

JUSTYNA CHUDECKA*, TOMASZ TOMASZEWICZ

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W OSADACH ANTROPOGENICZNYCH Z OBSZARU STAREGO MIASTA SZCZECINA

Streszczenie

W pracy scharakteryzowano osady antropogeniczne z obszaru Starego Miasta Szczecina (Placu Orła Białego), których warstwa osiąga grubość ok. 4 m, a materiały w niej zawarte wzbogacone są w materię organiczną, w tym próchnicę. Osady te zawierają ogromną ilość zanieczyszczeń mechanicznych, wśród których dominują odpady gruzu budowlanego tworzące, w zasięgu warstwy antropogenicznej, 3-metrową ciągłą warstwę typowo gruzową. Gruz budowlany wzbogacił grunty w węglan wapnia i spowodował ich alkalizację, nawet do poziomu $pH_{KCl}=8,7$. Spowodował także bardzo wyraźny wzrost zawartości ołowiu i cynku, wyraźny - miedzi i w niewielkim stopniu wzbogacił osady w kadm. Nie potwierdzono wpływu domieszek na zawartość niklu. Maksymalne zawartości Zn, Cu, Pb i Cd wynosiły odpowiednio: 685, 146, 716 i 1,7 $mg \cdot kg^{-1}$ i były to ilości przekraczające dopuszczalny poziom dla I grupy gruntów: siedmiokrotnie w odniesieniu do ołowiu i dwukrotnie w przypadku cynku według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 roku [Dz.U. 2016 nr 0 poz. 1395].

Słowa kluczowe: grunty miejskie, osady antropogeniczne, zanieczyszczenia mechaniczne, uziarnienie, pH, materia organiczna, metale ciężkie

WSTĘP

Funkcjonowanie i rozwój miast powoduje negatywne przekształcenia elementów siedliska miejskiego (powietrza, wód i gleb), co w konsekwencji pogarsza warunki bytowania organizmów żywych, w tym ludzi. Szczególnie wysokiego

* Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Katedra Gleboznawstwa, Łąkarstwa i Chemii Środowiska

stopnia negatywnych przekształceń można spodziewać się na tych gruntach, które stanowią siedlisko najstarszych historycznie części miast. Od początku osadnictwa miejskiego były one zanieczyszczane materiałami antropogenicznymi, głównie odpadami komunalnymi, fekaliami oraz materiałami budowlanymi. Te ostatnie, nakładane przez wieki, tworzą obecnie ciągłe warstwy gruzowo-kulturowe, będące świadectwem długiej i niejednokrotnie burzliwej historii miast: pożarów, najazdów, wojen i bombardowań. W toku rozwoju każdego z ośrodków miejskich, skutki antropopresji wywieranej na ich najstarszy obszar kumulowały się w czasie i jednocześnie przybierały coraz intensywniejszy charakter z powodu technicznego rozwoju cywilizacji.

Celem tego opracowania jest charakterystyka osadów antropogenicznych zalegających w najstarszym historycznie obszarze miasta Szczecina, przy Placu Orła Białego, przede wszystkim w aspekcie ogólnej zawartości w nich Zn, Cu, Pb, Ni i Cd, a poza tym ich morfologii, uziarnienia i podstawowych właściwości chemicznych.

METODYKA BADAŃ

W ramach realizacji pracy wykonano odwiert w centrum Starego Miasta Szczecina, na trawniku przy Placu Orła Białego. Stare Miasto to obszar najstarszego osadnictwa w Szczecinie (grodu i podgrodzia), datowanego na drugą połowę VIII wieku. Po nadaniu Szczecinowi praw miejskich w 1243 roku, obszar ten zaczęto integrować przez budowę murów obronnych. Ta część miasta nie została powiększona, mimo ciągle rosnącej liczby ludności, aż do roku 1873, kiedy zburzono mury [Białecki 1992]. Obszar ten podlegał więc wzrastającej, kumulującej się presji antropogenicznej przez ponad tysiąclecie.

