

## Streszczenie

Ze względu na swoją wysoką toksyczność i dużą mobilność w środowisku, rtęć (Hg) uważana jest za jeden z najbardziej niebezpiecznych pierwiastków, powszechnie obecnych w środowisku (Kabata-Pendias i Pendias, 1999; UNEP, 2019). Już w niskich stężeniach, stanowi ona poważne zagrożenie dla organizmów żywych. Rtęć powoduje nieodwracalne uszkodzenia mózgu i układu nerwowego, jak również układu sercowo-naczyniowego. Zakłóca także istotne procesy biochemiczne, a dodatkowo wykazuje działanie hepatotoksyczne, embriotoksyczne i mutagenne (Ariza i Williams, 1999; Choi i in., 2017; Branco i in., 2021). Rtęć wykazuje zdolność do biokumulacji i biomagnifikacji, co oznacza, że organizmy znajdujące się na szczycie łańcucha pokarmowego, w tym drapieżne ryby, ptaki i ssaki, ale także ludzie, są szczególnie wrażliwe na jej szkodliwe działanie (Lavoie i in., 2013). Rtęć wpływa negatywnie także na organizmy zajmujące niższą pozycję troficzną, zaburzając ich fizjologię, pobieranie pokarmu, trawienie, rozmnażanie i rozwój (Weis, 2014). Jednym z największych źródeł zanieczyszczenia rtęcią w Europie i na świecie jest spalanie paliw, takich jak węgiel kamienny, węgiel brunatny, torf i drewno, zarówno w warunkach przemysłowych, jak i domowych (EEA, 2019; KOBIZE, 2019). Najbardziej narażone na zanieczyszczenie rtęcią są morza i oceany, do których pierwiastek ten wprowadzany jest głównie za pośrednictwem rzek oraz wraz z depozycją atmosferyczną (HELCOM, 2021). Morze Bałtyckie, jako akwen półzamknięty o ograniczonej wymianie wód z Morzem Północnym, gęsto zaludnionej i silnie przekształconej przez człowieka zlewni oraz dużym dopływem wody słodkiej, jest szczególnie podatne na dopływ i gromadzenie się zanieczyszczeń (Reusch i in., 2018; Reckermann i in., 2022). Do najważniejszych źródeł rtęci w rejonie Morza Bałtyckiego należą kopalnie węgla i rudy metali, przemysł stalowy i metalurgiczny, tartaki i zakłady papiernicze (HELCOM, 2021), ale także podwodne składowiska amunicji oraz wraki statków (Bełdowski i in., 2019; Zaborska i in., 2019; Jędruch i in., 2023). Rtęć trafia do Bałtyku głównie w formie zawieszanej, czyli związanej z cząstkami mineralnymi i organicznymi rozproszonymi w toni wodnej (Saniewska i in., 2014a, b). Głównym źródłem tych cząstek jest ląd, szczególnie rzeki, ale także erozja brzegu morskiego (Bełdowska i in., 2016), bezpośredni odpływ z terenów miejskich (Saniewska i in., 2014a) czy wraz z wodami podziemnymi (Szymczycha i in., 2013). W przypadku wody rzecznej, rtęć związana z materią zawieszoną stanowić może nawet 80% całkowitej puli tego pierwiastka (Saniewska i in., 2014b).

Rtęć nie ulega biodegradacji, a okres półtrwania jej związków w środowisku jest bardzo długi (Gworek i in., 2020). W połączeniu z powolną retencją wód Morza Bałtyckiego (Osvath i in., 2001) oznacza to, że raz wprowadzona do niego rtęć pozostaje w nim przez bardzo długi czas, przemieszczając się pomiędzy ożywionymi i nieożywionymi elementami ekosystemu. Pomimo że morskie osady dennie uważane są za magazyn rtęci, to jest on wyłącznie

tymczasowy (Tolonen i in., 1988; Zaferani i Biester, 2021). W przypadku Morza Bałtyckiego, szacuje się bowiem że ponad połowa rtęci może ulegać remobilizacji i trafiać ponownie do kolumny wody (Bełdowski i in., 2009). Remobilizacja rtęci z osadów kształtowana jest przez szereg procesów biotycznych i abiotycznych zachodzących w strefie przydennej, takich jak bioturbacja, resuspensja czy dyfuzja (Tolonen i in., 1988). Osady morskie odgrywają kluczową rolę, zarówno jako miejsce bytowania, jak i źródło pożywienia dla organizmów – mejo- i makrofauny bentosowej (Snelgrove, 1997; Jankowska i in., 2015). Z uwagi na zdolność do kumulacji zanieczyszczeń, w tym rtęci, osady denne są ważnym wtórnym źródłem tego pierwiastka w środowisku morskim, w tym morskiej sieci troficznej (Jędruch i in., 2019; Zaborska i in., 2019).

