł. 2000. Ocena zanieczyszczenia metalami ciężkimi osadów dennych górnej i środkowej Odry. *Gospodarka Wodna* 8: 300–304.
- Helios-Rybicka E., Adamiec E., Aleksander-Kwaterczak U. 2005. Distribution of trace metals in the Odra River system: Water–suspended matter–sediments. *Limnologia* 35: 185–198.
- Hlavay J., Polyák K. 1998. Chemical speciation of elements in sediment samples collected at Lake Balaton. *Microchem.* 58: 281–290.
- Hlavay J., Prohaska T., Weisz M., Wenzel W.W., Stingeder G.J. 2004. Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions. *Pure Appl. Chem.* 76: 415–442.
- Horowitz A.J. 1991. *A primer on sediment-trace element chemistry* (2nd ed.). Chelsea, MI: Lewis Publishers, Inc.
- Hu W.W., Wang G.X., Deng W., Li S.N. 2008. The influence of dams on ecohydrological conditions in the Huaihe River basin. *China. Ecol. Eng.* 33: 233–241.
- Jacob D.L., Otte M.L. 2004a. Long-term effects of submergence and wetland vegetation on metals in a 90-year old abandoned Pb-Zn mine tailings pond. *Environ. Pollut.* 130: 337–345.
- Jacob D.L., Otte M.L. 2004b. Influence of *Typha latifolia* and fertilization on metal mobility in two different Pb-Zn mine tailing types. *Sci. Total Environ.* 333: 9–24.
- Jain C.K. 2004. Metal fractionation study of bed sediments of River Yamuna, India. *Water Res.* 38: 569–578.
- Jarvie H.P., Neal C., Leach D.V., Ryland G.P., House W.A., Robson A.J. 1997. Major ion concentrations and the inorganic carbon chemistry of the Humber rivers. *Sci. Total Environ.* 194–195: 285–302.
- Jiang F.Y., Chen X., Luo A.C. 2009. Iron plaque formation on wetland plants and its influence on phosphorus, calcium and metal uptake. *Aquat. Ecol.* 43: 879–890.
- Jurkiewicz-Karnkowska E., Królak E. 1999. Zróżnicowanie międzygatunkowe koncentracji metali ciężkich (Cu, Zn, Mn, Fe, Pb i Cd) w mięczakach ze Zbiornika Zegrzyńskiego. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* 6: 485–490.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. 1999. *Trace metals biogeochemistry*. PWN, Warszawa.
- Kabata-Pendias A., Mukherjee A. 2007. *Trace elements from soil to human*. Springer Verlag, Berlin–Heidelberg.
- Kajak Z. 1998. *Hydrobiologia – Limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych*. PWN, Warszawa.
- Karlik B., Szpakowska B. 1999. Effect of dissolved organic matter on metal speciation in waters from agricultural area. W: Wicherek S. (red.). *Paysages agraires et environment*. CNRS, France: 253–259.
- Karnaukhova G.A. 2008. Hydrochemistry of the Angara and reservoirs of the Angara cascade. *Water Res.* 35: 71–79.
- Kasza H. 2009. *Zbiorniki zaporowe. Znaczenie – eutrofizacja – ochrona*. Akademia Techniczno-Humanistyczna, Bielsko-Biała.
- Kasza H., Wojtan K. 2002. Upper Vistula River: Response of aquatic communities to pollution and impoundment. 3. Heavy metals in water. *Pol. J. Ecol.* 50: 137–146.
- Kelany A., Tuszyński M., Kostecki M. 2007. Radionuclides and heavy metals pollution of the bottom sediments of the reservoir at Dzierżno Duże near the Upper Silesia Region, Poland. *AIP Conference Proceedings* 888 (1): 392–402.

- Klavīnš M., Briede A., Rodinov V., Kokorite I., Parele E., Klavina I. 2000. Heavy metals in rivers of Latvia. *Sci. Total. Environ.* 262: 175–183.
- Kleeberg A., Schubert H. 2000. Vertical gradients in particle distribution and its elemental composition under oxic and anoxic conditions in a eutrophic lake, Scharmützelsee, NE Germany. *Arch. Hydrobiol.* 148: 187–207.
- Klimaszewski M., Starkel L. 1972. Karpaty polskie. Geomorfologia Polski. T. 1. PWN, Warszawa.
- Klink A., Krawczyk J., Wisłocka M. 2009. The content of heavy metals in leaves of *Phragmites australis* (Cav.) Trin.ex Steud. and bottom sediments from lakes of Pojezierze Leszczyńskie. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 39: 60–66.
- Kocharyan A.G., Venitsianov E.V., Safronova N.S., Seren'kaya E.P. 2003. Seasonal variations in the forms of heavy metal occurrence in the Kuibyshev Reservoir waters and bottom deposits. *Water Res.* 30: 404–412.
- Kondracki J. 1994. Geografia Polski: mezoregiony fizyczno-geograficzne. PWN, Warszawa.
- Kondracki J. 2001. Geografia fizyczna Polski. PWN, Warszawa.
- Korfali S.I., Jurdi M., Davies B.E. 2006. Variation of metals in bed sediments of Quaraaoun Reservoir, Lebanon. *Environ. Monit. Assess.* 115: 307–319.
- Kostecki M., Kowalski E., Domurad A. 1998a. Badania limnologiczne zbiornika zaporowego Dzierżno Małe. Cz. 2. Metale ciężkie w wodzie i osadach dennych rzeki Dramy. *Archiwum Ochrony Środowiska* 24: 45–56.
- Kostecki M., Domurad A., Kowalski E., Kozłowski J. 1998b. Badania limnologiczne zbiornika zaporowego Dzierżno Małe. Cz. 3. Metale ciężkie w osadach dennych zbiornika. *Archiwum Ochrony Środowiska* 24: 73–81.
- Kostecki M. 2003. Alokacja i przemiany wybranych zanieczyszczeń w zbiornikach zaporowych hydrowęzła rzeki Kłodnicy i Kanale Gliwickim. Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze. *Prace i Studia* 57.
- Kostecki M., Kowalski E. 2004. Alokacja metali ciężkich w osadach dennych Zbiornika Rybnickiego. *Archiwum Ochrony Środowiska* 30: 53–62.
- Kostecki M., Kowalski E. 2007. Spatial arrangement of heavy metals in the dam-reservoir sediments in the conditions of anthropomixion. *Arch. Environ. Prot.* 33: 67–80.