Wiercenie wykonano przez całą miąższość osadów antropogenicznych (3,8 m) aż do poziomu zalegania materiału naturalnego, tj. niezmiennego presją ludzką (tab. 1).

Materiał zebrany w terenie wysuszono oraz rozdzielono na szkielet i części ziemiste. Szkielet podzielono na antropogeniczny i naturalny, następnie szacowano procent ich objętości w szkielecie całkowitym. W szkielecie antropogenicznym analizowano charakter i ilość poszczególnych zanieczyszczeń mechanicznych (tab. 1).

W częściach ziemistych oznaczono skład granulometryczny metodą areometryczną Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego. Nazewnictwo grup granulometrycznych ustalono według PTG [1989] i PTG [2008]. Zastosowanie starszej klasyfikacji uziarnienia [PTG 1989] podyktowane było chęcią użycia do oceny zawartości metali ciężkich wytycznych Kabaty-Pendias i in. [1995], według których glebę należy zakwalifikować do odpowiedniej grupy gleb mineralnych ze

względu na ilość części spławialnych (<0,02 mm), której to frakcji nie wydziela się w aktualnie obowiązującej klasyfikacji uziarnienia PTG [2008].

W częściach ziemistych materiałów oznaczono:

- pH w 1 mol KCl · dm⁻³ metodą potencjometryczną;
- zawartość węglanu wapnia metodą Scheiblera;
- zawartość węgla organicznego (C_{org.}) metodą Tiurina, na podstawie której obliczono zawartość próchnicy, stosując przelicznik C_{org.} · 1,724;
- straty materiału na żarzeniu w temperaturze 550°C, które przyjęto za zawartość materii organicznej;
- ogólną zawartość metali ciężkich: Zn, Cu, Pb, Ni i Cd, metodą emisyjnej spektrometrii plazmowej (ICP EAS) z użyciem spektrofotometru sekwencyjnego JY 24, po wcześniejszej mineralizacji jednogramowej naważki w mieszaninie (1:1) stężonych kwasów azotowego i nadchlorowego.

Współczynniki korelacji dwuczynnikowej Pearsona obliczono z użyciem programu Excel.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Osady antropogeniczne, pobrane z głębokości 0-3,8 m p.p.t. z obszaru trawnika przy Placu Orła Białego w Szczecinie, zawierały znaczną ilość zanieczyszczeń mechanicznych (tab. 1). Z wyjątkiem wierzchniej warstwy (0-0,4 m), ponad połowę objętości wagowej tych materiałów stanowił szkielec. Jego średnia zawartość w osadach antropogenicznych wynosiła 58%, a maksymalna 74,5%. Poza wierzchnią warstwą (0-0,4 m), w szkielecie bardzo wyraźnie dominowały domieszki gruzowe (głównie cegła i zaprawa), stanowiąc aż 90-100% jego objętości w warstwie 0,8-3,8 m. Z tego powodu tę 3-metrową warstwę osadów należy uznać za ciągłą warstwę typowo gruzową. Meuser [1996] podał, że w ok. 70% wszystkich warstw i poziomów gleb miasta Essen (Niemcy) obecne były materiały technogenne, w których składzie dominował gruz budowlany. Ponad 60% poziomów i warstw gleb Zielonej Góry, badanych przez Greinerta [2003], również wykazało obecność domieszek gruzowych.

Części ziemiste badanych osadów antropogenicznych prawdopodobnie w większości składały się ze zwietrzliny gruzu budowlanego. Charakteryzowały się one uziarnieniem piasków gliniastych, podczas gdy materiał naturalny, zalegający poniżej antropogenicznego, był utworem zwięźlejszym o składzie gliny lekkiej (tab. 1, wg PTG 2008).