Dostępność biologiczna rtęci oraz jej zdolność do kumulacji w organizmach zależy od formy chemicznej, w jakiej występuje. Forma rtęci ma także kluczowe znaczenie w kontekście toksyczności pierwiastka (Coulibaly i in., 2016; Duan i in., 2020; Graca i in., 2022). Rtęć może przedostawać się do organizmu poprzez adsorpcję na jego powierzchni lub przenikać przez błony komórkowe w wyniku pasywnego lub aktywnego transportu (Pickhardt i Fisher, 2007; Harding i in., 2018). Związki organiczne rtęci, takie jak metylortęć (MeHg), łatwo przenikają przez błony biologiczne, a ich eliminacja z tkanek zajmuje dużo czasu. Wynika to z ich silnego powinowactwa do lipidów oraz zdolności tworzenia kompleksów z grupami sulfohydroxyowymi (Lawson i Mason, 1998; Lin i in., 2015; Mishra i in., 2017). Metylortęć i inne związki rtęcioorganiczne ulegają także efektywnej biomagnifikacji w organizmach stanowiących kolejne ogniwa łańcucha pokarmowego (Mason i in., 1996; Konieczka i in., 2020). Rtęć organiczna nie jest jednak jedyną formą tego pierwiastka mogącą ulegać kumulacji w tkankach organizmów (Jędruch i in., 2018; Graca i in., 2022; Korejwo i in., 2022). Forma chemiczna rtęci wpływa również na jej transport pomiędzy poszczególnymi komponentami ekosystemu. W przypadku elementów abiotycznych, takich jak materia zawieszona w toni wodnej czy osady denne, rtęć organiczna stanowi niewielki procent rtęci całkowitej (Siedlewicz i in., 2020; Graca i in., 2022; Saniewska i in., 2022). W sprzyjających warunkach środowiskowych, nieorganiczne formy rtęci mogą ulegać metylacji, czyli konwersji do najbardziej niebezpiecznych związków rtęcioorganicznych (Sunderland i in., 2004). Biorąc pod uwagę pulę rtęci nagromadzoną przez setki lat w osadach Morza Bałtyckiego (Leipe i in., 2013; Jędruch i in., 2023), rozpoznanie udziału potencjalnie biodostępnych form pierwiastka, jest kluczowe w ocenie zagrożenia zdrowia organizmów zamieszkujących dno i toń wodną, jak również korzystającego z zasobów morza człowieka. Istotą niniejszej rozprawy było wypełnienie luki poznawczej w badaniach nad mobilnością i biodostępnością rtęci ulegającej depozycji w osadach dennych, stanowiących ważne ogniwo biogeochemicznego obiegu tego pierwiastka w środowisku morskim. Stąd też sformułowano poniższe **cele badawcze**:

- i. Oszacowanie udziału erozji brzegu w dopływie labilnych i stabilnych form rtęci do środowiska morskiego, na przykładzie Zatoki Gdańskiej;
- ii. Określenie stężenia rtęci całkowitej oraz jej labilnych i stabilnych form w materii zawieszanej, w zależności od jej pochodzenia;
- iii. Ocena poziomej i pionowej zmienności stężenia labilnych i stabilnych form rtęci w osadach Morza Bałtyckiego;
- iv. Rozpoznanie czynników kształtujących biodostępność i mobilność rtęci w osadach Morza Bałtyckiego.

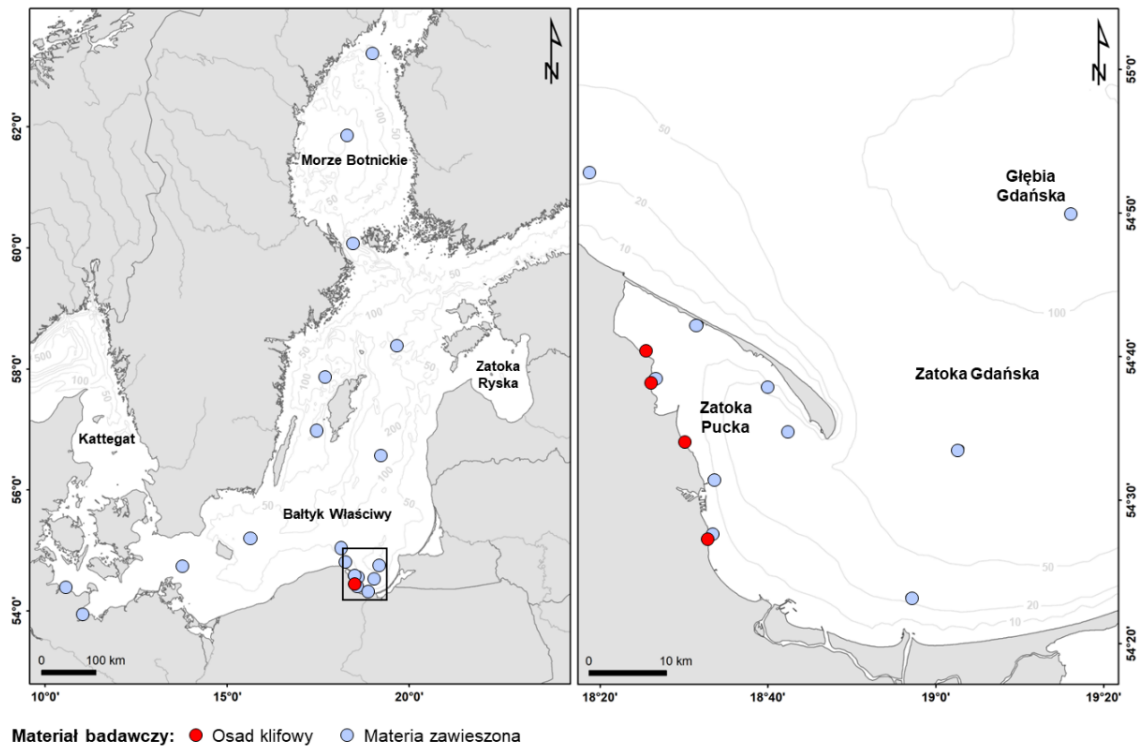
Ich realizacja pozwoliła na pełniejsze zrozumienie przemian geochemicznych rtęci zachodzących w osadach, jak również lepszą zdolność oceny potencjału remobilizacji rtęci oraz oszacowania związanego z nim ryzyka środowiskowego, w tym zagrożenia toksykologicznego.