- Kozielska-Sroka E., Michalski P., Zydróż T. 2010. Uwarunkowania geotechniczne i hydrodynamiczne transformacji północnych obrzeży zbiornika Czorsztyn–Nidzica w trakcie jego eksploatacji. W: Soja R., Knutelski S., Bodziarczyk J. (red.). Pieniny – Zapora – Zmiany. *Monografie Pienińskie* 2: 63–82.
- Kroupiene J. 2007. Distribution of heavy metals in sediments of the Nemunas River (Lithuania). *Pol. J. Environ. Stud.* 16: 715–722.
- Krzanowski S. 2002. Wpływ zbiornika wodnego “Dobczyce” na zmienność charakterystyk hydrobiologicznych rzeki Raby. *Zeszyty Naukowe Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej. Inżynieria Włókiennicza i Ochrona Środowiska* 7: 29–40.
- Kulahci F., Dođru M. 2006. Metal and chemical investigation of water and sediment of the Keban dam lake, Turkey: Part 2: Distribution of radioactivity, heavy metals and major elements. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 268: 529–537.
- Kulikowska-Karpińska E., Klusewicz K. 2009. Ocena chemicznych zanieczyszczeń wód sztucznego zbiornika w Siemianówce w latach 2007–2008. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 40: 497–504.
- Kumar J.I.N., Soni H., Kumar R.N. 2006. Biomonitoring of selected freshwater macrophytes to assess lake trace element contamination: a case study of Nal Sarovar Bird Sanctuary, Gujarat, India. *J. Limnology* 65: 9–16.
- Kurek S., Misztal A., Pawlik-Dobrowolski J. 1993. Środowisko przyrodnicze jako czynnik kształtujący odpływ i skład chemiczny wód w zlewni Raby. W: *Wieczysty A. (red.). Zlewnia Raby jako obszar*



- alimentacji wód i zanieczyszczeń dla zbiornika retencyjnego w Dobczycach. Politechnika Krakowska, Kraków, Monografia 145: 13–33.
- Kwapuliński J., Wiechuła D., Anders B. 1991. The occurrence of selected heavy metals in bottom sediments in the Goczałkowice Reservoir. *Acta Hydrobiol.* 33 (3–4): 177–186.
- Kwapuliński J., Loska K., Gorka P., Wiechuła D., Dębowska Z. 1992a. Changes in metal content in the water-bottom sediment system under conditions of laboratory aeration. *Acta Hydrobiol.* 34: 201–211.
- Kwapuliński J., Szyłman E., Wiechuła D., Deryło A. 1992b. The occurrence of manganese in the Goczałkowice Reservoir (southern Poland). *Acta Hydrobiol.* 34 (3–4): 55–63.
- Kwapuliński J., Wiechuła D. 1992. Migration of lead and cadmium in Goczałkowice dam reservoir (southern Poland). *Acta Hydrobiol.* 34 (3–4): 43–54.
- Kwapuliński J., Wiechuła D. 1993. Formy występowania metali ciężkich w osadzie dennym zbiornika Goczałkowice. W: Pawłowski L., Dudzińska M.R. (red.). *Chemia w ochronie środowiska*. Politechnika Lubelska, Lublin.
- Kwapuliński J., Bazgier-Antoniak M., Wiechuła D., Górka P., Wydra M., Loska K. 1993. Assessment of degradation with nickel of the Goczałkowice dam reservoir (southern Poland). *Acta Hydrobiol.* 35: 87–96.
- Kwapuliński J., Wiechuła D., Mierosławski J., Orczyk H. 1995. Bilans zanieczyszczenia metalami ciężkimi w otoczeniu zbiornika wodnego w Dzieńkowicach. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 7: 227–230.
- Kwapuliński J., Wiechuła D., Kraśnicka A., Orczyk H. 1996. Zawartość metali ciężkich w zbiorniku Goczałkowice. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 1: 12–22.
- Leitão M., Léglize L. 2000. Long-term variations of epilimnetic phytoplankton in an artificial reservoir during a 10-year survey. *Hydrobiologia* 424 (Dev. Hydrobiol. 150): 39–49.
- Lesage E., Mundia C., Rousseau D.P.L., Van de Moortel A.M.K., Du Laing G., Meers E., Tack F.M.G., De Pauw N., Verloo M.G. 2007. Sorption of Co, Cu, Ni and Zn from industrial effluents by the submerged aquatic macrophyte *Myriophyllum spicatum* L. *Ecol. Eng.* 30: 320–325.
- Lewander M., Szarek E., Greger M. 1996. Macrophytes as indicators of bioavailable Cd, Pb and Zn flow in the river Przemsza, Katowice Region. *Appl. Geochem.* 11: 169–173.
- Li G., Xue P., Yan C., Li Q. 2010. Copper biosorption by *Myriophyllum spicatum*: Effects of temperature and pH. *Korean J. Chem. Eng.* 27(4): 1239–1245.
- Ligeża S., Smal H. 2003. Skład granulometryczny osadów dennych zbiornika wód zrzutowych Zakładów Azotowych Puławy. *Acta Agrophysica* 1: 271–277.
- Ligeża S., Smal H., Bielińska E.J. 2004. Total content of Cd, Cr, Pb, Zn and their horizontal differentiation in bottom sediments of dam reservoir „Zalew Zemborzycki” near Lublin, SE Poland. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* 11: 621–627.
- Ligeża S., Smal H. 2005. Spatial distribution of organic carbon and its long term changes in sediments of eutrophic dam reservoir “Zalew Zemborzycki”. W: Aichberger K., Badora A. (red.). *Soil organic matter and element interactions. Austrian-Polish Workshop, ALVA – Mitteilungen Heft, 3*: 121–128.
- Ligon F.K., Dietrich W.E., Trush W.J. 1995. Downstream ecological effect of dams: a geomorphic perspective. *Bioscience* 45: 183–192.
- Linnik P.M. 2000. Zinc, lead and cadmium speciation in Dnieper water-bodies. *Lakes Reservoirs Res. Manage.* 5: 261–270.
- Linnik P.N., Vasilchuk T.A. 2005. Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: case study of the Dnieper Reservoirs. W: Perminova I.V. i in. (red.). *Use of humic substances to remediate polluted environments: From Theory to Practice*. Springer, Netherlands: 135–154.
- López D.L., Gierłowski-Kordesch E., Hollenkamp C. 2010. Geochemical mobility and bioavailability of heavy metals in a lake affected by acid mine drainage: Lake Hope, Vinton County, Ohio. *Water Air Soil Pollut.* 213: 27–45.

