

## Uwarunkowane litopedogenicznie rozmieszczenie Cu, Ni i Zn w profilach leśnych gleb rdzawych i glejobilicowych terasy nadzalewowej Słupia

Vertical distribution of Cu, Ni and Zn in Brunic Arenosols and Gleyic Podzols  
of the supra-flood terrace of the Słupia River as affected by litho-pedogenic factors

**Jerzy Jonczak**

Akademia Pomorska w Słupsku, Instytut Geografii i Studiów Regionalnych, ul. Partyzantów 27, 76–200 Słupsk  
Tel. +48 59 840 05 01; e-mail: jerzy.jonczak@gmail.com

**Abstract.** The aim of the study was to assess the influence of lithological and pedogenic factors in the shaping of Cu, Ni and Zn distribution patterns in the profiles of Brunic Arenosols and Gleyic Podzols of the lower supra-flood terrace of the Słupia River, which is located outside the range of significant anthropogenic sources of pollution with these metals.

The contents of the investigated metals were analyzed in aqua regia extracts of samples collected from three profiles of Brunic Arenosols, composed of river sands, and three profiles of Gleyic Podzols, composed of river sands transformed by eolian processes.

In general, river sands contained higher amounts of Ni and Zn (2.6–6.9 mg·kg<sup>-1</sup> Ni; 10.3–16.2 mg·kg<sup>-1</sup> Zn) compared to eolian sands (1.2–2.4 mg·kg<sup>-1</sup> Ni; 3.3–17.3 mg·kg<sup>-1</sup> Zn), while the content of copper tended to be higher in eolian sands (1.3–1.9 mg·kg<sup>-1</sup>) than river sands (0.1–1.5 mg·kg<sup>-1</sup>). The observed differences between the two types of sand are due to the loss of fine granulometric fractions and various minerals during eolian processes. Higher concentrations of the investigated metals in soil solum as compared to parent material are due to their uptake from deeper parts of the soil by roots and subsequent return to the soil surface by litter fall. Therefore, the highest concentrations of Cu, Ni and Zn were observed in ectohumus. In the mineral component of the soil, the highest concentrations were observed in organic matter-rich A and B horizons, which indicate close interactions between heavy metals, humic substances and iron oxides.

The vertical distribution of the investigated metals in the profiles of Gleyic Podzols indicates their leaching during podzolization. The observed contents of Cu, Ni and Zn, both in Brunic Arenosols and Gleyic Podzols, were lower than the geochemical background, which confirms that anthropogenic contamination of the studied area with these metals is marginal.

**Key words:** copper, nickel, zinc, Brunic Arenosols, Gleyic Podzols

### 1. Wstęp

Skąły macierzyste stanowią pierwotne, zróżnicowane przestrzennie pod względem zasobności źródło metali ciężkich w glebach. Do najważniejszych wtórnych źródeł należy natomiast zaliczyć suchą i mokrą depozycję atmosferyczną, wpływ podkoronowy i po pniach

(Linberg et Turner 1988; Saur et Juste 1994; Skřivan et al. 1995), opad roślinny (Silva et al. 1998) oraz wody powierzchniowe i podziemne (Logan et al. 1997; Paulson 1997). W ciągu ostatnich wieków istotnym źródłem zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi stały się emisje ze źródeł antropogenicznych, których zasięg oddziaływania może być znaczny. Nasilające się w XX

wieku zanieczyszczenie środowiska tymi substancjami znajduje odzwierciedlenie w podwyższonych ich koncentracjach we współczesnych osadach aluwialnych i stokowych (np. Taylor 1996; Martin 2000; Pasieczna 2003; Zgłobicki 2008). W dolinach rzecznych stężenie metali ciężkich w osadach teras zalewowych akumulowanych w środowisku podlegającym antropopresji jest na ogół większe niż w osadach wyższych teras, akumulowanych w okresach braku istotnego wpływu człowieka (Brewer et Taylor 1997).

Zawarte w glebach metale ciężkie występują w różnych formach, w różny sposób powiązanych z pozostałymi składnikami gleb. Zastosowanie odpowiednich procedur ekstrakcji pozwala wydzielić formy rozpuszczalne w wodzie, wymienne, związane z węglanami, z tlenkami żelaza i manganu, organiczne i rezydualne (Tessier et al. 1979; Sauvé et al. 2000; Kabała et Singh 2001; Konradi et al. 2005; Degryse et al. 2009). Poszczególne formy charakteryzują się zróżnicowaną dostępnością dla roślin i mobilnością. Zarówno formy jak i dostępność biologiczna metali ciężkich kształtowane są w znacznej mierze przez kompleks cech fizykochemicznych gleb, szczególnie ich odczyn (Martinez et Motto 2000; Strobel et al. 2005; McAlister et al. 2006; Fijałkowski et al. 2012).

Badania koncentracji metali ciężkich w glebach i ich specjacji prowadzone są głównie na obszarach antropogenicznie zanieczyszczonych. Stosunkowo rzadko podejmowana jest problematyka naturalnych, litopedogenicznych uwarunkowań ich pionowego rozmieszczenia w różnych typach gleb (np. Ukonmaanaho et al. 2001).

Celem badań prezentowanych w niniejszej pracy była ocena roli czynników litologicznych i pedogenicznych w kształtowaniu pionowego rozmieszczenia Cu, Ni i Zn w profilach leśnych gleb rdzawych i glejbielicowych terasy nadzalewowej Słupi, zlokalizowanych poza zasięgiem istotnego wpływu antropogenicznych źródeł ich emisji.

