

Joanna Cieślewicz*, Szymon Róžański**

METALE CIĘŻKIE W OSADACH DENNYCH JEZIOR

HEAVY METALS IN LAKE BOTTOM SEDIMENTS

Słowa kluczowe: osady jeziorne, metale ciężkie.

Key words: lake sediment, heavy metals.

The samples of sediments were taken from the surface horizon of sediments in the area of the deepest points from 13 lakes of northern Poland. Analysed lakes were located on the basins of varied land use. The basic physico-chemical properties like pH, total organic carbon, inorganic carbon and nitrogen content presented a very wide range. The content of organic carbon was positively correlated with the total nitrogen content – $r = 0.94$ ($p < 0.05$). The differences in concentrations of organic carbon and nitrogen are demonstrated as values of the ratio TOC:Nt, which ranged between 8.8 to 14.2. The total content of zinc and nickel did not exceed the level of the first class of sediment purity (GCSP). The rest of the determined metals (Cu, Pb, Cd, Hg) fitted in a wider range and the values responded to the first and the second class of sediment purity. The samples from 6 lakes characterized by high content of organic carbon and the highest concentration of heavy metals. The other group of samples which with high amount of inorganic carbon, were characterized by lower concentrations of metals.

1. WPROWADZENIE

Metale ciężkie, pochodzące zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych, ulegają w wodach przekształceniom chemicznym, procesom adsorpcji i kompleksowania, a następnie procesom sedymentacji i akumulacji w osadach dennych. Na drodze przemian

* *Dr Joanna Cieślewicz – Wydział Rolnictwa i Biotechnologii, Katedra Chemii Środowiska, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. Bernardyńska 6/8, 85-029 Bydgoszcz; tel.: 52 374 95 42; e-mail: joanna@utp.edu.pl*

** *Dr inż. Szymon Róžański – Wydział Rolnictwa i Biotechnologii, Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. Bernardyńska 6/8, 85-029 Bydgoszcz; tel.: 52 374 95 26; e-mail: szymi@utp.edu.pl*

biologicznych oraz chemicznych mogą być uwalniane, dzięki czemu stają się ponownie dostępne dla organizmów wodnych [Belzile i in. 2004]. Organizmy żyjące w środowisku wodnym przyswajają i kumulują metale ciężkie, dlatego też stężenia stwierdzone w ich tkankach (np. u *Molusca*) są często wielokrotnie większe niż rejestrowane w próbkach wód i osadów dennych [Baršytė Lovejoy 1999]. Stężenia metali ciężkich wahają się w bardzo szerokich granicach, dostępne dane jednak wskazują, że zawartości metali w osadach dennych jezior często układa się w następujący szereg: Zn>Pb>Cu>Cd [Szafran 2003; Monitoring... 2005; Klavinš i in. 1995; Wildi i in. 2004]. Stwierdzone są także odstępstwa [Baršytė Lovejoy 1999; Özmen 2004] zwłaszcza w rejonach o dużej antropopresji [Mäkinen 2007].

Duże trudności sprawia porównywanie uzyskanych wyników, ponieważ stosowane są bardzo zróżnicowane metody mineralizacji próbek. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały także, że wyższe stężenia metali ciężkich są stwierdzone w osadach powierzchniowych pobranych z głębszych partii zbiorników wodnych [Gonet i Ciešlewicz 1997; Zauke i in. 1998; Özmen 2004]. Ponadto obserwuje się ciągłą tendencję wzrostową zawartości większości metali ciężkich w osadach jeziornych począwszy od początku rozwoju przemysłu po lata siedemdziesiąte, a w niektórych przypadkach do chwili obecnej [Evenset i in. 2007; Tylmann i in. 2007]. Dopiero w ostatnich 10. latach obserwuje się niewielkie zmniejszenie koncentracji takich pierwiastków, jak ołów czy cynk w osadach jezior Europy, co w dużej mierze jest związane ze zmniejszaniem się zanieczyszczenia środowiska [Selig i Leipe 2008].