Uwzględniając dotychczasowy stan wiedzy, sformułowano następujące **hipotezy**:

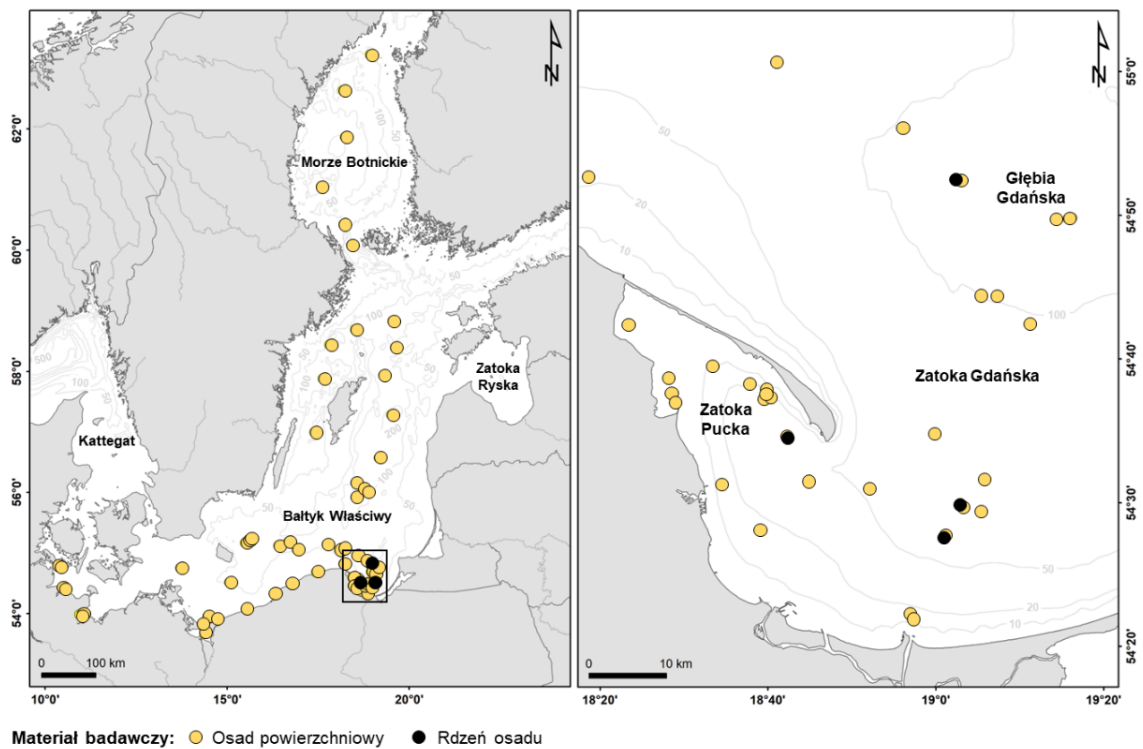
- i. Materiał osadowy erodowanego brzegu morskiego jest ważnym źródłem labilnej rtęci do środowiska morskiego, a dominującą formą rtęci w zawieszynie, bez względu na jej pochodzenie, jest rtęć w postaci halogenków;
- ii. Wprowadzenie restrykcji wykorzystania i uwalniania rtęci do środowiska, skutkowało obniżeniem stężenia pierwiastka w osadach powierzchniowych Morza Bałtyckiego, niemniej jednak, w dalszym ciągu, znajdują się w nim rejony o wysokim stężeniu rtęci, co stanowi potencjalne zagrożenie dla ekosystemu;
- iii. Znaczna część rtęci zgromadzonej w osadach Morza Bałtyckiego jest labilna i może ulegać ponownemu włączeniu do kolumny wody, jak również morskiej sieci troficznej. Biodostępność i mobilność rtęci w osadach związana jest, między innymi, ze stężeniem i rodzajem form chemicznych żelaza.

**Materiał badawczy** stanowiły **osady lądowe** z narażonych na erozję odcinków wybrzeża, pobrane w latach 2011-2013 ([publikacja 1](#)) oraz 2016-2017 ([publikacja 2](#)) ze ścian czterech aktywnych klifów ([Dubrawski i Zawadzka-Kahlau, 2006](#)) położonych na zachodnim brzegu Zatoki Gdańskiej (**Rys. 1**). W badaniach wykorzystano także **materię zawieszoną** w warstwie powierzchniowej toni wodnej oraz wodzie naddennej, pobraną z pokładu statku badawczego RV Oceania Instytutu Oceanologii Polskiej Akademii Nauk podczas rejsów, które odbyły się w latach 2011-2013 ([publikacja 1](#)) oraz 2016-2017 ([publikacja 3](#)) z 21 stacji badawczych położonych w strefie brzegowej i na wodach otwartych Morza Bałtyckim (**Rys. 1**).