## 2. Materiały i metody badań

### 2.1. Charakterystyka obszaru badań

Objęty badaniami fragment niższej terasy nadzalewowej Słupi zbudowany jest z luźnych, słabo i średnio wysortowanych piasków rzecznych, o miąższości dochodzącej do 4 m (Florek 1989), których wiek termoluminescencyjny (TL) został wyznaczony na około 9000 lat BP (Jonczak et al. 2013). Wykształcone z tych piasków gleby 5100–4200 lat temu były rozwiewane, co doprowadziło do powstania, zazwyczaj miejscowo, w obniżeniach terenu, pokryw eolicznych o miąższości nie

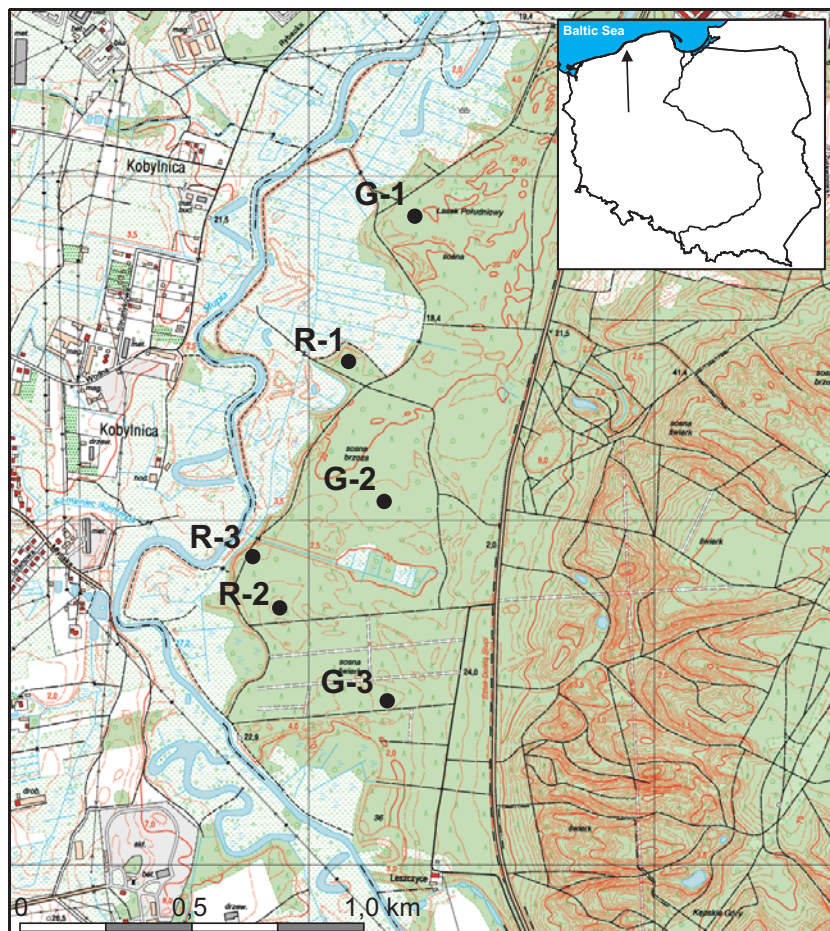
przekraczającej 2 m. Cechy teksturalne piasków eolicznych nie odbiegają istotnie od cech piasków rzecznych, co potwierdza ich pochodzenie z lokalnych źródeł i transport na niewielką odległość (Florek 1989). Powtórne uruchomienie procesów eolicznych, które miało miejsce około 400–500 lat temu związane było z lokalnymi wylesieniami terenu (Jonczak et al. 2013). Procesy te, w niektórych miejscach doprowadziły do nadbudowania ówczesnych gleb warstwami eolicznymi o miąższości 20–30 centymetrów (profile G-1, G-2).

Z piaskami rzecznyymi związane są gleby rdzawe, a z piasków eolicznych, w warunkach płytko zalegającego zwierciadła wód gruntowych, powstały gleby glejbielicowe z bogatym w próchnicę i relatywnie ubogim w wolne tlenki żelaza poziomem orsztynowym (Jonczak et al. 2013). Na początku XX wieku centralna część badanego fragmentu terasy została odwodniona, co doprowadziło do lokalnego obniżenia poziomu wód gruntowych i w następstwie stopniowego przekształcenia gleb glejbielicowych torfiastych w glejbielicowe murszaste. Niewątpliwie ważnym czynnikiem w rozwoju gleb badanego obszaru były również lokalne wylesienia oraz antropogeniczne zmiany składu gatunkowego lasów w ostatnich wiekach. Współcześnie na całym badanym obszarze dominuje sosna zwyczajna z domieszką świerka pospolitego, dębu szypułkowego, buka zwyczajnego i brzozy brodawkowatej. Obszar położony jest poza zasięgiem istotnych antropogenicznych źródeł emisji Cu, Ni i Zn. Znajduje to odzwierciedlenie w niskim stężeniu tych metali nawet w glebach miejskich Słupska, w których rzadko obserwuje się niewielkie przekroczenia wartości tła geochemicznego (Pasieczna 2003; Parzych et Jonczak 2014).