Celem prezentowanych w niniejszym opracowaniu badań było porównanie zawartości metali w osadach jezior o różnym charakterze zlewni i ocena ich zanieczyszczenia.

2. MATERIAŁ I METODY

Do badań wytypowano 10 jezior, przy czym w kompleksie Jezior Wdzydze uwzględniono podział na jeziora Gołuń, Radolne, Jelenie i Wdzydze, co zwiększyło liczbę analizowanych jezior do 13. W tabeli 1 przedstawiono położenie oraz sposób zagospodarowania zlewni badanych jezior, tabela 2 natomiast zawiera podstawowe dane morfometryczne tych jezior.

Próbki osadów do analiz zostały pobrane z powierzchniowej warstwy osadów czerpakiem Ekmana w rejonie lokalnych głębočzków (najgłębszy punkt akwenu lub misy jeziornej). Po wysuszeniu próbki zostały utarte w moździerz i przesiane przez sito o średnicy oczek 1 mm. Następnie w analizowanym materiale oznaczono:

- 1) zawartość węgla całkowitego (TC) i węgla nieorganicznego (IC) – analizatorem Primacs^{SC} firmy Skalar; zawartość węgla organicznego (TOC) obliczono z różnicy $TOC=TC-IC$,
- 2) azot ogółem (Nt) – metodą Kjeldahla,
- 3) pH w wodzie (w stosunku 1:5 w/v) – elektrometrycznie.

Całkowitą zawartość metali oznaczono w próbkach osadów po mineralizacji na mokro (mieszanina stężonych kwasów HF i HClO₄, w stosunku 1:2), spektrometrem absorpcji ato-

mowej Philips PU 9100X [Crock i Severson 1987]. Zawartość rtęci oznaczono w próbkach stałych po rozkładzie w temperaturze 700°C, przy użyciu analizatora AMA 254. Wszystkie wyniki zweryfikowano na podstawie certyfikowanych materiałów TILL-3 i SO-4 z Canada Center for Mineral and Energy Technology.

Osady sklasyfikowano na podstawie zawartości metali przedstawionej w tabeli 3 [Boja-kowska i Sokołowska 1998]. Dla oznaczonych parametrów obliczono wartości współczynni-ków korelacji oraz przeprowadzono analizę skupień metodą Warda [Ward 1963].

Tabela 1. Położenie jezior i sposób zagospodarowania ich zlewni

Table 1. Localization of analysed lakes and the catchment management

Jeziro	Położenie	Zagospodarowanie zlewni
Bobrów (Bo)	Pojezierze Waleckie	tereny użytkowane rolniczo
Hanki (Ha)	Pojezierze Waleckie	lasy iglaste
Sumile (Su)	Pojezierze Waleckie	lasy iglaste
Murwinek (Mu)	Pojezierze Chodzieskie	tereny użytkowane rolniczo
Arkońskie (Ar)	Równina Drawska	lasy mieszane
Piaseczno Małe (Pi)	Równina Drawska	lasy mieszane
Jeziork (Je)	Pojezierze Iławskie	lasy mieszane
Silm (Si)	Pojezierze Iławskie	lasy liściaste
Kolmowo (Ko)	Pojezierze Iławskie	tereny użytkowane rolniczo
Gołuń (Go)	Równina Tucholska	lasy iglaste
Jelenie (Jl)	Równina Tucholska	lasy iglaste
Wdzydze (Wd)	Równina Tucholska	lasy iglaste
Radolne (Ra)	Równina Tucholska	lasy iglaste

Tabela 2. Podstawowe dane morfometryczne jezior [Jańczak 1996; Jańczak1997]

Table 2. Basic morphometric data of analysed lakes [Jańczak 1996; Jańczak1997]