Odczyn wszystkich badanych materiałów był zasadowy, chociaż wyższe wartości pH_{KCl} (8,1-8,7) osiągały osady antropogeniczne z ciągłej warstwy gruzowej (0,8-3,8 m) (tab. 2). Wskazuje to na odpady budowlane jako przyczynę alkalizacji gruntów miejskich, na co zwrócili uwagę również Dusza-Dobek [2012] oraz Sady i Lis-Krzyściń [2005]. Kształtowanie się wysokich wartości pH w glebach

Hong Kongu, wskazujących na odczyn wybitnie zasadowy, potwierdził Jim [1998]. Według autora jest to rezultat oddziaływania węglanu wapnia uwolnionego z gruzu budowlanego obecnego w tych glebach. Również Wilcke i in. [1998] oraz Buckstrup i Bassuk [2003] twierdzą, że dominujący wpływ na kształtowanie się zasadowego odczynu gleb miejskich ma bufor węglanowy, pochodzący z domieszanych do gleb odpadów budowlanych. Potwierdził to dodatni wysoce istotny współczynnik korelacji ($r=0,82^{**}$) między zawartością szkieletu a ilością węglanu wapnia oraz istotna dodatnia zależność ($r=0,77^*$) między ilością węglanu wapnia a poziomem pH_{KCl} w badanych materiałach antropogenicznych (tab. 4).

Oprócz powszechnie występujących w dużej ilości domieszek gruzowych, cechą osadów antropogenicznych jest również obecność w nich materii organicznej, w tym próchnicy (tab. 2). Każda z wyodrębnionych warstw osadów antropogenicznych stanowiła niegdyś powierzchnię terenu, była siedliskiem wzrostu i rozwoju roślin oraz miejscem utylizacji odpadów bytowych o charakterze organicznym, stąd obecność wyżej wymienionych składników, nawet na znacznych głębokościach poniżej aktualnego poziomu terenu. Największą zawartością materii organicznej i próchnicy charakteryzowała się wierzchnia warstwa (0-0,4 m) na skutek aktualnie wykonywanych zabiegów użyźniających prowadzonych na tym terenie (trawnik). Ilość składników organicznych, odwrotnie niż węglanu wapnia, wykazała spadek w warstwie silnie wzbogaconej w gruz (tab. 1 i 2).

Osady antropogeniczne nie wykazały zanieczyszczenia niklem nawet w warstwie silnie zanieczyszczonej odpadami (tab. 3). Według kryteriów Kabaty-Pendias i in. [1995] zawierały one naturalną ilość tego metalu (stopień 0), nieprzekraczającą poziomu dopuszczalnego w świetle polskich przepisów prawnych [Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 roku w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi. Dz.U. 2016 nr 0 poz. 1395]. Pozostałe metale ciężkie (Zn, Cu, Pb, Cd) występowały w ilościach przewyższających naturalne (stopnie zanieczyszczenia I-IV wg Kabaty-Pendias i in. 1995), jednak wyraźnie wyższe i zarazem maksymalne ich zawartości dotyczyły ciągłej warstwy gruzowej (0,8-3,8 m). Zawartość kadmu była podwyższona (I°), a w warstwie gruzowej wskazywała na słabe zanieczyszczenie (II°). Ilość tego metalu w całej miąższości osadów antropogenicznych nie przekroczyła dopuszczalnej polskim prawem. Ołów i cynk wystąpiły w ilościach określanych jako słabe zanieczyszczenie (II°), a warstwę typowo gruzową zanieczyściły w stopniu średnim (III°). Zawartość ołowiu każdorazowo przekroczyła poziom dopuszczalny według przepisów prawnych, podczas gdy cynk w stopniu ponad dopuszczalnym zanieczyścił tylko osady typowo gruzowe. Miedź wystąpiła w ilościach podwyższonych (I stopień) w wierzchnich osadach (0-0,8 m), a w warstwie typowo gruzowej jej ilości były wyższe, wskazujące na słabe (II°), średnie (III°) i silne (IV°) zanieczyszczenie, jednak zawartość tego metalu nie przekroczyła poziomu dopuszczalnego polskim prawem (tab. 3).

