

WPLYW SKAŁY MACIERZYTEJ NA ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W GLEBACH „ŚCIANY WSCHODNIEJ”

J. Melke, S. Uziak, Z. Klimowicz

Zakład Gleboznawstwa, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Akademicka 19, 20-033 Lublin

e-mail: melkej@biotop.umcs.lublin.pl

Streszczenie. Badania metali ciężkich przeprowadzono w glebach Polski Wschodniej wytworzonych z utworów mineralnych i organicznych. Nie stwierdzono przekroczenia naturalnej zawartości metali, z wyjątkiem gleb wytworzonych ze skał fliszowych (nieznaczne przekroczenie wartości dla Zn, Cu, Cd, Ni i Cr). Pod względem zawartości metali ciężkich badane gleby uszeregowano następująco: piaski luźne i słabogliniaste, piaski gliniaste, utwory pyłowe, gliny, skały fliszowe. Utwory organiczne zajmują zmienną pozycję w szeregu. Mangan jest pierwiastkiem o najwyższych stężeniach a kadm o najniższych.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, skała macierzysta, „Ściana Wschodnia”.

WSTĘP

Obecna zawartość i rozmieszczenie w glebie metali ciężkich jest wypadkową wielu czynników: skały macierzystej, akumulacji biologicznej, opadu atmosferycznego i działalności człowieka. Jednakże to skała macierzysta w terenach niezurbanizowanych w głównej mierze odpowiada za zawartość metali w glebie [11].

Teren Polski, w tym także Wschodniej, doczekał się szeregu opracowań, omawiających występowanie i rozmieszczenie w profilu glebowym wielu metali ciężkich. Badania były prowadzone między innymi przez: Czarnowską [1-3],

Glińskiego i in. [6], Gworek [7, 8], Terelaka i in. [18] oraz Uziaka i in. [19]. Obecne opracowanie obejmuje zasięgiem całą Polskę Wschodnią.

Celem przeprowadzonych badań było poznanie wpływu skały macierzystej na zawartości metali ciężkich (Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Co, Ni i Cr) w podstawowych utworach glebowych Polski Wschodniej i relacji zachodzących między wymienionymi pierwiastkami.