- Loska K., Wiechula D., Pelczar J., Kwapulinski J. 1994. Occurrence of heavy metals in the waters of a heated reservoir (the Rybnik Reservoir, southern Poland). *Acta Hydrobiol.* 36: 267–279.
- Loska K., Cebula J., Pelczar J., Wiechula D., Kwapulinski J. 1997. Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water Air Soil Pollut.* 93: 347–365.
- Loska K., Wiechula D. 2000. Effects of pH and aeration on copper migration in above-sediment water. *Pol. J. Environ. Stud.* 9: 433–437.
- Loska K., Wiechula D., Cebula J. 2000. Changes in the forms of metal occurrence in bottom sediment under conditions of artificial hypolimnetic aeration of Rybnik Reservoir, southern Poland. *Pol. J. Environ. Stud.* 9: 523–530.
- Loska K., Wiechula D. 2002. Speciation of cadmium in the bottom sediment of Rybnik Reservoir. *Water Air Soil Pollut.* 141: 73–89.
- Loska K., Wiechula D. 2003. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. *Chemosphere* 51: 723–733.
- Loska K., Wiechula D., Korus I. 2004. Okresowe i przestrzenne rozmieszczenie żelaza w osadzie dennym Zbiornika Rybnickiego. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny* 55, suppl.: 215–220.
- Łajczak A. 1989. Hydrologia górnego Dunajca. Dunajec wczoraj – dziś – jutro. W: *Symposium Naukowe, Niedzica 15.06.1989*. Warszawa, SGGW–AR (Publ. CPBP 04.10, 11): 13–27.
- Łajczak A. 1999. Współczesny transport i sedymentacja materiału unoszonego w Wiśle i głównych dopływach. *Politechnika Warszawska, Monografie Komitetu Gospodarki Wodnej PAN*: 15: 1–215.
- MacDonagh M.E., Casco M.A., Claps M.C. 2009. Plankton relationships under small water level fluctuations in a subtropical reservoir. *Aquat. Ecol.* 43: 371–381.
- MacFarlane G.R., Burchett M.D. 2002. Toxicity, growth and accumulation relationships of copper, lead and zinc in the grey mangrove *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. *Mar. Environ. Res.* 54: 65–84.
- MacFarlane G.R., Pulkownik A., Burchett M.D. 2003. Accumulation and distribution of heavy metals in the grey mangrove, *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh.: biological indication potential. *Environ. Pollut.* 123: 139–151.
- Macherzyński M., Reczyński W., Parker A., Górecki J., Gołaś J. 2008a. Distribution of Cr, Pb, Cu, Cd and Zn in sediments of the Dobczyce dam reservoir (southern Poland). *Proceedings of ECOpole/Society of Ecological Chemistry and Engineering* 2 (2): 281–289.
- Macherzyński M., Reczyński W., Parker A., Górecki J., Gołaś J. 2008b. Sediment samples from the Dobczyce dam reservoir (southern Poland). *Arch. Environ. Prot.* 34: 211–221.
- Maciejewski M., Szczepański W. 1999. Charakterystyka jakości wód rzeki Wisły i dopływów górnej Wisły w lipcu i sierpniu 1997 roku. W: *Grela J., Słota H., Zieliński J. (red.). Dorzecze Wisły monografia powodzi lipiec 1997*. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Warszawa: 169–172.
- Madeyski M., Tarnawski M. 2006. Ocena stanu ekologicznego osadów dennych wybranych małych zbiorników wodnych. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich* 4 (3): 107–116.
- Maneck A., Tarkowski J. 1993. Mineralogical and chemical characteristics of atmospheric dust pollution in the surroundings of Dobczyce Reservoir supplying drinking water for the city of Cracow. *Ekologia Polska* 41: 289–307.
- Martinez E.A., Moore B.C., Schaumlöffel J., Dasgupta N. 2003. Morphological abnormalities in *Chironomus tentans* exposed to cadmium- and copper-spiked sediments. *Ecotox. Environ. Safe.* 55: 204–212.
- Martinez E.A., Moore B.C., Schaumlöffel J., Dasgupta N. 2004. Effects of exposure to a combination of zinc- and lead spiked sediments on mouthpart development and growth in *Chironomus tentans*. *Environ. Toxicol. Chem.* 23: 662–667.

- Martinez E.A., Moore B.C., Schaumlöffel J., Dasgupta N. 2009. Induction of morphological deformities in *Chironomus tentans* exposed to zinc- and lead-spiked sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 20 (11): 2475–2481.
- Matek A. 2000. Hydrologia dopływów i zbiornika. W: Starmach J., Mazurkiewicz-Boroń G. (red.). Zbiornik Dobczycki – ekologia – eutrofizacja – ochrona. Zakład Biologii Wód PAN, Kraków: 15–35.
- Mazaj Z., Germ M. 2009. Trace element accumulation and distribution in four aquatic macrophytes. *Chemosphere* 74: 642–647.
- Mazurkiewicz G. 1988. Environmental characteristics of affluents of the Dobczyce Reservoir (Southern Poland) in the preimpoundment period (1983–1985). 1. Some physico-chemical indices. *Acta Hydrobiol.* 30: 287–296.
- Mazurkiewicz G., Żurek R. 1999. Zmiany hydrobiologiczne w ekosystemach wodnych. W: Grela J., Słota H., Zieliński J. (red.). Dorzecze Wisły. Monografia powodzi lipiec 1997. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Warszawa: 163–168.
- Mazurkiewicz-Boroń G. 2000. Parametry siedliskowe i troficzne, W: Starmach J., Mazurkiewicz-Boroń G. (red.). Zbiornik Dobczycki – ekologia – eutrofizacja – ochrona, Zakład Biologii Wód PAN, Kraków: 63–81.
- Mazurkiewicz-Boroń G. 2002. Factors of eutrophication processes in sub-mountain dam reservoirs. *Supplementa ad Acta Hydrobiol.* 2: 1–68.
- Mazurkiewicz-Boroń G., Szarek-Gwiazda E., Jarząbek A. 2009. Stan troficzny zbiorników zaporowych Górnej Wisły w oparciu o Dyrektywę Azotanową. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 9: 37–40.
- Miao S., DeLaune R.D., Jugsujinda A. 2006. Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake. *Sci. Total Environ.* 371: 334–343.
- Michailova P., Szarek-Gwiazda E., Kownacki A. 2009. Effect of contaminants on the genome of some species of genus *Chironomus* (Chironomidae, Diptera) live in sediments of Dunajec River and Czorsztyn Reservoir. *Water Air Soil Pollut.* 202: 245–256.