### 2.2. Metody badań

Badania terenowe przeprowadzono w roku 2010. Wykonano 15 odkrywek glebowych, opisano profile gleb i z poszczególnych poziomów genetycznych pobrano próbki do analiz laboratoryjnych. Opis poziomów genetycznych gleb oraz ich pozycję systematyczną przyjęto za V wydaniem „Systematyki gleb Polski” (Marcinek et al. 2011). Zawartość metali ciężkich oznaczono w trzech profilach gleb rdzawych właściwych i trzech profilach gleb glejbielicowych (orsztynowych i murszastych), w których morfologii nie stwierdzono przekształceń antropogenicznych (ryc. 1). Jedynie w profilu R-1 występują cechy mogące wskazywać na porolny charakter gleby. W glebach oznaczono:

– gęstość objętościową – metodą suszarkowo-wagową w próbkach o nienaruszonej strukturze pobranych do stalowych cylindrów o objętości 100 cm<sup>3</sup>,



**Rycina 1. Lokalizacja profili glebowych na obszarze niższej terasy nadzalewowej Słupii: G – gleby glejbielicowe; R – gleby rdzawe**  
 Figure 1. Soil profile locations on the area of lower supra-flood terrace of the Słupia River: G – Gleyic Podzols; R – Brunic Arenosols

– skład granulometryczny – metodą łączoną sitową i pipetową. Zastosowano podział na frakcje i grupy granulometryczne wg PTG (2008),

– pH – potencjometrycznie w zawiesinie z wodą i roztworem KCl o stężeniu  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , w proporcji gleba : woda/KCl 1:2,5,

– zawartość węgla organicznego ( $C_{\text{org}}$ ) – w próbkach mineralnych metodą Tiurina, a w próbkach organicznych metodą Alena,

– zawartość Cu, Ni i Zn – w roztworze po mineralizacji w wodzie królewskiej (układ otwarty z chłodnicami zwrotnymi) metodą emisyjnej spektrometrii atomowej z plazmą wzbudzoną mikrofalowo (Agilent 4100 MP-AES). Celem kontroli jakości analiz równolegle oznaczano zawartość metali w dwóch certyfikowanych materiałach odniesienia.

### 2.3. Charakterystyka gleb

Wszystkie badane gleby co najmniej od ponad wieku funkcjonują pod zbiorowiskami leśnymi z dominacją sosny zwyczajnej (tab. 1). Są to gleby lekkie o uziarnieniu piasków luźnych, a w niektórych poziomach gleb

rdzawych o uziarnieniu piasków słabogliniastych. Sumaryczna zawartość frakcji pyłowej i ilowej nie przekracza 6,9% w glebach rdzawych (tab. 2) i 4,3% w glebach glejbielicowych (tab. 3). Gleby charakteryzują się kwaśnym i bardzo kwaśnym odczynem.  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  poziomu organicznego gleb rdzawych mieści się w granicach od 3,53 do 4,78, a gleb glejbielicowych od 3,62 do 4,66. Kwasowość części mineralnej gleb jest najniższe z reguły w poziomie próchnicznym i wynosi ono 3,81–4,56 w glebach rdzawych i 3,80–3,97 w glebach glejbielicowych. Obserwowany wzrost odczynu wraz z głębokością we wszystkich profilach należy wiązać z wpływem wód gruntowych (tab. 2, 3). Gleby rdzawe są umiarkowanie zasobne w węgiel organiczny, którego zawartość w poziomach próchnicznych wynosi od 9,9 do 48,6  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  (tab. 2). Znacznie większą zawartością tego składnika charakteryzują się gleby bielcowe. W poziomie próchnicznym (wyłączając inicjalny poziom próchniczny powstały w młodych warstwach eolicznych) zawierają węgiel organiczny w ilości 32,3–77,0  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , a w poziomie orsztynowym – 13,0–35,6  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  (tab. 3).

**Tabela 1. Poziom wód gruntowych i skład gatunkowy drzewostanu w otoczeniu badanych profili glebowych (kolejność gatunków wg ich malejącego udziału w drzewostanie)**

Table 1. Groundwater level and tree-species composition of stands in the vicinity of soil profiles (order of species according to their declining share in stands)

Numer profilu Profile number	Poziom wody gruntowej Groundwater level [m]	Skład drzewostanu Tree species composition
R-1	2.0	So, Brz, Bk, Dbszyp / Scots pine, Silver birch, Beech, Pedunculate oak
R-2	3.0	So, Dbszyp / Scots pine, Pedunculate oak
R-3	3.0	So, Dbszyp / Scots pine, Pedunculate oak
G-1	1.2	So, Św, Dbszyp / Scots pine, Norway spruce, Pedunculate oak
G-2	2.0	So, Dbszyp / Scots pine, Pedunculate oak
G-3	2.0	So, Brz, Bk / Scots pine, Silver birch, Beech