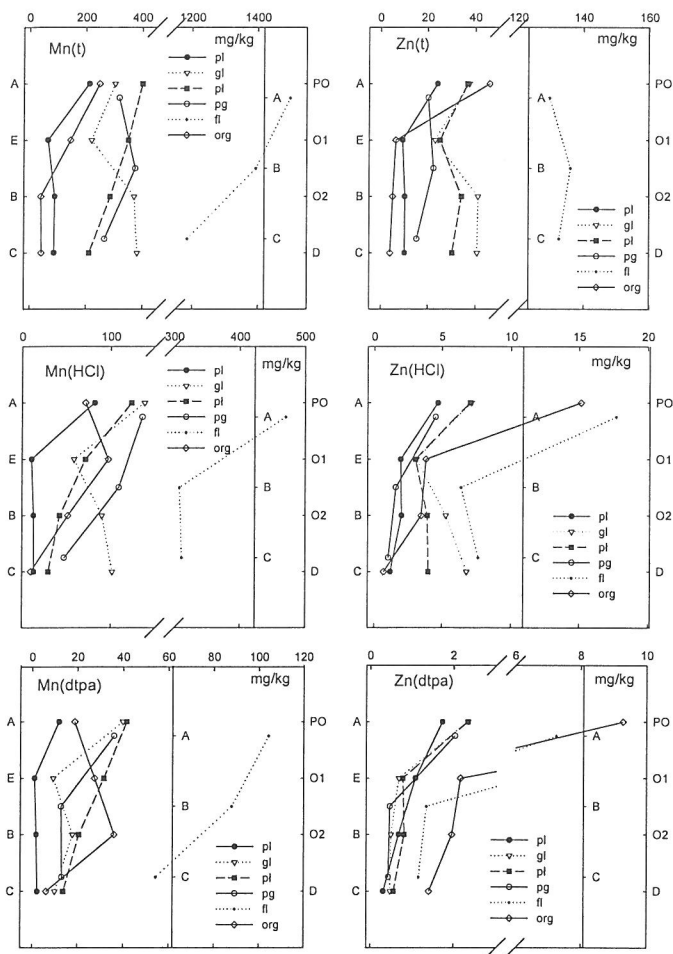
MATERIAŁ I METODY

Badania terenowe objęły obszar Polski Wschodniej, od Pojezierza Mazurskiego poprzez Podlasie, Wyżynę Lubelską, Kotlinę Sandomierską do Karpat (zbadano 99 profili glebowych). W zebranym materiale glebowym, określono podstawowe właściwości metodami ogólnie przyjętymi w naszym kraju. Główne badania objęły: oznaczenie zawartości ogólnej (t) Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Co, Ni, Cr przez trawienie gleby mieszaniną stężonego kwasu nadchlorowego i azotowego [15], form w 1M HCl (stosowany przez stacje chemiczno-rolnicze do oceny zasobności gleb w mikropierwiastki) oraz form w wyciągu DTPA zaproponowanym przez Lindsaya i Norvella [13]. Wymienione formy metali oznaczono techniką ASA w płomieniu acetylen-powietrze, aparatem firmy Perkin-Elmer 3300. Zawartość oznaczonych metali przedstawiono jako średnie na Rys. 1 - 4, w następujących grupach utworów: piaski luźne i słabogliniaste, piaski gliniaste, gliny, utwory pyłowe, skały fliszowe oraz utwory organiczne (Tab. 1-3).

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

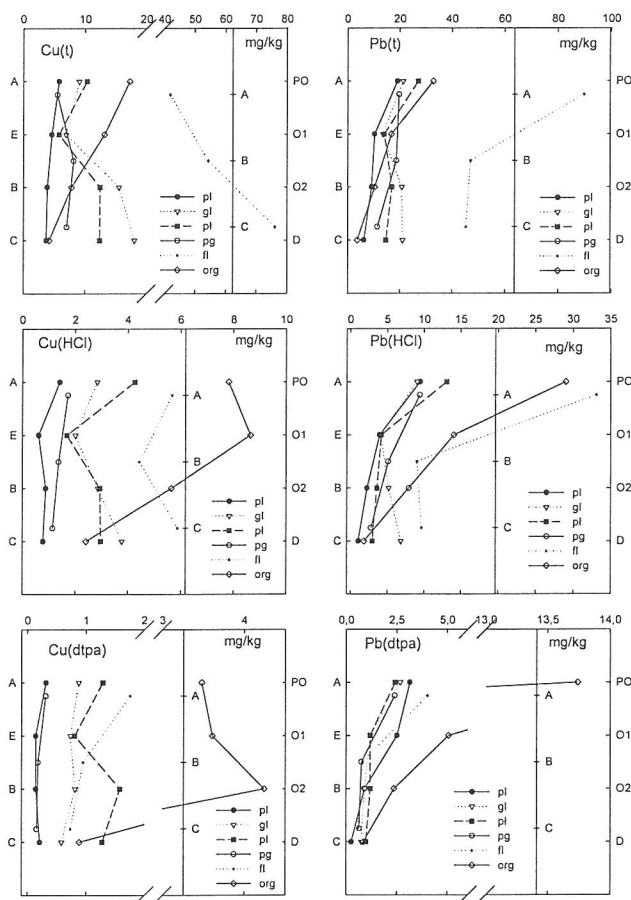
Badane gleby Polski Wschodniej charakteryzują się zdecydowanie niskim stężeniem metali ciężkich (wartości średnie). Zarówno formy ogólne (Rys. 1-4, Tab. 1), a tym bardziej formy rozpuszczalne w HCl i DTPA nie przekraczają stężeń I stopnia zanieczyszczenia gleb [12].

Zróznicowana zawartość metali w poszczególnych badanych glebach pozwala ustawić je w szeregi ilościowe. Jednakże w tak zróżnicowanym materiale glebowym trudno wydzielić jeden szereg dla wszystkich pierwiastków. Zarówno formy ogólne, a także pierwiastki ekstrahowane HCl i DTPA, w największych ilościach występują w skałach fliszowych, glinach, najmniejsze ilości zaś w piaskach, czasem w glebach organicznych (Rys. 1-4).