- Michailova P. 2011. Rearrangements in Chironomidae (Diptera), genomes induced by various environmental stress factors. *Russ. J. Genet.: Appl. Res.* 1: 10–20.
- Michailova P., Szarek-Gwiazda E., Kownacki A. 2012a. Does biodiversity of macroinvertebrates and genome response of Chironomidae larvae (Diptera) reflect heavy metal pollution in a small pond? *Environ. Monit. Assess.* 184: 1–14.
- Michailova P., Szarek-Gwiazda E., Kownacki A., Warchałowska-Śliwa E. 2012b. Genomic alterations recorded in two species of Chironomidae (Diptera) in the Upper Jurassic limestone area of the Ojców National Park in Poland attributable to natural and anthropogenic factors. *Eur. J. Entomol.* 109: 479–490.
- Miczyński J., Komornicki T., Oleksynowa K., Drózd-Hara M., Strycharski P., Bors A., Głuch K., Kozak J. 1989. Określenie przydatności mułów Jeziora Rożnowskiego. *Archiwum Państwowego Instytutu Geologicznego*, Warszawa.
- Milovanovic M. 2007. Water quality assessment and determination of pollution sources along the Axios/Vardar River, Southeastern Europe. *Desalination* 213: 159–173.
- Moalla S.M.N., Awadallah R.M., Rashed M.N., Soltan M.E. 1998. Distribution and chemical fractionation of some heavy metals in bottom sediments of Lake Nasser. *Hydrobiologia* 364: 31–40.
- Moore G.V., Ramamurti S. 1987. *Tâžëlye metally v prirodnyh vodah.* (Heavy Metals in Natural Waters). Mir, Moscow.
- Morillo J., Usero J., Gracia I. 2002. Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). *Environ. Int.* 28: 263–271.
- Morse W., Luther G.W. 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63: 3373–3378.

- Mrozek T., Kurek S., Pawlik-Dobrowolski J. 1993. Water runoff in the direct catchment of the reservoir at Dobczyce. W: Wiczysty A. (red.). Zlewnia Raby jako obszar alimentacji wód i zanieczyszczeń dla zbiornika retencyjnego w Dobzycach. Politechnika Krakowska, Kraków, Monografia 145: 171–194.
- Mueller A., Arnold A., Hanisch C., Jendryschik K., Zerling L. 1998. Der Bitterfelder Muldestausee als Schadstoffslenke – Entwicklung der Schwermetallbelastung von 1992 bis 1997. SAW, Leipzig.
- Müller G. 1981. Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse. Eine Bestandaufnahme, Chemiker-Zeitung 6: 157–164.
- Müller J., Ruppert H., Muramatsu Y., Schneider J. 2000. Reservoir sediments – a witness of mining and industrial development (Malter Reservoir, eastern Erzgebirge, Germany). Environ. Geol. 39: 1341–1351.
- Munk L., Faure G. 2004. Effects of pH fluctuations on potentially toxic metals in the water and sediment of the Dillon Reservoir, Summit County, Colorado. Appl. Geochem. 19: 1065–1074.
- Mycielska-Dowgiałło E. 1995. Wybrane cechy teksturalne osadów i ich wartość interpretacyjna. W: Mycielska-Dowgiałło E., Rutkowski J. (red.). Badania osadów czwartorzędowych. Wybrane metody i interpretacja wyników. Uniwersytet Warszawski, Warszawa: 29–105.
- Nachlik E., Bojarski A. 2006. Dynamika Zbiornika Dobczyce. W: Nachlik E., Mazurkiewicz-Boroń G., Bojarski A., Banaś J., Styka W., Słysz K., Reizer S. (red.). Studium możliwości zmiany funkcji Zbiornika Dobzycyckiego i jego zlewni z uwzględnieniem ochrony czystości wody w zbiorniku. Kraków: 81–84.
- Namieśnik J., Rabajczyk A. 2010. The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments. Chem. Spec. Bioavailab. 22: 1–21.
- Neal C., Robson A.J., Jeffery H.A., Harrow M.L., Neal M., Smith Ch.J., Jarvie H.P. 1997. Trace element inter-relationships for the Humber rivers: inferences for hydrological and chemical controls. Sci. Total Environ. 194/195: 321–343.
- Nusch E.A. 1980. Comparison of different methods for chlorophyll and phaeopigment determination. Archiv für Hydrobiologie, Beiheft: Ergebnisse der Limnologie 14: 14–36.
- Ochrona środowiska. 2006. GUS, Warszawa.
- Osmólska-Mróż B. 1997. Problems of water environment protection in roads area. Envir. Nat. Resour. Prot., Seminar. Mater. of IEP 11: 65–85.
- Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z. 1991. Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa.
- Ota U.S. 1995. Congress Screening and Testing Chemical in Commerce. OTA – BP-ENV 166. Office of Technology Assessment, Washington.
- Ozimek T., Renman G. 1996. Can submerged macrophytes be useful in wastewater treatment? W: Schönborn W. (red.). Wetland Systems for Water Pollution Control. University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Vienna: 24–26.
- Pasternak K. 1969a. A geological and pedological sketch of the river Raba catchment basin. Acta Hydrobiol. 11: 407–422.
- Pasternak K. 1969b. Wstępne badania nad właściwościami drobnych powierzchniowych osadów dennych rzeki Raby. Acta Hydrobiol. 11: 505–515.
- Pasternak K. 1971. Zawartość miedzi, cynku i manganu w wodzie zbiornika zaporowego w Goczałkowicach oraz kilku innych zbiorników. Acta Hydrobiol. 13: 159–177.
- Pasternak K., Antoniewicz A. 1970. Wstępne badania nad zawartością niektórych mikroskładników w wodach powierzchniowych południowej Polski. Acta Hydrobiol. 12: 111–124.
- Pasternak K., Antoniewicz A. 1971. Zmienność zawartości miedzi, cynku i manganu w wodzie kilku rzek, potoków i stawów karpiowych. Acta Hydrobiol. 13: 251–268.

- Pasternak K., Gliński J. 1972. Występowanie i kumulacja mikrośladników w osadach dennych zbiorników zaporowych południowej Polski. *Acta Hydrobiol.* 14: 225–255.