**Tabela 2. Wybrane właściwości gleb rdzawych**

Table 2. Selected properties of Brunic Arenosols

Poziom genetyczny Soil horizon	Głębokość Depth [cm]	Gęstość objętościowa Bulk density [g·cm <sup>-3</sup> ]	Gatunek gleby Textural group	Udział frakcji <0,05 mm Percentage of fraction <0.05 mm [%]	pH <sub>H2O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	C <sub>org.</sub> [g·kg <sup>-1</sup> ]
<b>Profil R-1</b>							
Ol	5–3				4,63	4,13	442,4
Ofh	3–0				4,70	4,08	433,6
A	0–6	1,04	pl	0,8	3,81	2,98	48,6
A(p)	6–25	1,49	ps	6,9	4,20	3,54	9,9
Bv	25–49	1,37	pl	5,0	4,67	4,20	6,1
BvC	49–68	1,48	pl	1,6	4,67	4,38	2,3
Cg1	68–105	1,52	pl	2,4	4,79	4,46	0,0
Cg2	105–140	1,46	pl	0,5	4,94	4,52	0,0
<b>Profil R-2</b>							
Ol	10–7				4,25	3,51	461,5
Of	7–4				3,84	2,78	403,8
Oh	4–0				3,53	2,40	391,9
AEs	0–7	1,04	pl	1,7	4,03	2,97	10,3
Bvhs	7–40	1,39	pl	0,1	4,55	4,07	6,1
BvC	40–65	1,53	pl	1,9	4,05	3,33	11,0
C	65–150	1,53	pl	1,5	4,84	4,63	0,0
<b>Profil R-3</b>							
Ol	9–6				4,78	4,32	502,5
Of	6–4				4,65	3,97	362,8
Oh	4–0				3,99	2,99	309,3
A1	0–19	1,40	ps	6,7	4,29	3,67	10,3
A2	19–31	1,36	pl	4,2	4,56	4,10	7,3
ABv	31–45	1,37	pl	3,7	4,69	4,19	5,1
Bv	45–70	1,45	pl	2,6	4,54	4,30	3,2
Cg1	70–110	1,56	pl	0,0	4,81	4,43	0,0
Cg2	110–150	1,53	pl	0,5	5,02	4,53	0,0

\* według klasyfikacji Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego (Marcinek et al. 2011): pl – piasek luźny, ps – piasek słabo gliniasty  
after soil classification of Polish Society of Soil Science 2011 (Marcinek et al. 2011): pl – loose sand, ps – loamy sand

**Tabela 3. Wybrane właściwości gleb glejbielicowych**

Table 3. Selected properties of Gleyic Podzols

Poziom genetyczny Soil horizon	Głębokość Depth [cm]	Gęstość objętościowa Bulk density [g·cm <sup>-3</sup> ]	Gatunek gleby Textural group	Udział frakcji <0.05 mm [%] Percentage of fraction <0.05 mm [%]	pH <sub>H2O</sub>	pH <sub>KCl</sub>	C <sub>org.</sub> [g·kg <sup>-1</sup> ]
<b>Profil G-1</b>							
Ol	6–4				4,33	3,65	477,6
Of	4–3				4,38	3,68	415,7
Oh	3–0				3,80	2,79	274,4
AEs	0–6	1,26	pl	0,4	3,80	2,96	23,5
Bhs	6–18	1,47	pl	1,1	4,26	3,69	7,2
2AEs	18–31	1,37	pl	1,0	4,11	3,49	35,1
2Es	31–40	1,39	pl	1,0	4,30	3,56	5,4
2Brg	40–58	1,48	pl	4,3	4,35	3,75	35,6
2Bhsg/C	58–92	1,51	pl	0,8	4,95	4,53	3,3
3Cg	92–130	1,55	pl	0,7	4,85	4,62	-
<b>Profil G-2</b>							
Ol	12–10				4,55	3,97	463,7
Of	10–3				3,92	2,91	348,2
Oh	3–0				3,62	2,59	302,9
Es	0–7	1,39	pl	1,7	3,99	3,06	16,5
Bhs/C	7–13	1,45	pl	0,0	4,90	4,34	1,7
2A	13–20	1,19	pl	3,1	3,95	3,27	77,0
2Es	20–32	1,42	pl	1,8	4,35	3,60	5,4
2Brg	32–51	1,54	pl	4,1	4,38	3,77	20,9
2Bhsg	51–76	1,44	pl	1,3	4,66	4,48	3,7
2Cg	76–123	1,56	pl	0,6	4,82	4,41	-
3Cg	123–150	1,57	pl	1,5	4,94	4,55	-
<b>Profil G-3</b>							
Ol	3–0				4,66	4,15	489,7
Au	0–31	1,21	pl	1,9	3,97	3,21	32,3
Es	31–42	1,32	pl	1,5	4,76	3,61	5,2
Brg	42–73	1,52	pl	3,1	5,17	4,03	13,0
Br/Cg	73–140	1,50	pl	0,6	5,48	4,26	4,6
Cg	140–200	1,52	pl	1,8	5,77	4,48	-

### 3. Wyniki i dyskusja

Właściwości chemiczne i fizyczne materiałów macierzystych, charakter gospodarki wodnej i roślinność należą do kluczowych naturalnych czynników determinujących pionowe różnicowanie zawartości metali ciężkich w czasie rozwoju gleb (Silva et al. 1998; Rusek et al. 2005; Kabała et al. 2008). Dominujący w strefie klimatu umiarkowanego przemywny typ gospodarki wodnej sprzyja wypłukiwaniu różnych składników gleb, w tym metali ciężkich. Intensywność tego procesu warunkowana jest cechami fizycznymi i fizykochemicznymi gleb (jak tekstura, gęstość objętościowa, poro-

watość, pojemność sorpcyjna, odczyn) oraz formami metali. Luźne piaski rzeczne i eoliczne, z których zbudowane są gleby badanego fragmentu terasy nadzalewowej Słupi nie stanowią ograniczenia dla przemieszczającej się wody. Mobilności metali sprzyja również kwaśny i silnie kwaśny odczyn gleb. Czynnikiem różnicującym schematy pionowego rozmieszczenia metali w badanych glebach rdzawych i glejbielicowych może być różna głębokość zalegania wód gruntowych. Współcześnie występują one poza zasięgiem solum w glebach rdzawych i w obrębie solum gleb glejbielicowych.