Jeziro	Powierzchnia	Głębokość maksymalna	Długość maksymalna	Szerokość maksymalna	Długość linii brzegowej
	[ha]	[m]	[m]	[m]	[m]
Bobrów (Bo)	16,6	5,7	1120	200	2460
Hanki (Ha)	12,9	3,0	510	310	1420
Sumile (Su)	16,9	8,0	700	300	1825
Murwinek (Mu)	3,5	0,8	350	125	900
Arkońskie (Ar)	13,2	3,8	790	250	1900
Piaseczno Małe (Pi)	9,68	7,0	660	214	1732
Jeziork (Je)	3219,4	12,0	27 450	2350	117 700
Silm (Si)	58,8	3,7	1625	800	5275
Kolmowo (Ko)	43,4	5,7	1050	550	2850
Gołuń (Go)	320,4	18,0	6100	1200	15 000
Jelenie (Jl)	71,0	18,8	2900	400	6600
Wdzydze (Wd)	918,8	68,0	8200	2800	27 600
Radolne (Ra)	134,6	13,1	3000	600	6900

Tabela 3. Klasyfikacja osadów wodnych na podstawie kryteriów geochemicznych [Bojakowska i Sokołowska 1998]

Table 3. Classification of water sediments on the basis of geochemical criteria [Bojakowska and Sokołowska 1998]

Składnik	Tło geochemiczne	I	II	III
		[mg·kg ⁻¹]	[mg·kg ⁻¹]	[mg·kg ⁻¹]
Cynk	48	<200	<1000	<2000
Miedź	6	<20	<100	<200
Ołów	10	<50	<200	<500
Kadm	<0,5	<1	<5	<20
Nikiel	5	<30	<50	<100
Rtęć	<0,05	<0,1	<0,5	<0,1

3. WYNIKI I DYSKUSJA

W tabeli 4 przedstawiono podstawowe właściwości fizykochemiczne analizowanych próbek osadów dennych. Najmniejszą wartość pH stwierdzono w próbce pochodzącej z jeziora Arkońskie – 5,0, największą natomiast w próbce pochodzącej z jeziora Wdzydze – 7,5. Wysoka wartość pH związana była z bardzo dużą w osadach dennych zawartością węgla nieorganicznego (IC), wynoszącą ponad 65 g·kg⁻¹. W próbkach pochodzących z jezior Hanki, Arkońskie, Piaseczno i Silm nie zanotowano obecności węgla nieorganicznego. W bardzo szerokich granicach natomiast wahała się zarówno zawartość węgla organicznego, jak i azotu ogółem. Największą zawartość TOC i Nt zanotowano w próbce z jeziora Arkońskie – 386 i 34,8 g·kg⁻¹, odpowiednio.

Tabela 4. Właściwości fizykochemiczne osadów dennych

Table 4. Physico-chemical properties of bottom sediments

Jezioro	TOC	IC	Nt	TOC:Nt	pH _{H₂O}
	[g·kg ⁻¹]				
Bobrów (Bo)	127,6	7,1	11,2	11,4	7,0
Hanki (Ha)	339,4	0,0	23,9	14,2	6,5
Sumile (Su)	89,9	27,7	7,4	12,1	6,9
Murwinek (Mu)	220,4	30,6	18,8	11,8	7,0
Arkońskie (Ar)	386,0	0,0	34,8	11,1	5,0
Piaseczno Małe (Pi)	315,0	0,0	26,5	11,9	5,2
Jeziorak (Je)	224,1	5,0	25,6	8,8	6,3
Silm (Si)	287,2	0,0	29,4	9,8	5,3
Kolmowo (Ko)	146,5	11,1	16,5	8,9	6,5
Gołuń (Go)	112,0	56,2	12,2	9,2	7,3
Jelenie (Jl)	129,0	35,8	13,2	9,8	7,4
Wdzydze (Wd)	89,7	65,4	10,2	8,8	7,5
Radolne (Ra)	160,5	39,4	16,0	10,0	7,3

Zawartość węgla organicznego była istotnie dodatnio skorelowana z zawartością azotu ogółem – $r = 0,94$ (przy $p < 0,05$). Zawartość TOC i Nt w osadach dennych może wahać się w bardzo szerokich granicach i w przypadku węgla organicznego osiągać wartość nawet $460 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ [Cieślewicz 2005; Gälman i in. 2008].