Należy wobec tego podsumować, że za zwiększoną zawartość metali ciężkich w gruncie odpowiadają zanieczyszczenia mechaniczne, w tym przypadku przede wszystkim gruzowe. W sposób bardzo wyraźny spowodowały one zwiększenie zawartości ołowiu i cynku, wyraźny - miedzi, a najmniej wyraźny - kadmu. Prawidłowości te potwierdzają istotne dodatnie zależności kształtujące się między zawartością szkieletu w osadach a jego zasobnością w Zn, Pb i Cd (tab. 4). Stwierdzono również dodatnie wysoce istotne, bądź istotne korelacje między zawartościami metali ciężkich, co potwierdza ich współwystępowanie w zanieczyszczeniach mechanicznych. Kalbe i Smettan [1995], Smettan i Ehrig [1995], Hiller [1996] oraz Greinert [2011] potwierdzają, że gruz budowlany, najczęściej spotykana domieszka w glebach miejskich, może zawierać znaczne ilości Pb, Zn, Cu i Cd.

Metale ciężkie znajdują się głównie w farbach i ich komponentach, którymi pokryte są materiały budowlane zakopane w gruncie. Hiller [1996] podał, że przy produkcji dachówek stosowano pigmenty pochodzące z oczyszczalni ścieków przemysłowych, nasycone toksycznymi metalami ciężkimi. Również i elementy uzbrojenia gruntów budowlanych wykonywane były niegdyś ze stosunkowo nietrwałych materiałów żelaznych i metali kolorowych, które w wyniku korodowania uwalniały do gleb duże ilości metali ciężkich [Palm i Östlund 1996]. Ponadto w przeszłości, w związku z brakiem kanalizacji i szamb, metale ciężkie przedostawały się do gleby z mineralizacji miejskich odpadów komunalnych pochodzących z kuchni, fekalii, pracowni rzemieślniczych i obór [Pietsch i Kamieth 1991, Harrach i Wegener 1995].

Maksymalne zawartości metali ciężkich odnotowane w warstwie najsilniej zanieczyszczonej wynosiły: $685 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dla cynku, $146 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dla miedzi, $716 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dla ołowiu i $1,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dla kadmu (tab. 3). Były to ilości przekraczające prawnie dopuszczalne poziomy dla I grupy gruntów w warstwie poniżej 0,25 m p.p.t.: siedmiokrotnie dla ołowiu i dwukrotnie dla cynku. Kalbe i Smettan [1995] podali, że warstwy gleb gruzowych z Berlina charakteryzowały się bardzo wysokimi zawartościami cynku, miedzi i ołowiu, dochodzącymi odpowiednio do: 1200 , 190 i $1020 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Osady gruzowe, zalegające w obszarze tego miasta na głębokości 2 m i poniżej, również zawierały bardzo wysoką zawartość cynku (ponad $1200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) i ołowiu (ponad $600 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) [Smettan i Ehrig 1995]. Autorzy twierdzą, że obecność gruzu powoduje także wzbogacenie materiałów w miedź, nikiel, chrom i arsen, jednak nie na taką skalę, jak w przypadku cynku i ołowiu. Hiller [1996] podał, że gleba miejska z Essen, zasobna w gruz budowlany, także zawierała znaczną ilość Zn ($300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) i Pb ($185 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) oraz podwyższoną Cu (ok. $55 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) i Cd ($0,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Dusza-Dobek [2012] podkreśla, że wykorzystane do budowy alejek parków Warszawy materiały z odgruzowania są powodem punktowego wzrostu zawartości metali ciężkich w glebach.

Na uwagę zasługuje fakt wystąpienia w materiale naturalnym podwyższonej zawartości kadmu (I stopień, tab. 3). Może to być z jednej strony wynik znacznej,