Rys. 1. Zawartość różnych form Mn i Zn (mg/kg): pl - piaski luźne i słabogliniaste (A, E, B, C), pg - piaski gliniaste (A, B, C), gl - gliny (A, E, B, C), utwory pyłowe (A, E, B, C), fl - gleby wytworzone z fliszu karpackiego (A, B, C), org - torfy różnego pochodzenia (PO, O1, O2, D).

Fig. 1. Content (mg/kg) of different form of Mn and Zn: pl - loose and slightly loamy sands (A, E, B, C), pg - loamy sands (A, B, C), gl - loams (A, E, B, C), pl - silty formations (A, E, B, C), fl - soils developed from Carpathian Flysch (A, B, C), org - peats of different origin (PO, O1, O2, D).

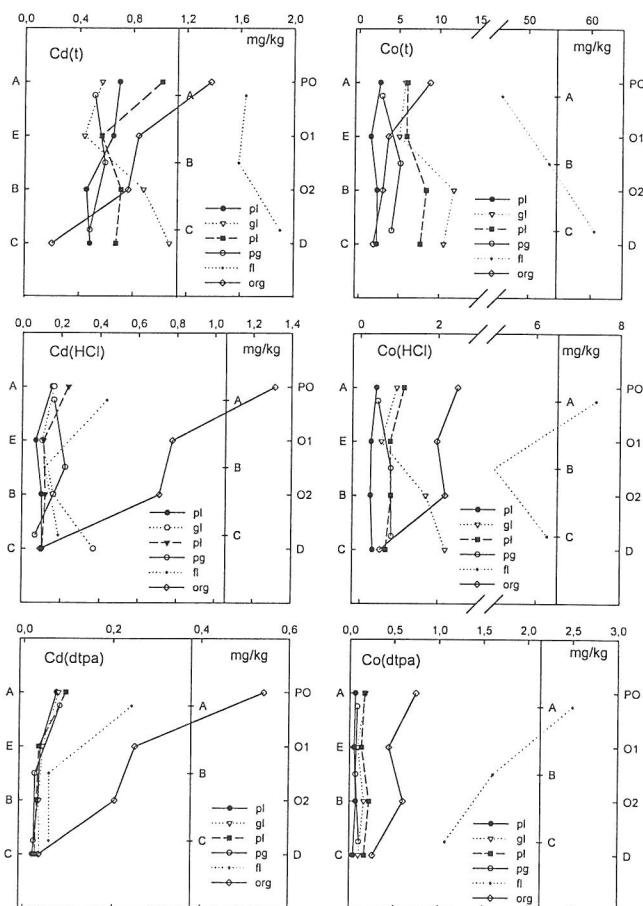


Rys. 2. Zawartość różnych form Cu i Pb (mg/kg): pl – piaski luźne i słabogliniaste (A, E, B, C), pg – piaski gliniaste (A, B, C), gl – gliny (A, E, B, C), pł – utwory pyłowe (A, E, B, C), fl – gleby wytworzone z fliszu karpackiego (A, B, C), org – torfy różnego pochodzenia (PO, O1, O2, D).

Fig. 2. Content (mg/kg) of different form of Cu and Pb: pl – loose and slightly loamy sands (A, E, B, C), pg – loamy sands (A, B, C), gl – loams (A, E, B, C), pł – silty formations (A, E, B, C), fl – soils developed from Carpathian Flysch (A, B, C), org – peats of different origin (PO, O1, O2, D).