- Pawlik-Dobrowolska B., Pawlik-Dobrowolski J. 1993. Ocena obciążenia zlewni Raby składnikami N, P, K i Ca, pochodzącymi z zanieczyszczeń bytowych, na tle stosunków demograficznych. W: *Wieczysty A. (red.). Zlewnia Raby jako obszar alimentacji wód i zanieczyszczeń dla zbiornika retencyjnego w Dobczycach. Politechnika Krakowska, Kraków, Monografia 145: 101–111.*
- Pawlik-Dobrowolski J. 1993. Ocena stanu wód powierzchniowych w zlewni Raby na tle zanieczyszczenia. W: *Wieczysty A. (red.). Zlewnia Raby jako obszar alimentacji wód i zanieczyszczeń dla zbiornika retencyjnego w Dobczycach. Politechnika Krakowska, Kraków, Monografia 145: 131–155.*
- Pawlikowski M., Szalińska E., Wardas M., Dominik J. 2006. Chromium originating from tanneries in river sediments: a preliminary investigation from the Upper Dunajec River (Poland). *Pol. J. Environ. Stud.* 15: 885–894.
- Peng S-H., Li W-X., Wang X., Yen Y-F. 2004. Metal partitioning in river sediments measured by sequential extraction and biomimetic approaches. *Chemosphere* 57: 839–851.
- Pérez P., Balcázar M., Zarazúa-Ortega G., Barceló-Quintal I., Díaz-Delgado C. 1999. Heavy metal concentrations in water and bottom sediments of a Mexican reservoir. *Sci. Total Environ.* 234: 185–196.
- Piotrowski S. 2000. Accumulation of heavy metals (Cu, Zn, Pb, Co, Cd, Hg) in fresh water molluscs shells compared to their concentrations in water and bottom sediments using the example of Rożtoka Odrzańska (the Odra River Estuary). III Conference on Trace Metals. Effects on Organisms and Environment. Sopot/Poland: 39–41.
- Pita F.W., Hyne J.H. 1975. The depositional environment of zinc, lead and cadmium in reservoir sediments. *Water Res.* 9: 701–706.
- Polechoński R. 2004. Ołów w ekosystemie Jeziora Sława – przemieszczanie, kumulacja oraz próba bilansu w dziesięcioleciu 1993–2003. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu* 497: 1–173.
- Polukhina N.I., Dvurechenskaya S.Ya., Sokolovskaya I.P., Baryshev V.B., Anshin G.N., Vorotnikov B.A. 1998. Some toxic microelements in Novosibirsk reservoir's ecosystem (data XRF SR and AAS techniques). *Nucl. Instrum. Meth. A* 405: 423–427.
- Polyák K., Hlavay J. 1999. Environmental mobility of trace elements in sediment collected in the Lake Balaton. *Frasenius J. Anal. Chem.* 363: 587–593.
- Punzet J. 1969. Charakterystyka hydrologiczna rzeki Raby i jej dopływów. *Acta Hydrobiol.* 11: 479–504.
- Quevauviller P. 2007. Water framework directive. *J. Soils Sediments* 7: 111–116.
- Rajfur M., Kłos A., Waclawek M. 2010. Sorption properties of algae *Spirogyra* sp. and their use for determination of heavy metal ions concentrations in surface water. *Bioelectrochemistry* 80(1): 81–86.
- Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 2007 roku. 2008. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Kraków.
- Reczyńska-Dutka M. 1985a. Ecology of some waters in the forest-agricultural basin of the river Brynica near the Upper Silesian Industrial Region. Chemical composition of the water. Heavy metals. *Acta Hydrobiol.* 27: 451–464.
- Reczyńska-Dutka M. 1985b. Ecology of some waters in the forest-agricultural basin of the river Brynica near the Upper Silesian Industrial Region. Atmospheric heavy metal pollution of the bottom sediments of the reservoir at Kozłowa Góra. *Acta Hydrobiol.* 27: 465–476.
- Reczyński W., Kwiatek W.M., Kubica B., Gołaś J., Jakubowska M., Niewiara E., Dutkiewicz E., Stobiński M., Skiba M. 2006. Distribution of heavy metals in sediments of Dobczyce Reservoir. *J. Elementol.* 11: 347–356.
- Reczyński W., Jakubowska M., Golas J., Parker A., Kubica B. 2010. Chemistry of sediments from the Dobczyce Reservoir, Poland, and the environmental implications. *Int. J. Sedim. Res.* 25: 28–38.

- Romera E., González F., Ballester A., Blázquez M.L., Muñoz J.A. 2006. Biosorption with algae: a statistical review. *Crit. Rev. Biotechnol.* 26: 223–235.
- Rosińska A., Dąbrowska L. 2011. PCBs and heavy metals in water and bottom sediments of the Kozłowa Góra dam reservoir. *Arch. Environ. Prot.* 37: 61–73.
- Ross K., Cooper N., Bidwell J.R., Elder J. 2002. Genetic diversity and metal tolerance of two marine species: a comparison between populations from contaminated and reference sites. *Mar. Poll. Bull.* 44: 671–679.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji powodujących, że urobek jest zanieczyszczony. *Dz.U.* nr 55, poz. 498.
- Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych. *Dz.U.* nr 257, poz. 1545.
- Rule J.H., Alden III R.W. 1996. Interaction of Cd and Cu in anaerobic estuarine sediments. I. Partitioning in geochemical fractions in sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 15: 460–465.
- Ryborz-Masłowska S., Moraczewska-Majkut K., Krajewska J. 2000. Metale ciężkie w wodzie i osadach dennych zbiornika w Kozłowej Górze na Górnym Śląsku. *Archiwum Ochrony Środowiska* 26: 127–140.
- Salomons W., Baccini P. 1986. Chemical species and metal transport in lakes. W: Bernhard M., Brinckman F.E., Sadler P.J. The importance of chemical “speciation” in environmental processes. Dahlem Konferenzen, Springer Verlag, Berlin–Heidelberg: 193–216.
- Salomons W., Förstner U. 1984. Metals in the hydrocycle. Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New York–Tokyo.
- Salt D.E., Krämer U. 2000. Mechanisms of metal hyperaccumulation in plants. W: Raskin I., Ensley B.D. (red.). *Phytoremediation of toxic metals, using plants to clean up the environment*. Wiley and Sons: 231–246.
- Samecka-Cymerman A., Kempers A.J. 1996. Bioaccumulation of heavy metals by aquatic macrophytes around Wrocław, Poland. *Ecotox. Environ. Safe.* 35: 242–247.
- Samecka-Cymerman A., Kempers J. 2001. Concentrations of heavy metals and plant nutrients in water, sediments and aquatic macrophytes of anthropogenic lakes (former open cut brown coal mines) differing in stage of acidification. *Sci. Total Environ.* 281: 87–98.
- Samecka-Cymerman A., Kempers A.J. 2004. Toxic metals in aquatic plants surviving in surfach water polluted by Cooper mining industry. *Ecotox. Environ. Safe.* 59: 64–69.