naturalnej zasobności tego osadu w wymieniony metal, choć nie można też wykluczyć możliwości jego zanieczyszczenia z osadów antropogenicznych. Na możliwość przemieszczania się metali, nawet w warunkach odczynu obojętnego i zasadowego, zwrócili uwagę Czarnowska i Kozanecka [2001] oraz Greinert [2003] twierdząc, że jest to możliwe przy bardzo wysokich stężeniach metali, przekraczających zdolność sorpcyjną gleby. Taka sytuacja była możliwa w przypadku badanych osadów, choćby z tego względu, że maksymalne zawartości metali wystąpiły w materiałach najuboższych w materię organiczną, w tym w próchnicę (tab. 2 i 3). Fakt ten potwierdzają nieistotne wprawdzie, ale ujemne współczynniki korelacji między zawartością metali a ilością humusu (tab. 4). Kabata-Pendias i Pendias [1999] twierdzą, że w naturalnych warunkach glebowych kadm nie wykazuje dużej mobilności, natomiast pod wpływem wprowadzenia do gleb odpadów komunalnych, jak również związków tego metalu, ulega on wyraźnemu uruchomieniu. Wysoka rozpuszczalność kadmu dotyczy także gleb zasadowych, gdzie sorpcja tego metalu spada, przypuszczalnie na skutek wypierania go z kompleksu sorpcyjnego przez kationy metali alkalicznych, głównie Ca^{2+} i Mg^{2+} . Z tego też powodu metody stosowane w celu ograniczenia toksyczności metali śladowych w glebach okazują się mało skuteczne w przypadku kadmu. Według Greinerta [2003], za dużą mobilnością tego metalu przemawia fakt wysokiej jego koncentracji w osadach ściekowych z oczyszczalni miejskich oraz znaczna zawartość kadmu w kompostach wytwarzanych z miejskich odpadów zielonych. Wysoce istotna, dodatnia zależność między zawartością kadmu a CaCO_3 (tab. 4) może sugerować przemieszczanie się tego metalu z formami węglanowymi. Na taką możliwość zwracają uwagę Kabata-Pendias i Pendias [1999].

WNIOSKI

- Warstwa osadów antropogenicznych z obszaru Starego Miasta Szczecina osiąga grubość ok. 4 m. Materiały w niej zawarte wzbogacone są w materię organiczną, w tym w próchnicę.
- Osady te zawierają znaczną ilość zanieczyszczeń mechanicznych, wśród których dominuje gruz budowlany, tworzący w zasięgu warstwy antropogenicznej 3-metrową ciągłą warstwę gruzową.
- Osady charakteryzują się odczynem zasadowym ($\text{pH}_{\text{KCl}}=7,4-8,7$), co może wynikać z obecności w gruzie budowlanym znacznych ilości węglanu wapnia.
- Domieszki gruzowe spowodowały bardzo wyraźny wzrost zawartości ołowiu i cynku w osadach, wyraźny - miedzi i w niewielkim stopniu wzbogaciły je w kadm. Nie potwierdzono wpływu domieszek antropogenicznych na zawartość niklu.

LITERATURA

1. BIAŁECKI T.: 1992. Historia Szczecina - zarys dziejów miasta od czasów najdawniejszych do 1980 roku. Ossolineum, Wrocław.
2. BUCKSTRUP M., BASSUK N. L.: 2003. Recommended urban trees: a Cornell Campus Walk. Urban Hort. Inst., Ithaca, New York.
3. CHUDECKA J.: 2009. Charakterystyka substratu glebowego w warstwie antropogenicznej najstarszej części Szczecina. Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie.
4. CZARNOWSKA K., KOZANECKA T.: 2001. Rozpuszczalne formy metali ciężkich w glebach antropogenicznych z terenu Warszawy. Rocz. Glebozn. 52(3/4), 45-51.
5. DUSZA-DOBEK A.: 2012. Badania geochemiczne gleb w wybranych parkach Warszawy. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 450, 35-46.
6. GREINERT A.: 2003. Studia nad glebami obszaru zurbanizowanego Zieleniej Góry. Oficyna Wydawnicza Uniw. Zielonogór., Zielona Góra.
7. GREINERT A.: 2011. Ekosystemy terenów zabudowanych. [W:] Rośliny do zadań specjalnych. (Red. nauk. E. Drozdek). ISBN: 978-83-60792-17-9, Wydaw. Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej w Sulechowie, 283-302.
8. HARRACH T., WEGENER H. R.: 1995. Bodenökologie [in: Natur- und Umweltschutz - Ökologische Grundlagen, Methoden, Umsetzung]. Gustav-Fischer-Verlag, Jena Stuttgart, 100-133.
9. HILLER D. A.: 1996. Schadstoffeinträge in urbane Böden. [in: Urbaner Bodenschutz]. Springer, 45-58.
10. JIM C. Y.: 1998. Urban soil characteristics and limitations for landscape planting in Hong Kong. Landscape and Urban Planning 40(4), 235-249.
11. KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H.: 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. 2 zmienione, PWN Warszawa, 398 ss.
12. KABATA-PENDIAS A., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK T., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., FILIPIAK K., KRAKOWIAK A., PIETRUCH C.: 1995. Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, 34 ss.
13. KALBE U., SMETTAN U.: 1995. Beziehungen zwischen Schwermetallgehalten und -verfügbarkeiten in Berliner Trümmerschuttböden. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 76, 305-308.
14. MEUSER H.: 1996. Schadstoffpotential technogener Substrate in Boden urban-industrieller Verdichtungsräume. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 159, 621-628.
15. PALM V., ÖSTLUND C.: 1996. Lead and zinc flows from technosphere to biosphere in a city region. Sci. Total Environ. 192, 95-109.