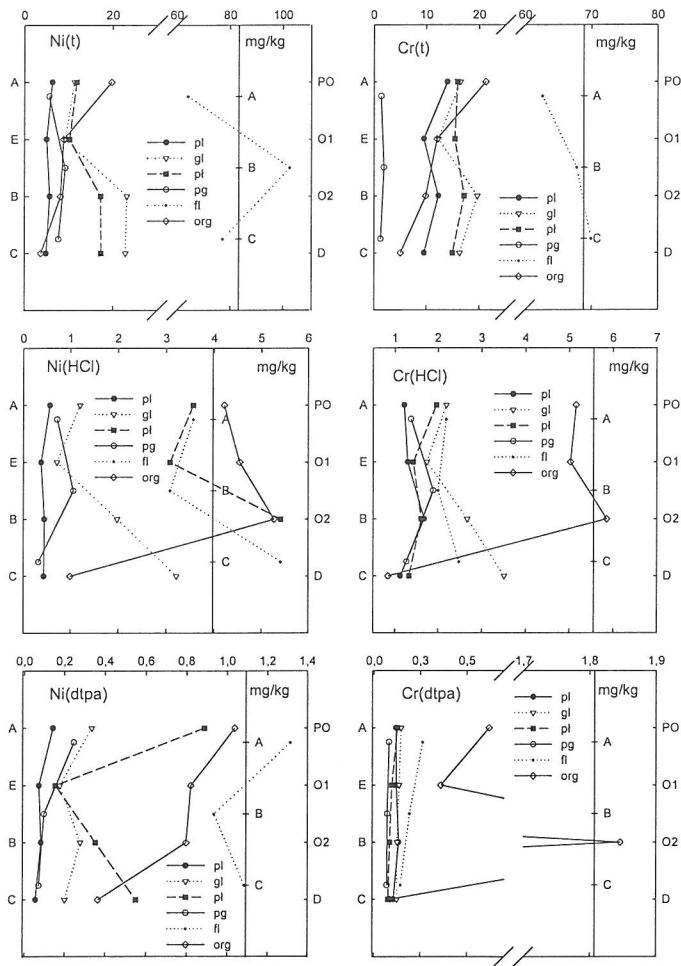
Na podobne rozmieszczenie metali w różnych utworach glebowych, a także na zwiększoną zawartość form ogólnych (t) metali w skałach fliszowych, zwracali uwagę Dobrzański i in. [5] oraz Maciaszek [14]. Metale ekstrahowane w HCl i DTPA tworzą bardzo zróżnicowane szeregi ilościowe w analizowanych utworach glebowych. Tym niemniej można wskazać na mangan, który zawsze

dominuje i Cd, który występuje w najniższych wartościach. Podobne uszeregowanie pierwiastków w różnych utworach glebowych opisywali Gworek [7], Gworek i Jeske [9], Sapek i Skłodowski [16].



Rys. 3. Zawartość różnych form Cd i Co (mg/kg): pl – piaski luźne i słabogliniaste (A, E, B, C), pg – piaski gliniaste (A, B, C), gl – gliny (A, E, B, C), pl – utwory pyłowe (A, E, B, C), fl – gleby wytworzone z fliszu karpackiego (A, B, C), org – torfy różnego pochodzenia (PO, O1, O2, D).

Fig. 3. Content (mg/kg) of different form of Cd and Co : pl – loose and slightly loamy sands (A, E, B, C), pg – loamy sands (A, B, C), gl – loams (A, E, B, C), pl – silty formations (A, E, B, C), fl – soils developed from Carpathian Flysch (A, B, C), org – peats of different origin (PO, O1, O2, D).



Rys. 4. Zawartość różnych form Ni i Cr (mg/kg): pl – piaski luźne i słabogliniaste (A, E, B, C), pg – piaski gliniaste (A, B, C), gl – gliny (A, E, B, C), pł – utwory pyłowe (A, E, B, C), fl – gleby utworzone z fliszu karpackiego (A, B, C), org – torfy różnego pochodzenia (PO, O1, O2, D).

Fig. 4. Content (mg/kg) of different form of Ni and Cr: pl – loose and slightly loamy sands (A, E, B, C), pg – loamy sands (A, B, C), gl – loams (A, E, B, C), pł – silty formations (A, E, B, C), fl – soils developed from Carpathian Flysch (A, B, C), org – peats of different origin (PO, O1, O2, D).