- Sanecki J. 1993. Environmental description of the River Dunajec. *Polish Bot. Stud. Guidebook Series* 10: 33–44.
- Saulnier I., Mucci A. 2000. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Appl. Geochem.* 15: 191–210.
- Schäfer J., Blanc J. 2002. Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in southwest France. *Sci. Total Environ.* 298: 103–118.
- Schintu M., Kudo A., Sarritzu G., Contu A. 1991. Heavy metal distribution and mobilization in sediments from a drinking water reservoir near a mining area. *Water Air Soil Pollut.* 57/58: 339–349.
- Senze M., Kowalska-Górska M., Pokorny P. 2009. Metals in chosen aquatic plants in a lowland dam reservoir. *J. Elementol.* 14: 147–156.
- Shotbolt L., Hutchinson S.M., Thomas A.D. 2006. Sediment stratigraphy and heavy metal fluxes to reservoirs in the southern Pennine uplands, UK. *J. Paleolimnol.* 35: 305–322.
- Sigg L., Johnson A., Kuhn A. 1991. Redox conditions and alkalinity generation in a seasonally anoxic lake (Lake Greifen). *Mar. Chem.* 36: 9–26.

- Simpson S.L., Apte S.C., Batley G.E. 2000. Effect of short-term resuspension events on the oxidation of cadmium, lead, and zinc sulfide phases in anoxic estuarine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 34: 4533–4537.
- Skwarczek M., Helios-Rybicka E. 2004. Badania hydro-geochemiczne systemu wodnego Jeziora Rożnowskiego. *Geologia* 30: 207–214.
- Skwarczek M. 2005. Badanie stanu zanieczyszczenia Jeziora Rożnowskiego metalami śladowymi oraz numeryczne modelowanie transportu zanieczyszczeń z zastosowaniem pakietu Surface – water Modeling system. Praca doktorska, Biblioteka Akademii Górniczo Hutniczej, Kraków.
- Sobczynski T., Siepak J. 2001. Speciation of heavy metals in bottom sediments of lakes in the area of Wielkopolski National Park. *Pol. J. Environ. Stud.* 10: 463–474.
- Solecki J., Chibowski S. 2000. Examination of trace amount of some heavy metals in bottom sediments of selected lakes of South-Eastern Poland. *Pol. J. Environ. Stud.* 9: 203–208.
- Sroczyński W., Wota A.K. 2001. Prognoza oddziaływania karpackich zbiorników wodnych na środowisko geologiczne i powierzchnię ziemi. Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków. *Studia, Rozprawy, Monografie* 99.
- Stankovic Z., Pajevic S., Vuckovic M., Stojanovic S. 2000. Concentrations of trace metals in dominant aquatic plants of the Lake Provala (Vojvodina, Yugoslavia). *Biol. Plantarum* 43: 583–585.
- St-Cyr L., Crowder A.A. 1989. Factors affecting iron plaque on the roots of *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel. *Plant Soil* 116: 85–93.
- Stephens S.R., Alloway B.J., Parker A., Carter J.E., Hodson M.E. 2001. Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environ. Pollut.* 114: 407–413.
- Stoltz E., Greger M. 2002. Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings. *Environ. Exp. Bot.* 47: 271–280.
- Stumm W., Morgan J.J. 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Wiley–Interscience, New York.
- Stupnicka E. 1997. *Geologia regionalna Polski*. Uniwersytet Warszawski, Warszawa: 102–109.
- Swansburg E.O., Fairchild W.L., Fryer B.J., Ciborowski J.J.H. 2002. Mouthpart deformities and community composition of Chironomidae (Diptera) larvae downstream of metal mines in New Brunswick, Canada. *Environ. Toxicol. Chem.* 21: 2675–2684.
- Świerk D., Szpakowska B. 2009. Ocena wartości rekreacyjnej wybranych zbiorników miejskich a funkcjonowanie strefy litoralnej. *Nauka Przyroda Technologie* 3(1): 1–11.
- Szalińska E., Dominik J. 2006. Water quality changes in the Upper Dunajec Watershed, Southern Poland. *Pol. J. Environ. Stud.* 15: 327–224.
- Szarek-Gwiazda E. 2000. Metale ciężkie w wodzie i osadzie dennym. W: Starmach J., Mazurkiewicz-Boroń G. (red.). *Zbiornik Dobczycki – ekologia – eutrofizacja – ochrona*. Zakład Biologii Wód PAN, Kraków: 81–94.
- Szarek-Gwiazda E., Mazurkiewicz-Boroń G. 2002. Deposition of copper in the eutrophic, submontane Dobczyce dam reservoir (Southern Poland) – role of speciation. *Water Air Soil Pollut.* 140: 203–218.
- Szarek-Gwiazda E., Amirowicz A. 2003. Bioaccumulation of trace elements in roach, *Rutilus rutilus* (L.) in a eutrophicated submontane reservoir. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* 10: 445–453.
- Szarek-Gwiazda E. 2005. Magnese and iron accumulation in a eutrophic, submontane dam reservoir – the role of speciation. *Oceanol. Hydrobiol. Stud.* 34: 135–139.
- Szarek-Gwiazda E., Amirowicz A., Gwiazda R. 2006. Trace element concentrations in fish and bottom sediments of a eutrophic dam reservoir. *Oceanol. Hydrobiol. Stud.* 35: 331–352.
- Szarek-Gwiazda E., Mazurkiewicz-Boroń G. 2006. Influence of cadmium and lead partitioning in water and sediment on their deposition in the sediment of a eutrophic dam reservoir. *Oceanol. Hydrobiol. Stud.* 35: 141–157.

- Szarek-Gwiazda E., Żurek R. 2006. Distribution of trace elements in meromictic pit lake. *Water Air Soil Pollut.* 174: 181–196.
- Szarek-Gwiazda E. 2008. Binding form of trace elements in sediment of a meromictic lake. *Arch. Environ. Prot.* 34: 35–49.
- Szarek-Gwiazda E., Mazurkiewicz-Boroń G., Wilk-Woźniak E. 2009. Changes of physicochemical parameters and phytoplankton in water of a submountain dam reservoir – effect of late summer stormflow. *Arch. Environ. Prot.* 35: 79–91.
- Szarek-Gwiazda E., Mazurkiewicz-Boroń G. 2010. A comparison between the water quality of the main tributaries to three submontane dam reservoirs and the sediment quality in those reservoirs. *Oceanol. Hydrobiol. Stud.* 39: 55–63.