16. PIETSCH J., KAMIETH H.: 1991. Stadtböden. Eberhard-Blottner-Verlag.
17. PTG.: 1989. Systematyka gleb Polski. Roczn. Glebozn. 40(3/4), 150 ss.
18. PTG.: 2008. Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych. Dokument elektroniczny.
http://www.ptg.sggw.pl/images/Uziarnienie_PTG_2008.pdf.pdf
19. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 roku w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi. Dz.U. 2016 nr 0 poz. 1395.
20. SADY W., LIS-KRZYŚCIN A.: 2005. Gleba w terenach miejskich jako miejsce rozwoju roślin. [W:] Pielęgnacja i ochrona zieleni miejskiej. (Red. Wiech K., Śliwa P.). Oficyna Wydawnicza „TEXT”, Kraków, 37-40.
21. SMETTAN U., EHRIG C.: 1995. Transfer von Schwermetallen und PAK von urbanen Schuttböden in anstehende Sedimente? Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 76, 453-456.
22. WILCKE W., MÜLLER S., KANCHANAKOOL N., ZECH W.: 1998. Urban soil contamination in Bangkok: heavy metal and aluminium partitioning in topsoils. Geoderma 86(3/4), 211-228.

Tab. 1. Uziarnienie i morfologia szkieletu antropogenicznego w materiałach z odwiertu wykonanego na Placu Orła Białego w Szczecinie

Tab. 1. Texture and morphology of anthropogenic skeleton in materials from the drilling made on Square of Orła Białego in Szczecin

Miąższość Thickness [m]	Procentowy udział szkieletu/masy ziemistej/części spławialnych wg PTG [1989] Percentage participation of skeleton/earth mass/clay fraction acc. PTG [1989]	Udział szkieletu antropogenicznego w objętości szkieletu całkowitego [%], rodzaje domieszek antropogenicznych Participation of anthropogenic skeleton in capacity of total skeleton [%], kinds of anthropogenic deposits	Uziarnienie wg PTG [2008] Texture acc. PTG [2008]
0-0,4	26,4/73,6/13	20%, przeważają drobne fragmenty odpadów budowlanych (cegły i zaprawy), także bardzo drobne odłamki szkła i ceramiki budowlanej/20%, first of all fine fragments of building rubble (brick and mortar), also very fine fragments of glass and building ceramics	pg loamy sand
0,4-0,6	53,3/46,7/12	80-90%, przede wszystkim duże fragmenty gruzu budowlanego, także odłamki szkła, użytkowej i budowlanej ceramiki, asfaltu, papy, żużlu i plastiku/80-90%, first of all big fragments of building rubble, also fragments	pg loamy sand