W glebach mineralnych, w badanych utworach glebowych i poziomach genetycznych, obserwuje się dość duże zróżnicowanie wskaźnika wzbogacenia, który waha się od 0,27 (Ni, DTPA) do 12,56 (Pb, DTPA). Zwiększoną kumulację (wskaźnik wzbogacenia >1,0) stwierdzono prawie dla wszystkich metali w poziomach A (wyciągi – DTPA i HCl) w badanych utworach glebowych (Rys. 1- 4).

Tabela 1. Zawartość (mg/kg) metali ciężkich w badanych glebach (w całym profilu - zakresy)

Table 1. Content (mg/kg) of heavy metals in the soils studied (in the whole profile, ranges)

Pier-wiastki	Piaski luźne i słabo-gliniaste (pl)	Piaski gliniaste (pg)	Gliny (gl)	Utwory pyłowe (pł)	Flisz karpacki (fl)	Utwory organiczne (org)
Mn	7,80-656,40	35,80-777,60	54,30-803,70	50,00-889,30	387,70-1652,40	17,70-505,70
Zn	2,18-81,28	3,42-38,08	7,12-90,28	4,28-122,30	58,28-189,52	2,23-80,85
Cu	1,11-17,23	1,46-16,14	2,77-37,10	2,68-34,72	18,73-133,44	3,93-28,80
Pb	1,89-42,09	3,85-41,10	5,58-36,37	3,28-80,26	19,43-116,87	1,75-38,00
Cd	0,08-2,47	0,20-1,05	0,08-2,37	0,06-5,31	0,93-2,57	0,10-1,51
Co	0,15-12,87	1,10-9,10	1,84-25,13	1,59-13,54	15,60-119,90	0,70-17,09
Ni	0,84-23,13	1,78-20,64	0,56-46,98	3,43-40,95	23,50-201,10	1,63-41,99
Cr	2,60-24,91	7,08-15,01	6,17-51,10	1,80-37,35	52,27-88,87	0,96-42,79

Powyższa prawidłowość dla form ogólnych (t) obejmuje piaski i częściowo utwory pyłowe. Konsekwencją tego jest obniżanie się zawartości analizowanych form w profilu wraz z głębokością. Pozostałe analizowane grupy (pg, gl, fl) z reguły charakteryzują się niższymi wartościami wskaźnika wzbogacenia metali w poziomach A, a to oznacza wyższe zawartości metali w skale macierzystej. Wyjątkowo zachowuje się Pb, który zawsze występuje w zwiększonych ilościach w poziomach próchnicznych, w porównaniu do innych poziomów genetycznych (Rys. 2, Tab. 2-3). Akumulacja Pb w poziomach próchnicznych A wynika z silnego powinowactwa do substancji organicznej, przez którą jest silnie wiązany. Ponadto corocznie pewna ilość Pb ulega zwiększeniu w glebie poprzez opad atmosferyczny [11].