Materiał obejmował także próbki **morskich osadów powierzchniowych** pobranych z pokładu statku badawczego RV Oceania w latach 2016-2017 w 95 lokalizacjach Morza Bałtyckiego ([publikacja 2](#); [publikacja 3](#)) oraz **rdzenie osadów** pobranych z pokładu okrętu hydrograficznego Marynarki Wojennej ORP Heweliusz w roku 2017 w czterech punktach położonych w Zatoce Gdańskiej ([publikacja 4](#)) (**Rys. 2**).



**Rysunek 1** Lokalizacja miejsc pobierania próbek osadów klifowych ([publikacja 1](#); [publikacja 2](#)) oraz materii zawieszonej w toni wodnej Morza Bałtyckiego ([publikacja 1](#); [publikacja 3](#)) w latach 2011-2013 i 2016-2017



**Rysunek 2** Lokalizacja miejsc pobierania próbek morskich osadów powierzchniowych ([publikacja 2](#); [publikacja 3](#)) oraz rdzeni osadów w Morzu Bałtyckim ([publikacja 4](#)) w latach 2016-2017

Pobieraniu próbek osadów morskich towarzyszył pomiar podstawowych parametrów środowiskowych na granicy woda-osad: temperatury, zasolenia, pH oraz potencjału redukcyjno-oksydacyjnego.

Próbki materii zawieszanej i osadów morskich poddano badaniom instrumentalnym przy zastosowaniu następujących **metod analitycznych**:

- i. Analizę stężenia rtęci całkowitej ( $Hg_{TOT}$ ) metodą termodesorpcji w  $750^{\circ}C$  połączonej z atomową spektrometrią absorpcyjną (TD-AAS) z zastosowaniem analizatora AMA-254 (Altec) ([publikacja 1](#));
- ii. Analizę stężenia węgla organicznego ( $C_{ORG}$ ) i azotu całkowitego ( $N_{TOT}$ ) oraz stosunku stabilnych izotopów węgla ( $\delta^{13}C$ ) i azotu ( $\delta^{15}N$ ) techniką analizy elementarnej sprzężonej z izotopową spektrometrią masową (EA-IRMS) na analizatorze FLASH 2000 połączonym ze spektrometrem Delta V Plus (Thermo Scientific) ([publikacja 1](#));
- iii. Analizę stężenia rtęci całkowitej ( $Hg_{TOT}$ ) metodą termodesorpcji w  $750^{\circ}C$  połączonej z atomową spektrometrią absorpcyjną z wykorzystaniem analizatora DMA-80 (Milestone) ([publikacja 2](#); [publikacja 3](#); [publikacja 4](#));
- iv. Analizę stężenia labilnych i stabilnych frakcji rtęci (**Tabela 1**) techniką pięciostopniowej termodesorpcji w zakresie od  $150^{\circ}C$  do  $750^{\circ}C$  opracowaną przez Saniewską i Bełdowską (2017) i zmodyfikowaną przez Bełdowską i in. (2018) połączonej z atomową spektrometrią absorpcyjną (TD-AAS) z wykorzystaniem analizatora DMA-80 (Milestone) ([publikacja 2](#); [publikacja 3](#); [publikacja 4](#));
- v. Analizę stężenia żelaza całkowitego ( $Fe_{TOT}$ ) metodą spektroskopii absorpcji atomowej z atomizacją w płomieniu (FAAS) przy użyciu analizatora AAnalyst 300 (Perkin Elmer) po uprzedniej mineralizacji w mineralizatorze mikrofalowym Ethos One (Milestone) ([publikacja 4](#));
- vi. Analizę form żelaza (**Tabela 2**) metodą ekstrakcji sekwencyjnej opisanej przez Zhabinę i Volkova (1978) oraz Poultona i Canfielda (2005) z wykorzystaniem spektrometru UVVIS Cadas 200 (HACH LANGE DR6000) ([publikacja 4](#));
- vii. Analizę podstawowych parametrów osadu: wilgotności metodą suszenia do stałej masy w  $60^{\circ}C$ , straty przy prażeniu w  $550^{\circ}C$  w piecu mufowym (SNOL) oraz składu granulometrycznego osadów metodą analizy sitowej z wykorzystaniem przesiewacza Analysette 3 (Fritsch) ([publikacja 2](#); [publikacja 3](#); [publikacja 4](#)).

**Tabela 1** Frakcje rtęci uwalniane podczas zastosowanej metody termodesorpcji ([publikacja 2](#); [publikacja 3](#); [publikacja 4](#)) oraz ich właściwości fizyczno-chemiczne (Zhong i Wang, 2006; Park i Zheng, 2012; Dziok i in., 2017; O'Connor i in., 2019; Graca i in., 2022)