Rejestrowane różnice stężeń węgla organicznego i azotu ogółem znajdują swoje odzwierciedlenie w obliczanych wartościach stosunku TOC:Nt, którego wartości wahały się od 8,8 do 14,2. Mniejsze wartości tego stosunku są charakterystyczne dla materiału organicznego pochodzenia glonowego, wartości powyżej 10 wskazują natomiast na domieszkę materiału pochodzącego z roślin wyższych [Meyers i Lallier-Vergés 1999].

Stężenia analizowanych metali oraz geochemiczne klasy czystości osadów dennych przedstawiono w tabelach 5a i 5b.

Tabela 5a. Zawartość cynku (Zn), miedzi (Cu) i ołowiu (Pb) w osadach dennych jezior [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] oraz geochemiczne klasy czystości osadu (GKCO)

Table 5a. Total content of metals in samples of lakes sediments [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] and geochemical classes of sediment purity (GCSP)

Jeziro	Zn	GKCO	Cu	GKCO	Pb	GKCO
Bobrów (Bo)	156,1	I	26,9	II	43,2	I
Hanki (Ha)	183,8	I	24,4	II	95,0	II
Sumile (Su)	122,7	I	16,2	I	34,9	I
Murwinek (Mu)	107,8	I	15,1	I	49,4	I
Arkońskie (Ar)	207,4	I	27,6	II	141,7	II
Piaseczno Małe (Pi)	183,5	I	13,1	I	136,7	II
Jeziorak (Je)	238,0	I	28,2	II	100,9	II
Silm (Si)	294,2	I	30,0	II	125,1	II
Kolmowo (Ko)	119,4	I	18,1	I	40,2	I
Gołoń (Go)	222,0	I	7,79	I	38,2	I
Jelenie (Jl)	105,9	I	9,24	I	48,0	I
Wdzydze (Wd)	76,2	I	6,17	I	38,0	I
Radolne (Ra)	103,6	I	10,2	I	38,2	I

Zawartość cynku mieściła się w bardzo szerokich granicach. Najwyższe stężenie tego pierwiastka zostało stwierdzone w próbce pochodzącej z jeziora Silm – $294,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Także podawane w literaturze zawartości cynku są bardzo zróżnicowane, w jeziorze Witoszewskim np. notowano stężenia tego pierwiastka wynoszące mniej niż $8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [Zauke i in. 1998], w badaniach prowadzonych w Wielkiej Brytanii osady profunalowe zawierały do $246 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ cynku [Rippey i in. 2008]. Były to jednak zawartości zdecydowanie niższe w porównaniu ze stężeniami charakteryzującymi osady jeziora Genewskiego, w których zawartość cynku osiągała wartość $1714 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [Wildi i in. 2004]. Otrzymane stężenia miedzi wahały się od $6,17$ do $30,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, w osadach jezior Wdzydze i Silm – odpowiednio. Osady jeziora Silm charakteryzowała również największa zawartość kadmu, wynoszącą $3,40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Tabela 5b. Zawartość kadmu, niklu i rtęci w osadach dennych jezior [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] oraz geochemiczne klasy czystości osadu (GKCO)

Table 5b. Total content of metals in samples of lakes sediments [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] and geochemical classes of sediment purity (GCSP)

Jezioro	Cd	GKCO	Ni	GKCO	Hg	GKCO
Bobrów (Bo)	1,22	II	39,3	II	0,174	II
Hanki (Ha)	2,45	II	18,0	I	0,425	II
Sumile (Su)	0,84	I	21,2	I	0,150	II
Murwinek (Mu)	1,45	II	11,9	I	0,245	II
Arkońskie (Ar)	2,68	II	19,7	I	0,165	II
Piaseczno Małe (Pi)	2,00	II	7,6	I	0,119	II
Jeziorak (Je)	1,80	II	18,2	I	0,397	II
Silm (Si)	3,40	II	25,1	I	0,223	II
Kolmowo (Ko)	1,04	II	23,2	I	0,147	II
Gołuń (Go)	0,73	I	5,92	I	0,153	II
Jelenie (Jl)	1,09	II	6,43	I	0,171	II
Wdzydze (Wd)	0,99	I	5,60	I	0,120	II
Radolne (Ra)	0,88	I	7,38	I	0,167	II

Największą zawartość ołowiu zanotowano w próbce pochodzącej z jeziora Arkońskie – $141,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Porównując otrzymane wyniki z danymi literaturowymi [Klavinš i in. 1995; Zauke i in. 1998; Szarfan 2003; Özmen 2004] można stwierdzić, że o ile analizowane osady charakteryzowała mała zawartość miedzi, o tyle wykazywały stosunkowo dużą zawartość kadmu i ołowiu.