Tabela 2. Wskaźnik wzbogacenia***Table 2.** Enrichment index*

Grupy gleb		Piaski luźne i słabo gliniaste			Piaski gliniaste		Gliny		
Poziom gen.		A	E	B	A	B	A	E	B
Formy ogólne (t)	Mn	2,43	0,75	1,03	1,20	1,41	0,79	0,57	0,97
	Zn	2,38	0,91	1,01	1,33	1,47	0,92	0,57	1,01
	Cu	1,57	1,26	1,05	0,78	1,16	0,50	0,38	0,86
	Pb	3,10	1,67	1,47	1,73	1,64	1,01	0,64	0,99
	Cd	1,46	1,35	0,94	1,06	1,23	0,53	0,41	0,82
	Co	1,17	0,66	1,01	0,70	1,27	0,55	0,48	1,12
	Ni	1,29	1,02	1,16	0,74	1,19	0,50	0,41	1,01
	Cr	1,46	1,00	1,28	0,90	1,00	1,01	0,75	1,21
Formy ekstr. 1M HCl	Mn	6,21	0,79	0,96	2,86	2,30	1,36	0,58	0,88
	Zn	3,94	1,65	1,70	4,39	1,55	1,05	0,46	0,78
	Cu	1,79	0,78	1,13	1,51	1,19	0,75	0,53	0,76
	Pb	9,17	3,83	2,16	3,42	1,87	1,32	0,60	0,76
	Cd	1,50	0,70	1,00	2,29	3,14	0,43	0,27	0,43
	Co	1,24	0,85	0,82	0,57	0,98	0,43	0,25	0,77
	Ni	1,30	0,86	1,02	2,25	3,31	0,37	0,22	0,61
	Cr	1,08	1,15	1,49	1,09	1,49	0,62	0,49	0,76
Formy ekstr. DTPA	Mn	5,16	0,50	0,80	2,74	0,98	3,96	0,93	1,77
	Zn	5,58	3,48	2,19	4,72	1,09	4,85	1,44	1,04
	Cu	1,48	0,67	0,67	1,94	1,13	1,52	1,26	1,40
	Pb	12,56	10,04	3,60	3,75	1,16	3,61	1,59	1,24
	Cd	3,50	2,00	1,50	4,00	1,00	2,00	1,00	0,75
	Co	1,50	1,25	1,75	0,73	0,64	1,80	0,90	1,60
	Ni	2,33	1,17	1,33	3,57	1,43	1,65	0,90	1,40
	Cr	1,20	1,20	1,30	1,14	1,00	1,25	1,08	1,00

* Stosunek zawartości pierwiastka w poziomie A, E, B do jego zawartości w poziomie C.

Tabela 3. Wskaźnik wzbogacenia* oraz współczynnik korelacji r między różnymi formami metali a częściami spławialnymi (<0,02mm) i frakcją koloidalną (<0,002mm) ($\alpha=0,05$)

Table 3. Enrichment index* and correlation coefficient r between different forms of metals and fine particles (<0,02 mm) and colloidal fraction (<0,002 mm) ($\alpha=0,05$)

Grupy gleb		Utwory pyłowe		Flisz karpacki		**Utwory organiczne		Współczynnik korelacji r		
Poziom gen.		A	E	B	A	B	PO	O1	<0,02 mm	<0,002 mm
Formy ogólne (t)	Mn	1,90	1,66	1,35	1,27	1,18	6,13	3,58	0,90	0,95
	Zn	1,21	0,83	1,13	0,98	1,03	9,01	1,26	0,91	0,97
	Cu	0,83	0,46	1,00	0,55	0,71	2,22	1,68	0,90	0,96
	Pb	1,84	0,95	1,16	1,98	1,04	3,17	1,62	0,89	0,95
	Cd	1,51	0,85	1,06	0,86	0,84	1,82	1,11	0,93	0,98
	Co	0,79	0,78	1,09	0,76	0,88	2,95	1,23	0,89	0,95
	Ni	0,69	0,59	1,00	0,83	1,33	2,40	1,09	0,90	0,96
	Cr	1,06	1,03	1,15	0,90	0,97	2,15	1,22	0,88	0,94
Formy ekstr. 1M HCl	Mn	4,17	2,41	1,43	1,51	0,99	1,39	1,88	0,89	0,94
	Zn	1,77	0,76	0,98	2,32	0,84	4,37	1,10	-	0,91
	Cu	1,44	0,57	0,99	0,97	0,76	1,39	1,53	0,98	0,99
	Pb	4,45	1,42	1,22	3,43	0,93	3,67	1,78	-	0,91
	Cd	2,18	1,00	1,09	2,26	0,63	1,85	1,10	-	-
	Co	1,67	1,16	1,19	1,19	0,79	1,14	0,90	0,89	0,96
	Ni	1,72	0,41	0,65	0,66	0,57	0,80	0,86	0,94	0,99
	Cr	1,47	1,08	1,21	0,88	0,81	0,88	0,86	-	-
Formy ekstr. DTPA	Mn	3,01	2,28	1,49	1,92	1,62	0,52	0,76	0,94	0,95
	Zn	4,16	1,39	1,46	6,25	1,16	4,73	1,10	-	-
	Cu	1,02	0,64	1,24	2,41	1,30	0,82	0,85	-	-
	Pb	2,49	1,22	1,23	7,16	1,41	5,82	2,14	-	-
	Cd	3,00	1,00	1,00	4,00	1,00	2,70	1,25	-	-
	Co	1,00	0,76	1,29	2,34	1,50	1,23	0,73	-	0,92
	Ni	1,62	0,27	0,64	1,21	0,86	1,30	1,03	0,94	0,94
	Cr	1,63	1,25	1,00	1,86	1,36	0,34	0,19	-	-

* Stosunek zawartości pierwiastka w poziomie A, E, B do jego zawartości w poziomie C.