Nazwa	Temperatura	Dominujące formy rtęci	Właściwości fizyczno-chemiczne
<b>Hg<sub>ADS1</sub></b>	175°C	Halogenki rtęci (HgCl <sub>2</sub> , HgBr <sub>2</sub> , HgI <sub>2</sub> , Hg(CN) <sub>2</sub> )	Labilne związki rtęci rozpuszczalne w wodzie, luźno powiązane z powierzchnią matrycy (adsorpcja), wykazujące niską biodostępność
<b>Hg<sub>abs</sub></b>	225°C	Rtęć związana z substancjami humusowymi oraz ligandami organicznymi ((CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Hg, Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, Hg(SCN) <sub>2</sub> , Hg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O), metylortęć (MeHg)	Związki rtęci nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, wbudowane w materię organiczną (absorpcja), cechujące się wysoką biodostępnością, szczególnie w przypadku MeHg
<b>Hg<sub>S</sub></b>	325°C	Siarczek rtęci (HgS)	Stabilny, nierozpuszczalny w wodzie trudno rozpuszczający się w stężonych kwasach, praktycznie niebiodostępny
<b>Hg<sub>ADS2</sub></b>	475°C	Siarczan i tlenek rtęci (HgSO <sub>4</sub> , HgO)	Częściowo labilne związki rtęci, nierozpuszczalne w wodzie, wykazujące niską biodostępność
<b>Hg<sub>RES</sub></b>	750°C	Rtęć rezydualna	Niespecyficzne związki rtęci stanowiące pozostałość po procesie termodesorpcji, rtęć w składnikach mineralnych (np. pirycie), praktycznie niebiodostępna

**Uzyskane wyniki** pozwoliły na realizację celów rozprawy. Realizacji celu pierwszego niniejszej pracy, którym było **oszacowanie udziału erozji brzegu w dopływie labilnych i stabilnych form rtęci do środowiska morskiego, na przykładzie Zatoki Gdańskiej**, poświęcono [publikację 1](#) oraz [publikację 2](#). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że niszczenie brzegu morskiego, wywołane współdziałaniem naturalnych i antropogenicznych czynników zewnętrznych, takich jak sztormy i inne zjawiska atmosferyczne, jak również prace inżynierskie na zboczu klifu, istotnie wpływają na stężenie rtęci całkowitej w materii zawieszanej w toni wodnej strefy brzegowej badanego rejonu. Przeprowadzone badania wykazały, że powyższe procesy mogą wpływać na wzrost stężenia rtęci całkowitej w materii zawieszanej, zwiększając je nawet trzykrotnie, względem typowych stężeń tego pierwiastka w morskiej materii zawieszanej podczas całego okresu badań ([publikacja 2](#)). Lądowe pochodzenie materii zawieszanej, pobranej w strefie brzegowej w rejonie klifu w okresie jego nasilonej erozji, potwierdziły badania izotopowe ([publikacja 1](#)).

**Tabela 2** Formy żelaza oznaczone metodą chemicznej ekstrakcji sekwencyjnej ([publikacja 4](#)) oraz ich właściwości fizyczno-chemiczne (Poulton i Canfield, 2005; Manecki i Muszyński, 2008; Górska i Piech, 2018; Linsy i in., 2023)

Nazwa	Ekstrahent	Dominujące formy żelaza	Właściwości fizyczno-chemiczne
<b>Fe<sub>s</sub></b>	Kwaśny roztwór chlorku chromu (ekstrakcja na gorąco)	Żelazo w postaci siarczków, w tym: dwusiarczki żelaza (FeS <sub>2</sub> ), np. piryt i markasyt; monosiarczki żelaza (FeS), np. pirotyn, makinawit	Związki trwałe w warunkach beztlenowych, powodują akumulację żelaza w osadzie
<b>Fe<sub>R</sub></b>	Chlorowodorek hydroksyloaminy*; ditionin sodu**; szczawian amonu***	Reaktywne formy żelaza, w tym: amorficzne wodorotlenki żelaza (FeO(OH)), np. ferrihydryt, lepidokrokitek (Fe <sub>OX1</sub> )*; tlenki wodorotlenki żelaza (FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe(OH) <sub>x</sub> ), np. getyt, hematyt, akagenit (Fe <sub>OX2</sub> )**; tlenki żelazowo-żelazowe (FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), np. magnetyt (Fe <sub>MAG</sub> )***	Związki o silnych właściwościach sorpcyjne w stosunku do metali, nietrwałe w warunkach redukcyjnych, łatwo reagują z siarkowodorem z wytworzeniem siarczków, ich reaktywność maleje w kolejności: Fe <sub>OX1</sub> , Fe <sub>OX2</sub> , Fe <sub>MAG</sub>
<b>Fe<sub>CARB</sub></b>	Octan sodu	Węglan żelaza (FeCO <sub>3</sub> ), np. syderyt, ankeryt	Minerały autigeniczne powstające w redukcyjnych osadach zawierających duże ilości rozpuszczonego węgla nieorganicznego oraz żelaza, tworzą kongregacje z innymi minerałami żelaza, np. pirytem i markazytem
<b>Fe<sub>PRS</sub></b>	Stężony kwas solny	Żelazo w minerałach ilastych, w tym słabo reaktywne glinokrzemiany, np. biotyt, wermikulit, illit, smektyt	Produkty wietrzenia skał na lądzie oraz diagenety w osadach morskich, główny składnik osadów ilastych, wykazują dobre właściwości sorpcyjne względem kationów, anionów oraz związków organicznych
<b>Fe<sub>UN</sub></b>	Różnica między stężeniem żelaza całkowitego a sumą pozostałych form	Żelazo niereaktywne, w tym krzemiany żelaza, np. augit	Trwałe formy żelaza, nie reagują z siarkowodorem