- Szarek-Gwiazda E., Sadowska I. 2010. Distribution of grain size and organic matter content in sediments of submontane dam reservoir. *Environ. Prot. Eng.* 36: 113–124.
- Szarek-Gwiazda E., Czaplicka-Kotas A., Szalinska E. 2011. Background concentrations of nickel in the sediments of the Carpathian dam reservoirs (Southern Poland). *Clean-Soil Air Water* 39: 368–375.
- Szpakowska B., Pempkowiak J., Życzyńska-Baloniak I. 1986. Comparison of some physicochemical parameters of humic substances isolated from three different aquatic ecosystems. *Arch. Hydrobiol.* 108: 259–267.
- Szpakowska B., Karlik B., Goldyn H. 1998. Chemiczne formy metali ciężkich w wodach zlewni rolniczej. W: *Ekotony słodkowodne – struktura, rodzaje, funkcjonowanie*. Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej, Lublin: 215–220.
- Szpakowska B. 1999. Występowanie i rola substancji organicznych rozpuszczonych w wodach powierzchniowych i gruntowych krajobrazu rolniczego. Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Rozprawy, Toruń 1999.
- Szymczyk S., Grabińska B., Koc-Jurczyk J. 2007. Concentrations of Zn, Pb, Cu, Cd and Ni in the waters of the Narew river and some of its tributaries. *J. Elementol.* 12: 199–205.
- Taillefert M., Lienemann Ch.P., Gaillard J.F., Perret D. 2000. Speciation, reactivity, and cycling of Fe and Pb in a meromictic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64: 169–183.
- Taillefert M., Gaillard J.F. 2002. Reactive transport modeling of trace elements in the water column of a stratified lake: iron cycling and metal scavenging. *J. Hydrol.* 256: 16–34.
- Teeter A.M., Johnson B.H., Berger C., Stelling G., Scheffner N.W., Garcia M.H., Parchure T.M. 2001. Hydrodynamic and sediment transport modeling with emphasis on shallow-water, vegetated areas (lakes, reservoirs, estuaries and lagoons). *Hydrobiologia* 444: 1–23.
- Tessier A., Campbell P.G., Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844–851.
- Tessier A., Fortin D., Belzile N., DeVitre R.R., Leppard G.G. 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60: 387–404.
- Thornton K.W. 1990. Perspectives on reservoir limnology. W: Thornton K.W., Kimmel B.L., Payne F.E. (red.). *Reservoir Limnology: Ecological Perspectives*. John Wiley & Sons, New York: 1–13.
- Todorović Z., Polić P., Djordjević D. 2001a. Dominant cadmium substrates in sediments of “Barje” lake (Leskovac, Yugoslavia). *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia* 20: 67–76.
- Todorović Z., Polić P., Djordjević D., Antonijević S. 2001b. Lead distribution in water and its association with sediment constituents of the “Barje” lake (Leskovac, Yugoslavia). *Journal of the Serbian Chemical Society* 66: 697–708.
- Trojanowski J., Bruski J. 2003. Chemical and physical characteristics of bottom sediment top layer in Rzu-no Lake. *Arch. Environ. Prot.* 29: 135–148.



- Trounova V.A., Sokolovskaya I.P. 2000. Microelement content of the Novosibirsk reservoir bottom sediments as the reflection of its ecological state. Nucl. Instrum. Meth. A 448: 446–448.
- Turiekian K.K., Wedepohl K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crusts. Bull. Geol. Soc. Am. 72: 175–192.
- Turkiewicz D. 2005. Wpływ kationów wapnia i magnezu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji. Praca doktorska, maszynopis. Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej.
- Tüzün İ., İnce O. 2006. Relationship between water flow volume and in-lake total phosphorus concentrations and temperature in a warm temperate reservoir: Implication by path analysis. Lakes Reservoirs Res. Manage. 11: 83–96.
- Twardy S., Kopacz M., Kostuch M., Kuźniar A., Smoroń S., Mazurkiewicz-Boroń G., Szarek-Gwiazda E., Jarzabek A., Kowalik A., Książczyński K.W., Sarna S., Twaróg B. 2003. Kryteria wyznaczania wód i obszarów wrażliwych na zanieczyszczenie związkami azotu pochodzącymi ze źródeł rolniczych (na terenie RZGW Kraków). Monografia. Regionalny Zarząd Gospodarki Wodnej, Kraków: 93.
- Van den Berg C.M.G., Merks A.G.A., Duursma E.K. 1987. Organic complexation and its control of the dissolved concentrations of copper and zinc in the Scheldt Estuary. Estuar. Coast. Shelf Sci. 24: 785–797.
- Van den Berg G.A., Meijers G.G.A., Van Der Heijdt L.M., Zwolsman J.J.G. 2000. Dredging-related mobilisation of trace metals: a case study in the Netherlands. Water Res. 35: 1979–1986.
- Vardanyan L.G., Ingole B.S. 2006. Studies on heavy metal accumulation in aquatic macrophytes from Sevan (Armenia) and Carabolim (India) lake system. Environ. Int. 32: 208–218.
- Vinogradova N.N. 2001. Environmental effects of the bottom sediments of the Senezh Reservoir. Water Res. 28: 78–83.
- Vollenweider R.A. 1976. Advance in defining critical loading levels for phosphorus in lake eutrophication. Mem. Ist. Ital. Idrobiol. 33: 53–83.
- Walling D.E., Moorehead P.W. 1989. The particle size characteristics of fluvial suspended sediment: an overview. Hydrobiologia 176/177: 125–149.
- Wang H., Jia Y., Wang S., Zhu H., Wu X. 2009. Bioavailability of cadmium adsorbed on various oxides minerals to wetland plant species *Phragmites australis*. J. Hazard. Mater. 167: 641–646.
- Webster J.G., Swedlung P.J., Webster K.S. 1998. Trace element adsorption onto an acid, mine drainage iron (III) oxy hydroxy sulfate. Environ. Sci. Technol. 32: 1361–1367.
- Weis J.S., Weis P. 2004. Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration. Environ. Int. 30: 685–700.
- Weis J.S., Glover T., Weis P. 2004. Interactions of metals affect their distribution in tissues of *Phragmites australis*. Environ. Pollut. 131: 409–415.
- Wetzel R.G. 2001. Limnology, lake and reservoir ecosystem. Third Edition. Elsevier Science Imprint, San Diego–San Francisco–New York–Boston–London–Sydney–Tokio.
- Wiechuła D., Kwapulinski J., Majewicz D., Loska K. 1997. Occurrence of copper in the Goczałkowice Reservoir (southern Poland). Acta Hydrobiol. 39 (3–4): 121–131.