Cu, Ni i Zn, będące ważnymi dla roślin mikroelementami, są pobierane przez systemy korzeniowe, a następnie częściowo zwracane na powierzchnię gleby jako składnik opadu roślinnego. Ich koncentracja w opadzie zależy przede wszystkim od składu gatunkowego zbiorowisk roślinnych oraz od zespołu czynników siedliskowych warunkujących dostępność biologiczną. Występując w zbyt wysokim stężeniu w opadzie roślinnym mogą stanowić czynnik ograniczający tempo jego rozkładu (Strojan 1978; Berg et al. 1991; Cotrufo et al. 1995). Wartości krytyczne stężeń są jednak relatywnie wysokie i przekraczane są jedynie w obszarach silnie zanieczyszczonych antropogenicznie (Tyler 1992).

W glebach leśnych maksymalne stężenia metali ciężkich obserwuje się z reguły w poziomie organicznym. Jest to skumulowany efekt suchej i mokrej depozycji atmosferycznej tych metali na powierzchni terenu,

**Tabela 4. Rozmieszczenie metali ciężkich w profilach gleb rdzawych**

Table 4. Vertical distribution of heavy metals in the profiles of Brunic Arenosols

Poziom genetyczny Soil horizon	Głębokość Depth [cm]	Cu [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Ni [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Zn [mg·kg <sup>-1</sup> ]
<b>Profil R-1</b>				
Ol	5–3	10,2	8,0	60,8
Ofh	3–0	12,4	10,9	87,5
A	0–6	3,9	3,4	18,2
A(p)	6–25	3,3	3,3	24,4
Bv	25–49	2,5	3,5	25,0
BvC	49–68	2,1	3,9	19,7
Cg1	68–105	1,5	3,9	16,2
Cg2	105–140	1,1	2,6	11,8
<b>Profil R-2</b>				
Ol	10–7	9,8	7,7	79,5
Of	7–4	9,5	9,5	62,5
Oh	4–0	11,2	12,5	73,2
AEs	0–7	1,5	2,3	12,7
Bvhs	7–40	1,8	2,7	20,1
BvC	40–65	1,3	2,5	15,8
C	65–150	1,0	2,7	15,5
<b>Profil R-3</b>				
Ol	9–6	11,4	12,6	47,6
Of	6–4	12,3	16,1	55,0
Oh	4–0	9,3	15,6	34,5
A1	0–19	1,8	6,7	13,6
A2	19–31	2,3	6,2	11,0
ABv	31–45	2,6	4,4	13,7
Bv	45–70	0,5	6,2	12,1
Cg1	70–110	0,3	5,9	10,9
Cg2	110–150	0,1	6,9	10,3

dopływu opadu roślinnego oraz stosunkowo trwałych połączeń jonowych form metali z obdarzonymi ujemnym ładunkiem elektrycznym związkami humusowymi (Tyler 1973; Bergbäck et Carlsson 1995; Saur et Juste 1994). Również w badanych glebach maksymalne stężenia Cu, Ni i Zn obserwowano na ogół w ektopróchnicy (tab. 4, 5). Zawartość Cu w poziomach Ol była mało zróżnicowana, mimo różnic w składzie gatunkowym drzewostanów (tab. 1), i wahała się od 9,5 do 11,4 mg·kg<sup>-1</sup> (tab. 4, 5). W poziomach Of, Oh i Ofh obserwowano na ogół nieznaczny wzrost stężenia Cu, maksymalnie do 12,4 mg·kg<sup>-1</sup>. Obserwowane stężenia Cu były zazwyczaj kilkakrotnie mniejsze niż w poziomie organicznym profili gleb rdzawych i bielcowych z obszaru Polski północnej według „Atlasu gleb leśnych Polski” [Brożek, Zwydak 2003: profile nr 81, 109 (Tuchola), 91 (Gryfino), 94 (Osie), 95, 103, 111 (Kliniska), 98 (Gdańsk), 101 (Dobrocin), 112, 120 (Wejherowo)].

**Tabela 5. Rozmieszczenie metali ciężkich w profilach gleb glejobielcowych**

Table 5. Vertical distribution of heavy metals in the profiles of Gleyic Podzols

Poziom genetyczny Soil horizon	Głębokość Depth [cm]	Cu [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Ni [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Zn [mg·kg <sup>-1</sup> ]
<b>Profil G-1</b>				
Ol	6–4	9,5	6,6	52,9
Of	4–3	10,0	7,0	49,2
Oh	3–0	8,2	7,5	26,6
AEs	0–6	1,9	1,4	6,6
Bhs	6–18	2,2	2,4	9,5
2AEs	18–31	2,4	2,4	4,1
2Es	31–40	1,2	1,3	3,9
2Brg	40–58	1,6	2,4	7,4
2Bhsg/C	58–92	1,5	2,8	7,5
3Cg	92–130	1,6	3,1	8,8
<b>Profil G-2</b>				
Ol	12–10	9,7	8,1	75,1
Of	10–3	9,6	9,6	66,7
Oh	3–0	8,4	14,0	54,3
Es	0–7	3,8	2,8	19,1
Bhs/C	7–13	1,8	3,0	21,3
2A	13–20	2,6	2,9	14,7
2Es	20–32	0,9	1,6	12,0
2Brg	32–51	1,2	2,2	14,4
2Bhsg	51–76	1,2	2,8	17,2
2Cg	76–123	1,3	2,4	17,3
3Cg	123–150	1,3	2,2	13,2
<b>Profil G-3</b>				
Ol	3–0	9,6	13,7	94,7
Au	0–31	2,0	5,4	6,6
Es	31–42	0,2	3,5	4,4
Brg	42–73	0,3	6,0	8,3
Br/Cg	73–140	1,3	0,4	6,3
Cg	140–200	1,9	1,2	3,3