**Drugi poziom O2 w glebach organicznych w obliczeniach przyjęto jak poziom C.

W poziomach B zwiększone gromadzenie metali, w porównaniu do poziomu E czy A, można zauważyć we wszystkich analizowanych grupach gleb (formy ogólne i rozpuszczalne w HCl). Mniej jest to wyraźne dla form rozpuszczalnych w DTPA.

W poziomie PO i O1 gleb organicznych obserwuje się kumulację prawie wszystkich analizowanych metali; wskaźnik wzbogacenia waha się w poziomie PO od 1,82 do 9,01 dla form ogólnych (t), w wyciągu HCl od 1,14 do 4,37 i wyciągu DTPA od 1,23 do 5,82. W poziomie O1 wartości wskaźnika mają mniejszy zakres. Oznacza to spadek zawartości metali wraz z głębokością w profilu (Rys. 1 - 4, Tab. 3).

Wyższe wartości wskaźnika wzbogacenia (>1) w poziomach A to wynik akumulacji biologicznej a także antropogenizacji środowiska [1, 10, 19]. Natomiast zmniejszona wartość wskaźnika wzbogacenia w poziomie E to wpływ procesów glebowych [9], które są wspomagane przez klimat humidowy, charakterystyczny dla naszej strefy klimatycznej.

Współczynniki korelacji między badanymi metalami a zawartością części spławialnych i frakcji koloidalnej wskazują na istotną zależność między nimi, przede wszystkim dla form ogólnych i częściowo dla form ekstrahowanych 1M HCl (Tab. 3). Stwierdzili to również Czarnowska [3], Maciaszek [14], Gworek [7, 8] oraz Czarnowska i Gworek [4]. Dodatnią korelację między częściami spławialnymi i koloidalnymi a formami rozpuszczalnymi Mn, Zn, Cu odnotował również Sharma [17].

W glebach organicznych nie stwierdzono żadnej zależności między zawartością metali a zawartością substancji organicznej.

WNIOSKI

1. W badanych glebach Polski Wschodniej nie stwierdzono przekroczenia naturalnej zawartości metali, z wyjątkiem gleb wytworzonych z utworów fliszowych (nieznacznie przekracza wartości dla Zn, Cu, Cd, Ni i Cr).
2. Pod względem zawartości metali ciężkich badane utwory mineralne można uszeregować następująco: piaski luźne i słabogliniaste < piaski gliniaste < utwory pyłowe < gliny < skały fliszowe, zaś gleby organiczne zajmują zmienną pozycję w szeregu.
3. Obliczone współczynniki korelacji wykazują dodatnią zależność między koncentracją badanych metali (wszystkie formy) a zawartością części spławialnych i koloidalnych w glebach mineralnych.