Stężenie rtęci całkowitej w osadach klifowych nie przekraczało naturalnego tła geochemicznego pierwiastka w Morzu Bałtyckim ([Leipe i in., 2013](#)), było jednak kilkakrotnie wyższe niż wartości zmierzone w osadach powierzchniowych strefy przybrzeżnej Zatoki Gdańskiej ([publikacja 1](#); [Jędruch i in., 2019](#); [Jędruch i Beldowska, 2020](#)). Pomimo relatywnie niskiego stężenia rtęci w osadzie klifowym, oszacowany ładunek tego pierwiastka wprowadzany do Zatoki Gdańskiej wraz z erozją wybrzeży wynosił ponad 15 kg rtęci w ciągu roku ([publikacja 2](#)). Wartość ta jest porównywalna z ładunkiem wprowadzanym do akwenu wraz z mokrą depozycją atmosferyczną, przewyższa natomiast ładunek rtęci dostający się za pośrednictwem suchej depozycji atmosferycznej, wprowadzany wraz z niewielkimi

rzekami, takimi jak Reda, Zagórska Struga, Płutnica, Gizdepka czy wraz wodami podziemnymi (Szymczycha i in., 2013; Beldowska i in., 2016; Saniewska, 2019; Beldowska i in., 2022). Jest to o tyle istotne, jako że labilne formy rtęci stanowiły średnio ponad połowę (64%) rtęci całkowitej zgromadzonej w osadach klifowych (publikacja 2). Oznacza to, że wraz z erodowanym materiałem osadowym, w ciągu roku do środowiska morskiego dostaje się około 10 kg potencjalnie biodostępnej rtęci. To około dwa razy więcej względem ładunku biodostępnej rtęci deponowanej w akwenu wraz z aerozolami atmosferycznymi (Beldowska i in., 2016; Korejwo i in., 2020). Udział erozji wybrzeży w bilansie rtęci w Zatoce Gdańskiej może wzrosnąć o nawet 50% w kolejnych latach (publikacja 2), jako efekt prognozowanego nasilenia procesów niszczenia brzegu morskiego (Różyński i Lin, 2021). Co istotne, labilna rtęć zgromadzona w osadach klifowych przedostaje się do akwenu głównie podczas ekstremalnych zjawisk pogodowych, podczas kilku epizodów w roku, stanowiąc relatywnie duże obciążenie dla organizmów zasiedlających morską strefę brzegową (publikacja 1; Beldowska i in., 2016).

Kolejnym celem pracy było **określenie stężenia rtęci całkowitej oraz jej labilnych i stabilnych form w materii zawieszanej, w zależności od jej pochodzenia**. Realizacji tego celu poświęcono publikację 1 oraz publikację 3. Przeprowadzone badania wykazały, że stężenie rtęci w materii zawieszanej w wodach powierzchniowych strefy brzegowej Zatoki Gdańskiej było o około 30%-50% wyższe w porównaniu do stężenia metalu pomierzonego w materii zawieszanej w rejonach położonych w dalszej odległości od brzegu (publikacja 1). Zależność ta sugeruje, że bliskość linii brzegowej jest kluczowym czynnikiem wpływającym na stężenie rtęci w materii zawieszanej. Badania izotopów stabilnych węgla i azotu wykazały, że poza materiałem pochodzącym z rzek, istotnym źródłem allochtonicznymi rtęci zawieszanej w strefie brzegowej Zatoki Gdańskiej, jest erozja wybrzeża. Stąd też, stężenie rtęci związanej z materią zawieszoną w badanym akwenu wzrastało w okresach wiosennych roztopów, powodzi, czy zjawiska tzw. „cofki” (publikacja 1). Wśród źródeł autochtonicznych rtęci zawieszanej w wodach Zatoki Gdańskiej, szczególne znaczenie miały zakwity fitoplanktonu, szczególnie cyjanobakterii i orzęsków. Najwyższe stężenia rtęci w materii zawieszanej zmierzono na wysokości Gdyni-Oksywie, czyli obszarze pod silną presją antropogeniczną, położonego blisko portu, stoczni i zakładu oczyszczania ścieków. Na uwagę zasługują też wyniki uzyskane na południe od Półwyspu Helskiego, na wysokości Juraty, gdzie warstwa wody naddennej wykazywała zwiększone stężenie rtęci w materii zawieszanej, co może wynikać z resuspensji osadów dennych (Beldowski i in., 2009). Skład izotopowy zawiesiny w tym rejonie sugeruje napływ materii z otwartego morza, co potwierdzają prądy przydenne w tym rejonie (Bradtke i in., 2005; Matciak i in., 2011). Najniższe poziomy stężenia rtęci pomierzono w materii zawieszanej zachodniej części Basenu Gotlandzkiego, co wynika prawdopodobnie z oddalenia rejonu od brzegu, a co za tym idzie ograniczonego dopływu pierwiastka do Morza Bałtyckiego w tym rejonie



([publikacja 3](#)). W przypadku głębokowodnych obszarów takich jak Głębia Landsort, Głębia Gdańska, czy Głębia Bornholmska, dopływ rtęci związanej z materią zawieszoną do wody naddanej ograniczała piknoklina utrudniająca mieszanie się pionowe wód. Dominującymi formami rtęci w materii zawieszanej w wodach Bałtyku były labilne związki rtęci, głównie w postaci halogenków, luźno powiązane z powierzchnią matrycy ( $Hg_{ADS1}$ ) oraz związki wbudowane w materię organiczną ( $Hg_{ABS}$ ) (**Tabela 1**). W otwartej części morza udział frakcji  $Hg_{ADS1}$  w materii zawieszanej był wyższy w porównaniu do zawiesiny w strefie brzegowej morza ([publikacja 3](#)). Jest to związane nie tylko z mniejszym udziałem materii organicznej w zawieszinie pobranej w rejonach oddalonych od brzegu względem strefy brzegowej ([publikacja 1](#)), ale również ze wzrostem znaczenia depozycji atmosferycznej rtęci, w tym związanych z cząstkami aerozoli halogenków rtęci, w strefie wód otwartych ([Bełdowska i in., 2018](#); [Korejwo i in., 2020](#)).