Zawartość niklu w analizowanych próbkach wynosiła od $5,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (jeziro Wdzydze) do $39,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (jeziro Bobrów), otrzymane stężenia były generalnie niższe w porównaniu z danymi prezentowanymi przez Wildi i współautorów [2004], gdzie stężenia wynosiły nawet ponad $52 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Największą zawartość rtęci, która wynosiła $0,425 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ zanotowano w osadach jeziora Hanki.

Otrzymane zawartości cynku, miedzi, ołowiu i rtęci były mniejsze w porównaniu do maksymalnych stężeń tych metali notowanych w badanych przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska [Badania... 2006] osadach dennych jezior – wynoszących odpowiednio 349 , 55 , 160 i $0,585 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zawartość wszystkich analizowanych metali była większa niż wartości charakterystyczne dla tła geochemicznego. Szczególnie duże przekroczenia wartości tła stwierdzono w odniesieniu do rtęci i ołowiu. W osadach jeziora Hanki zawartość rtęci była mniej więcej 8,5 razy większa niż wartość tła, jeziro Silm natomiast charakteryzowało ponad 12-krotne przekroczenie zawartości ołowiu w stosunku do tła geochemicznego.

Przeprowadzona analiza statystyczna uzyskanych wyników badań wykazała, że zawartość cynku, miedzi, ołowiu i kadmu była istotnie dodatnio skorelowana z zawartością

węgla organicznego ($r_{Zn}=0,56$, $r_{Cu}=0,88$, $r_{Pb}=0,91$, $r_{Cd}=0,87$, przy $p<0,05$). Nie stwierdzono istotnej korelacji pomiędzy zawartością materii organicznej a notowanymi stężeniami niklu i rtęci.

Rtęć jest bardzo specyficznym pierwiastkiem, którego związki wykazują zróżnicowane właściwości fizyczne i chemiczne. Badania Wallschläger'a i współautorów [1998a i 1998b] wykazały, że spośród wszystkich składników osadów i gleb wiążących rtęć najważniejszą rolę odgrywa materia organiczna. Udział w wiązaniu Hg biorą zarówno rozpuszczalne w wodzie kwasy fulwowe, jak i wielkocząsteczkowe kwasy huminowe i huminy. Rola kwasów fulwowych w wiązaniu rtęci jest jednak znacznie mniejsza niż kwasów huminowych [Driscoll i Evans 2000; Henderson i in. 1998].

Kompleksy rtęci z kwasami huminowymi należą do bardzo trwałych połączeń [Schlüter i Gäth 1997; Wang i in. 1997], które wiążąc się z koloidami mineralnymi mogą przekształcać się w jeszcze trwalsze kompleksy rtęciowo-próchniczno-mineralne [Biester i in. 2002]. Należy jednak pamiętać, że procesy humifikacji w środowisku wodnym przebiegają odmiennie niż w środowisku glebowym i kwasy huminowe występujące w osadach powierzchniowych są jeszcze stosunkowo słabo uformowane. Specyficzne właściwości osadów badanych jezior mogą powodować brak zależności pomiędzy zawartością metali a zawartością rtęci.