Znacznie większe różnice pomiędzy poszczególnymi profilami badanych gleb obserwowano pod względem zawartości Ni i Zn. Zawartość Ni w poziomie O1 wahała się od 6,6 mg·kg<sup>-1</sup> w profilu G1 do 13,7 w profilu G3, a w pozostałych podpoziomach ektopróchnicy od 7,0 do 16,1 mg·kg<sup>-1</sup> (tab. 4, 5). Z kolei Zn występował w ilości 47,6–94,7 mg·kg<sup>-1</sup> w poziomach O1 i 26,6–87,5 mg·kg<sup>-1</sup> w pozostałych poziomach organicznych. Stwierdzone stężenia Ni i Zn nie odbiegały od wartości podanych dla tego typu gleb leśnych Polski północnej w „Atlasie gleb leśnych Polski” (Brożek, Zwydak 2003: Ni od 5,1 mg·kg<sup>-1</sup> w profilu 91 do 13,6 mg·kg<sup>-1</sup> w profilu nr 94, a Zn od 36,0 mg·kg<sup>-1</sup> w profilu nr 81 do 82,0 w profilu 103).

Uwalniane w procesie mineralizacji opadu roślinnego metale ciężkie są sorbowane przez mineralne i organiczne składniki gleb, pobierane przez systemy korzeniowe roślin i mikroorganizmy oraz wyflukiwane w głąb gleb. Proporcje pomiędzy wymienionymi procesami są zróżnicowane przestrzennie i w czasie. Zawartość Cu, Ni i Zn w poziomach mineralnych badanych gleb była kilkakrotnie niższa niż w ektopróchnicy. Stężenia mniejsze niż wartości tła geochemicznego (5,4 mg·kg<sup>-1</sup> dla Cu; 4,9 mg·kg<sup>-1</sup> dla Ni i 27,0 mg·kg<sup>-1</sup> dla Zn) potwierdzają brak istotnego wpływu antropogenicznych źródeł zanieczyszczeń środowiska badanymi pierwiastkami. Mała koncentracja metali ciężkich uwarunkowana jest również lekkim składem granulometrycznym gleb. Liczne badania dowodzą, że stężenie Cu, Ni i Zn, jak również wielu innych metali, jest ściśle, dodatnio skorelowane ze stopniem rozdrobnienia mineralnej części gleby, szczególnie z zawartością ilitu (np. Kabała et al. 2008). Stężenie Cu w glebach rdzawych mieściło się w przedziale 0,1–3,9 mg·kg<sup>-1</sup>, a w glebach glejbielicowych 0,2–3,8 mg·kg<sup>-1</sup>. Minimalne stężenie Cu występowało w materiale macierzystym, a maksymalne w poziomach próchnicznym i wzbogacania. Nikiel w poziomach mineralnych gleb rdzawych występował w ilości 2,3–6,9 mg·kg<sup>-1</sup>, wykazując niewielkie zróżnicowanie pionowe. Zakres stężeń tego pierwiastka w profilach gleb glejbielicowych był nieco większy i wynosił 0,4–6,0 mg·kg<sup>-1</sup>. Maksymalne koncentracje odnotowane w poziomach próchnicznych i wzbogacania tych gleb świadczą o ścisłym związaniu pierwiastka z materią organiczną, która jest jednym z najefektywniejszych sorbentów metali (Leenaers et al. 1988; Logan et al. 1997; Charriau et al. 2011). Istotnymi sorbentami są również wolne tlenki żelaza (Dąbkowska-Naskręt 2013), które w profilach gleb rdzawych i bielcowych skoncentrowane są w poziomach wzbogacania. Obserwowane stężenia Cu i Ni mieściły się w zakresie wartości notowanych przez Brożka i Zwydaka (2003) w profilach leśnych gleb rdzawych i bielcowych Polski północnej.

Stężenie Zn w poziomach mineralnych gleb rdzawych wynosiło 10,3–25,0 mg·kg<sup>-1</sup>, a w glebach glejbielicowych 3,3–21,3 mg·kg<sup>-1</sup>. Degryse i Smolders (2006) w niezanieczyszczonych antropogenicznie glebach bielcowych na obszarze Belgii notowali niższe zawartości tego pierwiastka – 4,5–13,3 mg·kg<sup>-1</sup>. Niższe wartości zarejestrowali również Brożek i Zwydak (2003) w glebach rdzawych i bielcowych Polski. W profilach badanych gleb rdzawych maksymalne wartości stężeń Zn obserwowano w poziomach wzbogacania i próchnicznym, a minimalne w materiale macierzystym.

Schematy rozmieszczenia Zn w poszczególnych profilach gleb glejbielicowych były zróżnicowane. W profilu G-1 maksima występowały w inicjalnym, przypowierzchniowym poziomie Bhs oraz poziomie 3Cg, w profilu G-2 w inicjalnych poziomach Es i Bhs/C, a w profilu G-3 w poziomie Brg. Rozmieszczenie Zn w profilach tych gleb świadczy o pionowym jego przemieszczaniu w trakcie bielcowania wraz z rozpuszczalnymi frakcjami materii organicznej. Podobny schemat rozmieszczenia Zn w profilach niezanieczyszczonych gleb bielcowych obserwowali Degryse i Smolders (2006). Z kolei w obszarach zanieczyszczonych tym metalem maksymalne stężenia pierwiastka wymienieni autorzy notowali w poziomach próchnicznych. Schemat rozmieszczenia zarówno Zn, jak i innych metali ciężkich w profilach gleb bielcowych może być zatem wskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska tymi substancjami.