Niniejsza praca miała na celu także **ocenę poziomej i pionowej zmienności stężenia labilnych i stabilnych form rtęci w osadach Morza Bałtyckiego**, czemu poświęcone zostały [publikacja 3](#) oraz [publikacja 4](#). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że przestrzenne zróżnicowanie stężenia rtęci w osadach powierzchniowych Morza Bałtyckiego było zależne od rejonu badań. Najwyższe stężenia rtęci zaobserwowano w Zatoce Kilońskiej, która jest obszarem pod silną antropopresją ze względu na obecność portu oraz stoczni ([publikacja 3](#)). Osady w Zatoce Meklemburskiej również wykazały podwyższone stężenie rtęci, co można przypisać historycznemu składowaniu odpadów przemysłowych i militarnych ([Leipe i in., 2013](#); [Bełdowski i in., 2019](#)). W Basenie Arkońskim stężenia rtęci były około dziesięciokrotnie wyższe względem poziomu tła geochemicznego wyznaczonego dla tego rejonu przez Leipe i in. ([2013](#)). Jednym z głównych czynników mających na to wpływ jest rzeka Odra będąca istotnym źródłem zanieczyszczeń w tym rejonie ([Pempkowiak i in., 2005](#)). Lokalnie podwyższone stężenia rtęci stwierdzono także w osadach Basenu Bornholmskiego, co jest prawdopodobnie konsekwencją działań wojskowych, w tym zrzutów amunicji chemicznej i konwencjonalnej w tym obszarze w okresie II Wojny Światowej ([Bełdowski i in., 2019](#); [Siedlewicz i in., 2020](#)). W tamtym czasie rtęć wykorzystywana była bowiem powszechnie, między innymi, jako inicjujący materiał wybuchowy. Znajdowała się także w paliwie napędzającym lub transportowanym przez statki, które uległy zatopieniu ([Gosnell i in., 2020](#); [Hac i Sarna, 2021](#)). Pomimo zróżnicowania przestrzennego stężenia rtęci całkowitej w osadach Morza Bałtyckiego, we wszystkich badanych regionach dominującą formą pierwiastka w powierzchniowej warstwie osadów była potencjalnie biodostępna rtęć wbudowana w materię organiczną. Sugeruje to, że osady powierzchniowe akwenu mogą być wtórnym źródłem rtęci dla organizmów morskich, szczególnie związanych z dnem, gatunkach bentosowych ([Jędruch i in., 2019](#)). Co istotne, osady Morza Bałtyckiego wykazywały relatywnie duży udział labilnych form rtęci, które stanowiły blisko 70% całkowitej puli rtęci zgromadzonej w osadach ([publikacja 3](#)). Oznacza

to, że osady Morza Bałtyckiego stanowią jedynie tymczasowy magazyn rtęci, która w większości, prędzej czy później, powróci do obiegu biogeochemicznego. Oszacowany procent labilnej rtęci w rtęci całkowitej w osadach Bałtyku jest także znacząco wyższy względem wcześniejszych wyliczeń przedstawionych w pracy Bełdowskiego i in. (2009) na poziomie od 20 do 50%. W badanych profilach osadów zaobserwowano spadek stężenia rtęci całkowitej wraz z głębokością warstwy osadów ([publikacja 4](#)). Wyjątkiem była warstwa położona na 10-20 cm głębokości rdzenia, w której stwierdzono podwyższone stężenia tego rtęci w porównaniu do pozostałych warstw. Wyniki te są zgodne z wcześniejszymi badaniami przeprowadzonymi w regionie Morza Bałtyckiego, wskazującymi na podobny wzrost poziomu pierwiastka na tej głębokości (Bełdowski i Pempkowiak, 2003; Leipe i in., 2013). Głębokość tej warstwy osadów wskazuje, że zostały one zdeponowane w okresie pomiędzy II Wojną Światową a latami 80-tymi ubiegłego wieku, kiedy to gospodarka europejska doświadczyła szybkiego rozwoju, a wykorzystanie rtęci w różnych gałęziach przemysłu, rolnictwie, medycynie i życiu codziennym znacznie wzrosło (EEA, 2018). W powierzchniowych warstwach rdzeni dominowała rtęć związana z materią organiczną, podczas gdy w głębszych warstwach osadów zaobserwowano wzrost udziału stabilnego siarczku rtęci (**Tabela 1**), powstającego w warunkach redukcyjnych, często w obecności siarkowodoru ([publikacja 4](#)).