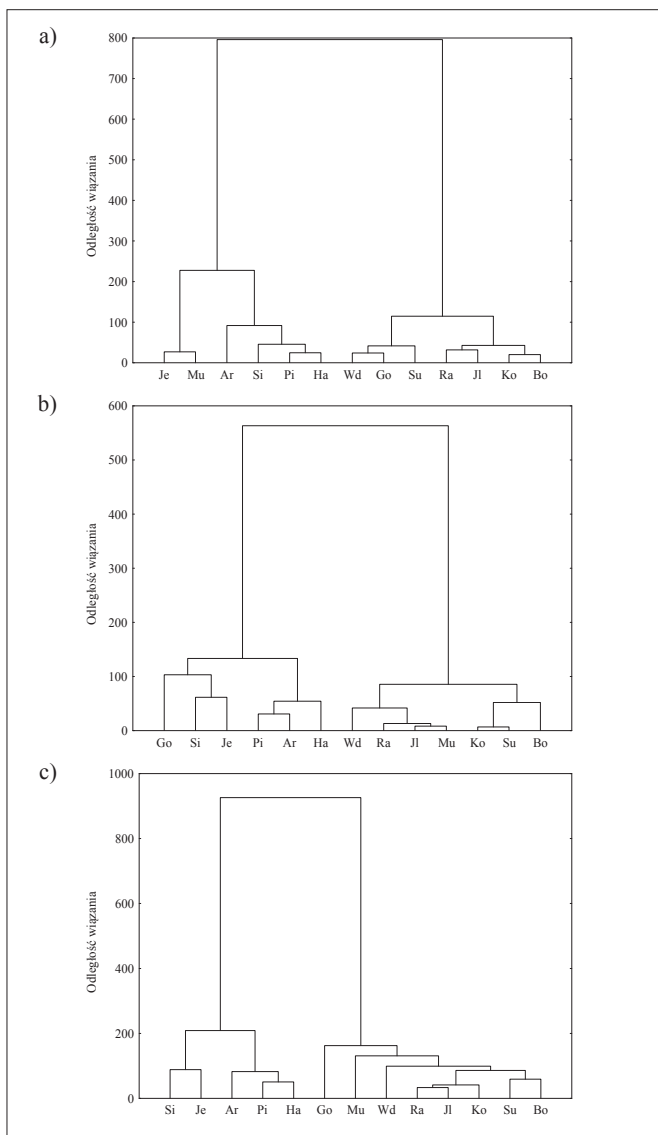
Analizę skupień przeprowadzono metodą Warda. Zastosowanie parametrów fizykochemicznych do analizy skupień pozwoliło na wydzielenie dwóch skupień:

- 1) w skupieniu pierwszym, obejmującym jeziora Jeziorak, Murwinek, Arkońskie, Silm, Piaseczno Małe i Hanki, znalazły się próbki o dużej zawartości TOC (rys. 1a),
- 2) w skupieniu drugim – znalazły się pozostałe próbki. Zastosowanie jako parametrów analizy zawartości metali pozwoliło na wydzielenie skupień o składzie zbliżonym do otrzymanego przy zastosowaniu do analizy parametrów fizykochemicznych (rys. 1b).

Położenie w skupieniach zmieniły jedynie próbki pochodzące z jezior Gołui i Murwinek. Wprowadzenie do analizy wszystkich analizowanych parametrów spowodowało wydzielenie skupień położonych w największej odległości od siebie (rys. 1c).

Jeziora Silm, Jeziorak, Arkońskie, Piaseczno Małe i Hanki tworzą skupienie obejmujące próbki, które charakteryzuje duża zawartość węgla organicznego i metali ciężkich.

Oddzielne, drugie skupienie tworzą próbki, które charakteryzuje większa zawartość węgla nieorganicznego i mniejsze stężenie metali.



Objaśnienia:

- | | | |
|----------------|---------------------|--------------|
| Bo – Bobrów | Pi – Piaseczno Małe | Jl – Jelenie |
| Ha – Hanki | Je – Jeziorak | Wd – Wdzydze |
| Su – Sumiłe | Si – Siłm | Ra – Radolne |
| Mu – Murwinek | Ko – Kolmowo | |
| Ar – Arkońskie | Go – Gołuń | |

Rys. 1. Wyniki analizy skupień dla jezior: a – właściwości fizykochemiczne, b – zawartość metali, c – wszystkie analizowane parametry (metoda Warda)

Fig. 1. Cluster analysis for lakes: a – physico-chemical properties, b – metal content, c – all analysed parameters (Ward method)

4. PODSUMOWANIE

Osady dennie odgrywają istotną rolę w funkcjonowaniu ekosystemów wodnych i krążeniu pierwiastków w środowisku wód powierzchniowych. Zawraca także uwagę fakt, że pomimo antropopresji, szczególnie nasilonej w jeziorach Jeziorak i Wdzydze, osady badanych jezior są stosunkowo słabo zanieczyszczone metalami ciężkimi.

Porównywanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi utrudnia stosowanie w badaniach bardzo różnych metod analitycznych. Zastosowana w badaniach metoda całkowitej digestji jest bardzo drastyczna i trudno się spodziewać, by w naturze mogły zaistnieć warunki, które umożliwiłyby uwolnienie takich stężeń metali, jakie były rejestrowane. Metoda ta jednak została zastosowana z powodu silnego zróżnicowania materiału wyjściowego. Pomimo wad zastosowanej metody badań większość analizowanych próbek jednak można było zaliczyć do pierwszej klasy czystości. Otrzymane wyniki sugerują, że w osadach dennych, podobnie jak w glebach, większość metali ciężkich występuje w połączeniu z materią organiczną. W porównaniu z glebami organiczne osady jeziorne charakteryzuje znacznie większa zawartość materii organicznej, toteż stężenia metali mogą być znacznie większe. Z drugiej zaś strony osady bardzo często zawierają węglany w dużych stężeniach, co także utrudnia interpretację wyników ze względu na efekt „rozcieńczenia”.

PIŚMIENNICTWO

- BARŠYTĖ LOVEJOY D. 1999. Heavy metal concentrations in water, sediments and mollusc tissues. *Acta Zoologica Lituanica. Hydrobiologia* 9(2): 12–20.
- BELZILE N., CHEN Y., GUNN J. M., DIXIT S.S. 2004. Sediment trace metal profiles in lakes of Killarney Park, Canada: from regional to continental influence. *Environmental Pollution* 130: 239–248.
- BIESTER H., MÜLLER G., SCHÖLER H. F. 2002. Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emission from chlor-alkali plants. *Science of the Total Environment*. 284: 191–203.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G. 1998. Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. *Przegląd Geologiczny* 46(1): 49–54.
- CIEŚLEWICZ J. 2005. Comparison of chemical composition of sediments in lakes in catchments forested with beech and pine. *Latvijas Universitātes Raksti* 692: 7–18.
- CROCK J.G., SEVERSON R. 1987. Four reference soil and rock samples for measuring element availability in the western energy regions. *Geochemical Survey Circular* 841.
- DRISCOLL N.J., EVANS R.D. 2000. Analysis of methyl mercury binding to freshwater humic acids by gel permeation chromatography/hybride generation ICP-MS. *Environmental Science and Technology* 34: 4039–4043.