#### 4. Podsumowanie

Wyniki badań przeprowadzonych na obszarze niższej terasy nadzalewowej Słupi uwidaczniają rolę czynników litogenicznych i pedogenicznych w kształtowaniu przestrzennej i pionowej zmienności stężeń Cu, Ni i Zn w glebach leśnych obszarów niezanieczyszczonych antropogenicznie. Słabo wysortowane piaski rzeczne stanowiące materiał macierzysty gleb rdzawych, zdeponowane we wczesnym holocenie, zawierały 0,1–1,5 mg·kg<sup>-1</sup> Cu, 2,6–6,9 mg·kg<sup>-1</sup> Ni i 10,3–16,2 mg·kg<sup>-1</sup> Zn. W okresie 5100–4200 lat BP miejscami nastąpiła ich eolizacja, w efekcie której w lokalnych obniżeniach terenu powstały niewielkie pokrywy eoliczne zbudowane z materiału częściowo zubożonego w porównaniu z materiałem wyjściowym o pył, ilt i minerały cięższe od kwarcu. Piaski eoliczne, będące materiałem macierzystym gleb glejbielicowych zawierały nieco większe stężenie Cu (1,3–1,9 mg·kg<sup>-1</sup>) i na ogół mniejsze stężenie Ni (1,2–2,4 mg·kg<sup>-1</sup>) i Zn (3,3–17,3 mg·kg<sup>-1</sup>).

W trakcie rozwoju gleb Cu, Ni i Zn były przemieszczane poprzez roślinność z głębszych warstw gleby na jej powierzchnię, co doprowadziło do ich koncentracji w

solum. Współcześnie maksymalne stężenie badanych metali występuje w ektopróchnicy. Jest to typowy układ obserwowany w glebach leśnych. Nie odnotowano znaczących różnic pomiędzy ektopróchnicą gleb rdzawych i glejbielicowych pod względem koncentracji badanych metali, mimo przestrzennego zróżnicowania składu gatunkowego drzewostanów. Obserwowano natomiast różnice w schemacie rozmieszczenia Cu, Ni i Zn w solum gleb. W glebach glejbielicowych minimalne stężenia odnotowano w poziomach eluwalnych, a maksymalne w poziomach orsztytowych i próchnicznych, co świadczy o przemieszczaniu metali wraz z przemieszczającymi się wodami oraz o ścisłym powiązaniu schematów ich rozmieszczenia z procesem bielicowania. Na zależności takie wskazują również inni autorzy (Degryse et Smolders 2006). W glebach rdzawych maksymalne stężenia badanych metali występowały w poziomach próchnicznych i rdzawienia. Obserwowane schematy ich rozmieszczenia wskazują na ich powiązanie ze związkami humusowymi i tlenkami żelaza, jako nośnikami i sorbentami jonów.

## Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków na badania statutowe – Akademia Pomorska, Instytut Geografii i Studiów Regionalnych, nr 13/3/13.