- Wiechuła D., Kwapulinski J., Loska K. 2002. Zastosowanie specjacji w badaniach biodostępności cynku w osadach dennych zbiornika „Dzieckowice”. Zeszyty Naukowe Komitetu Człowiek i Środowisko 33: 183–188.
- Wiechuła D., Loska K., Korus I. 2004. Wpływ warunków tlenowych i odczynu na zawartość manganu w wodzie Zbiornika Rybnickiego. Roczn. PZH 55: 185–190.
- Wiechuła D., Loska K., Korus I. 2005. Lead partitioning in the bottom sediment of Rybnik reservoir (Southern Poland), Water Air Soil Pollut. 164: 315–327.

- Wilber W.G., Hunter J.V. 2007. Aquatic transport of heavy metals in the urban environment. *JAWRA J. Am. Water Resour. As.* 13: 721–734.
- Wildi W., Dominik J., Loizeau J.-L., Thomas R.L., Favarger P.-Y., Haller L., Perroud A., Peytremann C. 2004. River, reservoir and lake sediment contamination by heavy metals downstream from urban areas of Switzerland. *Lakes Reservoirs Res. Manag.* 9: 75–87.
- Wilk-Woźniak E., Pociecha A. 2000. Dynamika zbiorowisk planktonowych jako narzędzie w badaniach wód zbiorników zaporowych. *Materiały Krajowej Konferencji: Zbiorniki Zaporowe. Metody Badań i Ocen Jakości Wód:* 151–160.
- Wilk-Woźniak E., Mazurkiewicz-Boroń G. 2003. The autumn dominance of cyanoprokaryotes in a deep meso-eutrophic submontane reservoir. *Biologia* 58: 17–24.
- Wilk-Woźniak E. 2009. Zmiany populacyjne w zbiorowiskach glonów planktonowych oraz ich strategie życiowe w warunkach ekosystemów wodnych sztucznie zmienionych. *Studia Naturae* 55: 1–132.
- Wilk-Woźniak E., Pociecha A., Mazurkiewicz-Boroń G. 2010. Porównanie wybranych parametrów fizyczno-chemicznych i biologicznych wód Zbiornika Czorszyńskiego w latach 1998 i 2005. *Pieniny – Zapora – Zmiany. Monografie Pienińskie* 2: 107–121.
- Wiśniewski R.J. 1995. Rola zasilania wewnętrznego w eutrofizacji zbiorników zaporowych. W: Zalewski M. (red.). *Procesy biologiczne w ochronie i rekultywacji nizinnych zbiorników zaporowych. Materiały z Konferencji Grupy Roboczej Narodowego Komitetu UNESCO, MAB-5 „Ekosystemy wodne”, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Łódź:* 61–70.
- Wiśniewska-Kielian B., Klima K. 2005. Preliminary estimate of heavy metal contents in surface runoffs in mountain region dependent on kind of areable land. Part I. Heavy metal concentrations in liquid phase of runoff. *Ecol. Chem. Eng.* 13: 297–306.
- Wiśniewska-Kielian B., Niemiec M. 2005a. Trace metal content in bottom sediments of the Dunajec River. Part II. Heavy metal content. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* 12: 166–176.
- Wiśniewska-Kielian B., Niemiec M. 2005b. Zawartość metali ciężkich w osadach dennych wybranych dopływów rzeki Dunajec. *J. Elementol.* 10: 435–443.
- Wojciechowski A. 1994. Kompleksowe wykorzystanie osadów deponowanych przez Dunajec w Jeziorze Rożnowskim. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- Wojciechowski A. 1998. Wykorzystanie osadów deponowanych przez Dunajec w Jeziorze Rożnowskim. W: Kozłowski S. (red.). *Ochrona litosfery. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa:* 202–205.
- Wójcik D. 1991. Charakterystyka osadów dennych zbiornika zaporowego Dobczyce. *Ochr. Środ.* 1 (42): 31–34.
- Wojtan K. 1989. Wybrane zagadnienia fizyko-chemiczne wód górnego Dunajca. *Dunajec wczoraj – dziś – jutro. W: Sympozjum Naukowe, Niedzica 15.06.1989. Warszawa, SGGW-AR (Publ. CPBP 04.10, 11):* 28–35.
- Wojtan K., Galas J. 1993. Outflow of nutrients and organic matter from the Ratanica watershed; pollutant budgets. *Ekologia Polska* 41: 427–436.
- Wróbel S. 1965. The bottom deposits in dam reservoirs at Rożnów and Czchów. *Zeszyty Komitetu Zagospodarowania Ziemi Górskich PAN* 11: 19–29.
- Wróbel S., Wójcik D. 1990. Wezbrania rzek a eutrofizacja zbiorników zaporowych. W: Kajak Z. (red.). *Funkcjonowanie ekosystemów wodnych, ich ochrona i rekultywacja. Cz. 2. Ekologia zbiorników zaporowych i rzek. Warszawa, SGGW-AR:* 207–213.
- Wróbel S. 1997. Wpływ rolnictwa na wody powierzchniowe województwa krakowskiego. W: Manecki A. (red.). *Materiały konferencyjne „Problemy ekologiczne Krakowa. Woda dla Krakowa”, Mogilany, 14.03.1997.*

- Xanthopoulos C., Hahn H.H. 1993. Anthropogenic pollutants wash-off from street surfaces. Proceedings of the 6th International Conference on Urban Storm Drainage, Niagara Falls: 417–422.
- Xue H.B., Gachter R., Sigg L. 1997. Comparison of Cu and Zn cycling in eutrophic lakes with oxic and anoxic hypolimnion. *Aquat. Sci.* 59: 176–189.
- Ye Z.H., Baker A.J.M., Wong M.H., Willis A.J. 2003. Copper tolerance, uptake and accumulation by *Phragmites australis*. *Chemosphere* 50: 795–800.
- Zerbe J., Sobczyński T., Elbanowska H., Siepak J. 1999. Speciation of heavy metals in bottom sediments of lakes. *Pol. J. Environ. Stud.* 8: 331–391.
- Zhang S., Wang S., Shan X. 2002. Distribution and speciation of heavy metals in surface sediments from Guanting Reservoir, Beijing. *J. Environ. Sci. Health A* 37: 465–478.
- Zhang M., Cuib L., Sheng L., Wang Y. 2009. Distribution and enrichment of heavy metals among sediments, water body and plants in Hengshuihu Wetland of Northern China. *Ecol. Eng.* 35: 563–569.