		of glass, building and use ceramics, asphalt, roofing paper, slag and plastic materials	
0,6-0,8	53,6/46,6/11	50-60%, przede wszystkim duże fragmenty gruzu budowlanego, także fragmenty papy, żużlu, metali, szkła, użytkowej i budowlanej ceramiki/50-60%, first of all big fragments of building rubble, also roofing paper, slag, metals, glass, use and building ceramics	pg loamy sand
0,8-1,4	55,1/44,9/19	100%, wyraźna dominacja dużych fragmentów gruzu budowlanego, ponadto odłamki szkła i metali /100%, clear domination of big fragments of building rubble, above glass and metals	pg loamy sand
1,4-2,0	69,4/30,6/18	100%, tylko duże fragmenty gruzu budowlanego/ 100%, only big fragments of building rubble	pg loamy sand
2,0-2,6	74,5/25,5/14	100%, bardzo wyraźna dominacja bardzo dużych fragmentów gruzu budowlanego ze śladami nadpaleń, także węgiel drzewny i żużel/100%, very clear domination of very big fragments of building rubble with traces of burning, also wood coal and slag	pg loamy sand
2,6-3,1	70,4/29,6/13	100%, bardzo wyraźna dominacja bardzo dużych fragmentów gruzu budowlanego ze śladami nadpaleń, także węgiel drzewny, żużel, szkło i ceramika budowlana/100%, very clear domination of very big fragments of building rubble with traces of burning, also wood coal, slag, glass and building ceramics	pg loamy sand
3,1-3,5	71,7/28,3/14	więcej niż 90%, bardzo wyraźna dominacja bardzo dużych fragmentów gruzu budowlanego ze śladami nadpaleń, także węgiel drzewny, żużel, szkło i ceramika budowlana/ more than 90%, very clear domination of very big fragments of building rubble with traces of burning, also wood coal, slag, glass and building ceramics	pg loamy sand
3,5-3,8	51,0/49,0/11	więcej niż 90%, dominacja silnie skruszonej zaprawy, drobne fragmenty cegieł ze śladami nadpaleń/more than 90%, domination of strong crushed	pg loamy sand

		mortar, fine fragments of bricks with traces of burning	
3,8-4,3	6,6/93,4/30	materiał naturalny - brak domieszek antropogenicznych/ natural material - lack of anthropogenic pollutants	gl sandy loam

Tab. 2. Chemiczne właściwości materiałów z odwiertu wykonanego na Placu Orła Białego w Szczecinie

Tab. 2. Chemical properties of materials from the drilling on Square of Orła Białego in Szczecin

Miąższość [m] Thickness [m]	Zawartość/Content of:			pH in KCl
	MO	próchnicy/humus	CaCO ₃	
	[g·kg ⁻¹]			
0-0,4	78,3	73,3	21	7,4
0,4-0,6	30,8	25,7	64	8,0
0,6-0,8	32,2	24,4	75	8,0
0,8-1,4	14,3	6,4	68	8,3
1,4-2,0	16,2	5,2	109	8,1
2,0-2,6	18,5	9,3	107	8,1
2,6-3,1	16,7	6,2	124	8,2
3,1-3,5	20,6	8,4	126	8,2
3,5-3,8	24,2	3,2	126	8,7
3,8-4,3 mn	0	0	88	8,2

Explanations: MO - materia organiczna/organic matter; mn - materiał naturalny/natural material

Tab. 3. Ogólna zawartość metali ciężkich w materiałach z odwiertu wykonanego na Placu Orła Białego w Szczecinie

Tab. 3. Total content of heavy metals in materials from the drilling on Square of Orła Białego in Szczecin