Badania prowadzone w ramach niniejszej pracy miały na celu również **rozpoznanie czynników kształtujących biodostępność i mobilność rtęci w osadach Morza Bałtyckiego**, czemu poświęcone zostały [publikacja 2](#), [publikacja 3](#) oraz [publikacja 4](#). W niniejszej pracy pojęcie „biodostępność” stosuje się do frakcji rtęci, które mogą być wychwycone i zaadsorbowane lub zaabsorbowane przez organizmy w procesach wewnątrzkomórkowych i zewnątrzkomórkowych (Jędruch i in., 2018; Graca i in., 2022). Jednym z głównych czynników wpływających na biodostępność rtęci była zawartość materii organicznej w osadach. Jej wysoki udział wpływał dodatnio nie tylko na stężenie rtęci całkowitej w badanych osadach, ale także zawartość rtęci w połączeniach organicznych ([publikacja 2](#), [publikacja 3](#), [publikacja 4](#)). Istotny wpływ na biodostępność rtęci miał także typ osadu, a w szczególności zawartość frakcji o średnicy poniżej 0,063 mm. Osady drobnoziarniste cechowały się zdecydowanie wyższym stężeniem rtęci całkowitej oraz udziałem frakcji labilnych rtęci niż osady piaszczyste ([publikacja 3](#), [publikacja 4](#)). Wykazano także, że poprawa warunków tlenowych w warstwie wód naddenych, wynikająca z dopływu wód z Morza Północnego, może prowadzić do utleniania stabilnych form rtęci w osadach. Może skutkować to wzmożoną remobilizacją rtęci do kolumny wody oraz zwiększeniem biodostępnej puli pierwiastka w środowisku morskim ([publikacja 3](#)). Stwierdzono także, że wzrost pH w wodzie naddennej i wodach porowych mógł wpływać na mniejszy udział rtęci w połączeniach organicznych w osadach powierzchniowych ([publikacja 4](#)). W głębszych warstwach osadu oraz w warunkach hipoksji stwierdzono

obniżenie mobilności rtęci, co charakteryzowało się spadkiem stężenia form labilnych i dominacją stabilnego siarczku rtęci. Nie stwierdzono bezpośredniego wpływu stężenia żelaza całkowitego na labilność rtęci, jednak analiza wpływu poszczególnych form żelaza wykazała, że udział labilnych form rtęci jest pozytywnie skorelowany z obecnością żelaza reaktywnego (**Tabela 2**). Dodatkowo zaobserwowano także związek pomiędzy udziałem halogenków rtęci i udziałem żelaza związanego z minerałami ilastymi, w tym słabo reaktywnymi glinokrzemiany żelaza. Wzrost udziału minerałów ilastych w osadzie prowadził do zwiększenia powierzchni właściwej osadów, czemu towarzyszyła zwiększona adsorpcja luźno związanych z powierzchnią ziaren osadu halogenków rtęci (**publikacja 4**).

Na podstawie wyników badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy sformułowano następujące **wnioski**:

- i. Materiał osadowy z erodowanego brzegu morskiego był istotnym źródłem labilnej rtęci do środowiska morskiego, także dla organizmów żyjących w strefie brzegowej (**publikacja 2**);
- ii. Pochodzenie i stężenie rtęci związanej z materią zawieszoną w wodach Zatoki Gdańskiej różniło się w zależności od lokalizacji, na co wpływ miały takie czynniki, jak spływ powierzchniowy, produkcja pierwotna, dynamika środowiska i pochodzenie materii organicznej. Dominującą w materii zawieszanej na wszystkich badanych stacjach były halogenki rtęci (**publikacja 1, publikacja 3**);
- iii. Labilne formy rtęci, w tym rtęć w postaci halogenków, tlenków, siarczanów oraz w połączeniach organicznych, stanowiła znaczną część (średnio 67%) całkowitej zawartości rtęci w osadach Morza Bałtyckiego. Odsetek ten jest wyższy niż wcześniejsze szacunki, co wskazuje na potencjalną remobilizację rtęci z osadów (**publikacja 3**);
- iv. Wlewy wody z Morza Północnego, które poprawiają warunki tlenowe w strefie przydennej Morza Bałtyckiego, mogą przyczyniać się do utleniania stabilnych form rtęci w osadach i przekształcania ich w potencjalnie biodostępne formy labilne. Proces ten może wpływać na wzrost stężenia Hg w kolumnie wody oraz w morskiej sieci troficznej (**publikacja 3**);
- v. Pomimo znaczącego ograniczenia antropogenicznej emisji rtęci do Morza Bałtyckiego w ostatnich dziesięcioleciach, wciąż znajdują się w nim obszary o wysokim stężeniu rtęci w osadach powierzchniowych. Wskazuje to na trwałe zanieczyszczenie rtęcią tych rejonów, jak i znaczenie osadów jako potencjalnych źródeł biodostępnej rtęci, zwłaszcza w zachodnich regionach Morza Bałtyckiego, takich jak Morze Beltów i Basen Arkoński, gdzie stężenia rtęci w osadach są najwyższe (**publikacja 3**);
- vi. Obecność reaktywnego żelaza w osadach Basenu Gdańskiego wpływała na wzrost udziału labilnych form rtęci, w szczególności halogenków rtęci oraz rtęci związanej

z substancjami humusowymi oraz ligandami organicznymi. Pomimo, że duża zawartość żelaza reaktywnego w osadzie jest zazwyczaj charakterystyczna dla płytkich obszarów w pobliżu ujść rzek, forma ta może występować także we frakcjach ilastych i koloidalnych osadów w rejonach akumulacji ([publikacja 4](#));

- viii. Brak wyraźnego związku między stężeniem rtęci całkowitej i żelaza całkowitego może wskazywać na antropogeniczne pochodzenie rtęci w rejonie badań ([publikacja 4](#)).