- EVENSET A., CHRISTENSEN G. N., CARROLL J., ZABORSKA A., BERGER U., HERZKE D., GREGOR D. 2007. Historical trends in persistent organic pollutants and metals recorded in sediment from Lake Ellasjøen, Bjørnøya, Norwegian Arctic. *Environmental Pollution* 146: 196–205.
- GÄLTMAN V., RYDBERG J., DE-LUNA S.S., BINDLER R., RENBERG I. 2008. Carbon and nitrogen loss rates during aging of lake sediment: changes over 27 years studied in varved lake sediment. *Limnology and Oceanography* 53(3): 076–1082.
- Badania geochemiczne osadów wodnych rzek i jezior.** 2006. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (www.gios.gov.pl/gemos/index.pl).
- GONET S.S., CIEŚLEWICZ J. 1997. Metale ciężkie w osadach dennych wybranych jezior województwa piłskiego. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* 448a: 125–129.
- HENDERSON P.J., MCMARTIN I., HALL G.E., PERCIVAL J.B., WALKER D.A. 1998. The chemical and physical characteristics of heavy metals in humus and till in the vicinity of the base metal smelter at Flin Flon, Manitoba, Canada. *Environmental Geology* 34: 39–58.
- JAŃCZAK J. (red.) 1996. Atlas jezior Polski. Wydawnictwo Naukowe Bogucki, Poznań, tom I.
- JAŃCZAK J. (red.) 1997. Atlas jezior Polski. Wydawnictwo Naukowe Bogucki, Poznań, tom II.
- KLAVINŠ M., BRIEDE A., KLAVINA I., RODINOM V. 1995. Metals in sediments of lakes in Latvia. *Environment International* 21(4): 451–458.
- MÄKINEN J. 2007. Seasonal variation in lake sediment geochemistry in an active mine area (Pyhäsalmi, Finland). *IMWA Symposium 27th – 31st May 2007: Water in Mining Environments*. R. Cidu & F. Frau (Eds.). Cagliari, Italy.
- MEYERS P.A., LALLIER-VERGÈS E. 1999. Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates. *Journal of Paleolimnology* 21: 345–372.
- ÖZMEN H., KÜLAHCI F., ÇUKUROVALI A., DOĞRU M. 2004. Concentrations of heavy metal and radioactivity in surface water and sediment of Hazar Lake (Elazığ, Turkey). *Chemosphere* 55: 401–408.
- Monitoring geochemiczny osadów wodnych rzek i jezior.** 2005. Raport WIOŚ, Gdańsk (www.gdansk.wios.gov.pl/~web/test/raporty/rpt/rpt2005x.html).
- RIPPEY B., ROSE N., YANG H., HARRAD S., ROBSON M., TRAVERS S. 2008. An assessment of toxicity in profundal lake sediment due to deposition of heavy metals and persistent organic pollutants from the atmosphere. *Environment International* 34: 345–356.
- SCHLÜTER K., GÄTH S. 1997. Modelling leaching of inorganic Hg(II) in a Scandinavian iron-humus podzol – validation and long-term leaching under various deposition rates. *Water, Air, and Soil Pollution* 96: 301–320.
- SELIG U., LEIPE T. 2008. Stratigraphy of nutrients and metals in sediment profiles of two dimictic lakes in North-Eastern Germany. *Environmental Geology* 55:1099–1107.
- SZAFRAN K. 2003. Metale ciężkie w osadach dennych trzech płytkich jezior łączyńskowłodawskich. *Acta Agrophysica* 1(2): 329–337.

- TYLMANN W., GOŁĘBIEWSKI R., WOŻNIAK P.P., CZARNECKA K. 2007. Heavy metals in sediments as evidence for recent pollution and quasi-estuarine processes: an example from Lake Druzno, Poland. *Environmental Geology* 53: 35–46.
- WALLSCHLÄGER D., DESAI M.V.M., SPENGLER M., WILKEN R. 1998a, Mercury speciation in floodplain soil and sediments along a contaminated river transect. *Journal of Environmental Quality* 27: 1034–1044.
- WALLSCHLÄGER D., DESAI M. V. M., SPENGLER M., WINDMÖLLER C.C., WILKEN R. 1998b. How humic substances dominate mercury geochemistry in contaminated floodplain soils and sediments. *Journal of Environmental Quality* 27: 1044–1054.
- WANG D.Y., QING C.L., GUO T.Y., GOU Y.T. 1997. Effects of humic acid on transport and transformation of mercury in soil-plant system. *Water, Air, and Soil Pollution* 95: 35–43.
- WARD J.H. 1963. Hierarchical grouping to optimize an objective function.. *Journal of the American Statistical Association* 58: 236–244.
- WILDI W., DOMINIK J., LOIZEAU J.-L., THOMAS R.L., FAVARGER P.-Y., HALLER L., PERROUD A., PEYTREMANN CH. 2004. River, reservoir and lake sediment contamination by heavy metals downstream from urban areas of Switzerland. *Lakes & Reservoirs: Research and Management* 9: 75–87.
- ZAUKE G.P., BOEHLKE J., ŻYTKOWICZ R., NAPIÓRKOWSKI P., GIZIŃSKI A. 1998. Trace metals in trypton, zooplankton, zoobentos, reeds and sediments of selected lasek in north-central Poland. *International Review of Hydrobiology*. 83: 501–526.