Miąższość [m] Thickness [m]	Ogólna zawartość metali ciężkich Total content of heavy metals [mg □ kg ⁻¹]					Stopnie zanieczyszczenia Pollution degrees**				
	Zn	Cu	Pb	Ni	Cd	Zn	Cu	Pb	Ni	Cd
0-0,4	185	31	110*	16	1,1	II	I	II	0	I
0,4-0,6	280	35	191*	13	1,2	II	I	II	0	I
0,6-0,8	202	33	157*	11	1,0	II	I	II	0	I
0,8-1,4	685*	146	596*	20	1,4	III	IV	III	0	I
1,4-2,0	489*	76	601*	15	1,7	III	II	III	0	II
2,0-2,6	643*	84	439*	13	1,6	III	III	III	0	II
2,6-3,1	586*	125	511*	12	1,6	III	IV	III	0	II
3,1-3,5	509*	60	716*	12	1,7	III	II	III	0	II
3,5-3,8	187	17	190*	11	1,5	II	0	II	0	I
3,8-4,3 mn	34	12	31	16	1,7	0	0	0	0	I

Explanations: mn - materiał naturalny/natural material; * - zawartość wyższa niż dopuszczalna

według prawa polskiego (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 roku w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi. Dz.U. 2016 nr 0 poz. 1395)/* - content more than permissible acc. polish legislation; ** - stopnie zanieczyszczenia według Kabaty-Pendias i in. (1995): 0 - zawartość naturalna, I - zawartość podwyższona, II - słabe zanieczyszczenie, III - średnie zanieczyszczenie, IV - silne zanieczyszczenie/** - pollution degrees acc. Kabata-Pendias at all (1995): 0 - natural content, I - heightened content, II - weak pollution, III - medium pollution, IV - strong pollution

Tab. 4. Współczynniki korelacji (r) pomiędzy ogólną zawartością metali ciężkich a zawartością szkieletu, frakcji ilastej, próchnicy i węgla wapnia w materiałach antropogenicznych (n=9)

Tab. 4. The correlation coefficients (r) among total content of heavy metals and content of skeleton, clay fraction, humus and calcium carbonate in anthropogenic materials (n=9)

Zmienna Variable	Szkielet Skeleton	Frakcja sypawiana/ Clay fraction	Próchnica Humus	CaCO ₃	Cu	Pb	Ni	Cd
Zn	0,71*	0,71*	-0,57	0,38	0,90**	0,85**	0,41	0,67*
Cu	0,47	0,71*	-0,44	0,19	-	0,71*	0,55	0,44
Pb	0,75*	0,71*	-0,62	0,55	-	-	0,27	0,81**
Ni	-0,28	0,81**	0,19	-0,52	-	-	-	-0,05
Cr	-0,50	0,50	0,68*	-0,77*	-	-	-	-0,29
Cd	0,77*	0,44	-0,70*	0,81**	-	-	-	-

Explanations: *- zależność istotna ($\alpha=0,05$)/*- significant dependence ($\alpha=0,05$); ** - zależność wysoce istotna ($\alpha=0,01$)/** - high significant dependence ($\alpha=0,01$)

CONTENT OF HEAVY METALS IN ANTHROPOGENIC SEDIMENTS FROM AREA OF OLD TOWN SZCZECIN

Summary

In this work the anthropogenic sediments from area of Old Town Szczecin (Square of Orła Białego) were characterized. It was found that layer of these sediments had thickness of approx. 4 m and materials contained therein were enriched in organic matter, including humus. These sediments contained a huge amount of mechanical deposits which were dominated by building rubble that formed of 3-meter continuous rubble layer within the anthropogenic layer. Building rubble enriched materials in calcium carbonate and caused their alkalisation even to level $pH_{KCl}=8.7$. These deposits caused also a very clear increase of lead and zinc contents, clear

increase of copper content and slightly enrichment of materials in cadmium. Not confirmed the effect of mechanical deposits on nickel content. The maximum content of Zn, Cu, Pb and Cd were respectively: 685, 146, 716 and 1.7 mg·kg⁻¹. These amounts were higher than acceptable level for I group of grounds: seven times in respect of lead, twice in case of zinc according Regulation of Minister of Environment from 1 September 2016 [Dz.U. 2016 nr 0 poz. 1395].

Key words: urban grounds, anthropogenic sediments, mechanical deposits, texture, pH, organic matter, heavy metals