PIŚMIENNICTWO

1. **Czarnowska K.**: Wpływ skały macierzystej na zawartość metali ciężkich w glebach. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 242, 21-30, 1984.
2. **Czarnowska K.**: Zawartość niektórych metali ciężkich w glebach wytworzonych z różnych utworów pyłowych. Roczn. Glebozn., 40(2), 107-117, 1989.
3. **Czarnowska K.**: Ogólna zawartość metali ciężkich w skałach macierzystych jako tło geochemiczne gleb. Roczn. Glebozn., 47 (supl.), 43-50, 1996.
4. **Czarnowska K., Gworek B.**: Metale ciężkie w niektórych glebach środkowej i północnej Polski. Roczn. Glebozn., 38(3), 41-57, 1987.
5. **Dobrzański H., Gliński J., Uziak S.**: Występowanie niektórych pierwiastków w glebach woj. rzeszowskiego w zależności od rodzaju skały macierzystej i typologii gleb. Ann. UMCS, E, 24, 1-25, 1970.
6. **Gliński J., Melke J., Uziak S.**: Trace element content in silt soils of the Polish Carpathian Footland region. Roczn. Glebozn., 19 (supl.), 73-82, 1968.
7. **Gworek B.**: Pierwiastki śladowe (Mn, Zn, Cr, Cu, Ni, Co, Pb, Cd) w glebach uprawnych wytworzonych z glin zwałowych i utworów pyłowych północno-wschodniego rejonu Polski. Cz. II. Ogólna zawartość pierwiastków w glebach wytworzonych z glin zwałowych. Roczn. Glebozn., 36(2), 43-59, 1985.
8. **Gworek B.**: Pierwiastki śladowe w glebach wytworzonych z utworów pyłowych północno-wschodniego regionu Polski. Roczn. Glebozn., 36(3), 41-50, 1985.
9. **Gworek B., Jeske K.**: Pierwiastki śladowe i żelazo w glebach uprawnych wytworzonych z utworów glacialnych. Roczn. Glebozn., 47 (supl.), 51-63, 1996.
10. **Kabata-Pendias A.**: Zawartość metali ciężkich w glebach uprawnych Polski. Pam. Puławski, 74, 101-111, 1981.
11. **Kabata-Pendias A., Pendias H.**: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa, 1999.
12. **Kabata-Pendias A., Piotrowska M., Motowicka-Terelak T., Maliszewska-Kordybach B., Filipiak K., Krakowiak A., Pietruch Cz.**: Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA. Biblioteka Monitoringu Środ. Warszawa, 1995.
13. **Lindsay W.L., Norvell W.A.**: Development of a DTPA soil test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper. Soil Sci. Soc. Am. J., 42, 421-428, 1978.
14. **Maciaszek W.**: Mikroelementy (Mn, Zn, Cu, B, Mo) w glebach leśnych wytworzonych ze skał fliszu karpackiego. Roczn. Glebozn., 34(3), 75-94, 1983.
15. **Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z.**: Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Katalog. Inst. Ochr. Środ., Warszawa, 1991.
16. **Sapek A., Skłodowski P.**: Rozmieszczenie Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Ni, Pb i Cd w profilach

- czarnoziemów leśno-stepowych. Roczn. Glebozn., 28(1), 71-84, 1971.
17. **Sharma B.D., Mukhopadhyay S.S., Sidhu P.S., Katyal J.C.:** Pedospheric attributes in distribution of total and DTPA-extractable Zn, Cu, Mn and Fe in Indo-Gangetic plains. *Geoderma*, 96, 131–151, 2000.
 18. **Terelak H., Stuczyński T., Piotrowska M.:** Heavy metals in agricultural soils in Poland. *Pol. J. Soil Sci.*, 30(2), 35-42, 1997.
 19. **Uziak S., Melke J., Klimowicz Z.:** Wpływ użytkowania na zawartość metali ciężkich w glebach „Ściany Wschodniej”. *Acta Agrophysica*, 48, 127-132, 2001.

INFLUENCE OF PARENT ROCK ON THE CONTENT OF HEAVY METALS IN SOILS OF EAST POLAND

J. Melke, S. Uziak, Z. Klimowicz

Department of Soil Science, Maria Curie-Skłodowska University
Akademicka 19, 20-033 Lublin
e-mail: melkej@biotop.umcs.lublin.pl

Summary. Studies were carried out in soils, developed from mineral and organic deposits in East Poland. It was found, that in most soils the natural content of metals occurred, except for soils developed from flysch rocks (insignificant exceed of Zn, Cu, Cd, Ni and Cr contents). Taking into account the amounts of heavy metals, studied soils were classed in the following sequence: loose and slightly loamy sands, loamy sands, silty formations, loams and flysch. Organic deposits occupy a variable position in this order. Manganese appeared to be element of the highest and cadmium of the lowest concentration.

Keywords: heavy metals, parent rock, East Poland.