## Literatura

- Berg B., Ekbohm G., Söderström B., Staaf H. 1991. Reduction of decomposition rates of Scots pine needle litter due to heavy metal contamination, *Water, Air & Soil Contamination*, 59, 165–177.
- Bergbäck B., Carlsson M. 1995. Heritage of cadmium and lead. A case study of a Swedish accumulator factory. *Science of The Total Environment*, 166: 35–42.
- Brewer P.A., Taylor M.P. 1997. The spatial distribution of heavy metal contaminated sediment across terraced floodplains, *Catena*, 30: 229–249.
- Brożek S., Zwyczaj M. Atlas gleb leśnych Polski. Warszawa, Centrum Informacyjne Lasów Państwowych, ss. 467. ISBN 978-83-932256-0.
- Charriau A., Lesven L., Gao Y., Leermakers M., Baeyens W., Ouddane B., Billon G. 2011. Trace metal behaviour in riverine sediments: Role of organic matter and sulfides. *Applied Geochemistry*, 26: 80–90.
- Cotrufo M.F., De Santo A.V., Alfani A., Bartoli G., De Cristofaro A. 1995. Effects of urban heavy metal contamination on organic matter decomposition in *Quercus ilex* L. woods. *Environmental Contamination*, 89, 81–87.
- Dąbkowska-Naskręt H. 2013. Nanocząsteczki – naturalne i syntetyczne tlenki żelaza w glebach. w: Jonczak J., Florek W. (red.) Środowisko glebotwórcze i gleby dolin rzecznych. Poznań-Słupsk, Wydawnictwo Naukowe Bogucki: 7–11.
- Degryse F., Smolders E., Parker D.R. 2009. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications – a review. *European Journal of Soil Science*, 60: 590–612.
- Degryse F., Smolders E. 2006. Mobility of Cd and Zn in polluted and unpolluted Spodosols. *European Journal of Soil Science*, 57: 122–133.
- Fijałkowski K., Kacprzak M., Grobelak A., Placek A. 2012. The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soils. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 15(1): 81–92.
- Florek W. 1989. Osady dna doliny Słupi i ich wiek radiowęglowy. *Zeszyty Naukowe AGH. Geologia*, 15(1–2): 73–102.
- Huang J.H., Ilgen G., Matzner E. 2011. Fluxes and budgets of Cd, Zn, Cu, Cr and Ni in a remote forested catchment in Germany. *Biogeochemistry*, 103: 59–70.
- Jonczak J., Olszak I., Łazarczyk A. 2013. Geneza, ewolucja i właściwości gleb niższej terasy nadzalewowej Słupi w południowej części Słupska, w: Jonczak J., Florek W. (red.) Środowisko glebotwórcze i gleby dolin rzecznych, Poznań-Słupsk, Wydawnictwo Naukowe Bogucki: 33–40.
- Kabała C., Singh B.R. 2001. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality*, 30: 485–492.
- Kabała C., Gałka B., Karczevska A., Chodak T. 2008. Zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w glebach różnych zbiorowisk leśnych w dolinie rzeki Dobra. *Roczniki Gleboznawcze*, 49(3/4): 72–80.
- Kalbitz K., Wennrich R. 1998. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *The Science of the Total Environment*, 209: 27–39.
- Konradi E.A., Frentiu T., Ponta M., Cordos E. 2005. Use of Sequential Extraction to Assess Metal Fractionation in Soils from Bozanta Mare, Romania. *Acta Universitatis Cibiniensis Seria F Chemia*, 8(2): 5–12.
- Leenaers H., Schouten C.J., Rang M.C. 1988. Variability of the metal content of flood deposits. *Environmental Geology and Water Sciences*, 11: 95–106.
- Lindberg S.E., Turner R.R. 1988. Factors influencing atmospheric deposition, stream export, and landscape accumulation of trace metals in forested watersheds. *Water, Air and Soil Pollution*, 39: 123–156.
- Logan E.M., Pulford I.D., Cook G.T., Mackenzie A.B. 1997. Complexation of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by peat and humic acid. *European Journal of Soil Science*, 48: 685–696.
- Marcinek J., Komisarek J., Bednarek R., Mocek A., Skiba S., Wiatrowska K. 2011. Systematyka Gleb Polski, wydanie V. *Roczniki Gleboznawcze* 62(3): ss. 193.
- Martin C.W. 2000. Heavy metal trends in floodplain sediments and valley fill, River Lahn, Germany. *Catena*, 39: 53–68.
- Martinez C.E., Motto H.L. 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils, *Environmental Pollution*, 170: 153–158.
- McAlister J.J., Smith B.J., Török A. 2006. Element partitioning and potential mobility within surface dusts on



- buildings in a polluted urban environment, Budapest. *Atmospheric Environment*, 40: 6780–6790.
- Parzych A., Jonczak J. 2014. Pine needles (*Pinus sylvestris* L.) as bioindicators in the assessment of urban environmental contamination with heavy metals. *Journal of Ecological Engineering*, 15(3): 29–38.
- Pasieczna A. 2003. Atlas zanieczyszczenia gleb miejskich Polski. Warszawa, PIG, ss 105.
- Paulson A.J. 1997. The transport and fate of Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb and SO<sub>4</sub> in a groundwater plume and in downstream surface waters in the Coeur d'Alene Mining District, Idaho, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 12: 447–464.
- PTG. 2009. Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych – PTG 2008. *Roczniki Gleboznawcze* 60(2): 5–17.
- Rusek A., Kabała C., Drozdowska J. 2005. Zawartość ołowiu, cynku i miedzi w wybranych typach próchnic leśnych Dolnego Śląska. *Roczniki Gleboznawcze*, 56(1/2): 137–146.
- Saur E., Juste C. 1994. Enrichment of trace elements from long-range aerosol transport in sandy podzolic soils of southwest France. *Water, Air, and Soil Pollut.*, 73: 235–246.
- Sauvé S., Hendershot W., Allen H.E. 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science & Technology*, 34: 1125–1131.
- Silva C.A.R., Lacerda L.D., Ovalle A.R., Rezende C.E. 1998. The dynamics of heavy metals through litterfall and decomposition in a red mangrove forest. *Mangroves and Salt Marshes*, 2: 149–157.
- Skřivan P., Rusek J., Fottová D., Burian M., Minařík L. 1995. Factors affecting the content of heavy metals in bulk atmospheric precipitation, throughfall and stemflow in central Bohemia, Czech Republic. *Water, Air, and Soil Pollution*, 85: 841–846.
- Strobel B.W., Borggaard O.K., Hansen H.C.B., Andersen M.K., Raulund-Rasmussen K. 2005. Dissolved organic carbon and decreasing pH mobilize cadmium and copper in soil. *European Journal of Soil Science*, 56: 189–196.
- Strojan C.L. 1978. Forest leaf litter decomposition in the vicinity of a zinc smelter. *Oecologia*, 32: 203–12.
- Taylor M.P. 1996. The variability of heavy metals in floodplain sediments: a case study from mid Wales. *Catena*, 28: 71–87.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844–850.
- Tyler G. 1973. Heavy metal pollution and decomposition of spruce needle litter. *Oikos*, 24: 402–416.
- Tyler G. 1992. Critical concentrations of heavy metals in the mor horizon of Swedish forests. Solna, Swedish Environmental Protection Agency, Report 4078, pp. 38.
- Ukonmaanaho L., Starr M., Mannio J., Ruocho-Airola T. 2001. Heavy metal budgets in two headwater forested catchments in background area of Finland. *Environmental Pollution*, 114: 63–75.
- Zgłobicki W. 2008. Geochemiczny zapis działalności człowieka w osadach stokowych i rzecznych, Lublin, UMCS s. 240. ISBN: 978-83-227-2866-6.

