

\*Andrzej GREINERT, Michał DRAB

## ZAWARTOŚĆ MIEDZI I CYNKU W REKULTYWOWANYCH GRUNTACH POKOPALNIANYCH REJONU ŁĘKNICY

## COPPER AND ZINC CONTENT IN POST-MINING GROUNDS IN THE ŁĘKNICA LOCALITY

Zakład Ochrony i Rekultywacji Gruntów, Instytut Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski

**Abstract.** The paper presents the variability of the copper and zinc content in post-mining soils in subtotal and extracted in 0.1 M HCl forms obtained after 24 years from the start of field experiment. Described experiment was founded in outside dumps of the former lignite mine "Friendship of Nations", near Łęknica. Two test objects of different ages of the Scots pine at the start (2 and 6 years old) have been founded, within the plots constructed with differentiated mineral fertilization. During the technical reclamation trace elements have been introduced to grounds with the waste lime from Zinc Smelter in Miasteczko Śląskie. After 24 years there has been a low content of trace elements in grounds reported – subtotal form: 2–209 (av. 35) mg Zn · kg<sup>-1</sup>, 0.2–58.7 (av. 5.0) mg Cu · kg<sup>-1</sup>, form determined in 0.1M HCl: 0.1–106.0 (av. 14.7) mg Zn · kg<sup>-1</sup>, 0.1–7.9 (av. 1.0) mg Cu · kg<sup>-1</sup>. The content of Cu and Zn showed a dependence on the depth of sampling. Regardless of the type of fertilization, higher levels of the two determined forms of copper and zinc were found in the forest litter. With the increasing depth of sampling it has been indicated very clearly decrease of the both forms of Cu and Zn content. Participation of form marked in 0.1 M HCl in a subtotal form was varied (Zn: 1.1–91.7%, Cu: 1.1–78.0%), but often exceeded 50%. This corresponded with a very strong acidity of post-mining grounds on presented areas.

**Słowa kluczowe:** cynk w glebach, miedź w glebach, rekultywacja leśna.

**Key words:** Cu in soils, forest reclamation, Zn in soils.

### WSTĘP

Tereny przemysłowe odznaczają się zróżnicowanym składem chemicznym, nierzadko budzącym uzasadniony niepokój z racji zbyt niskiej lub podwyższonej zawartości metali ciężkich. Część z tych pierwiastków pełni ważne funkcje w metabolizmie roślin, będąc koniecznymi dla ich egzystencji składnikami roztworu glebowego (Fränzle 2010, Schulín i in. 2010).

---

\* Adres do korespondencji – Corresponding author: dr hab. inż. Andrzej Greinert, prof. UZ, Zakład Ochrony i Rekultywacji Gruntów, Instytut Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski, ul. Prof. Z. Szafrana 15, 65-516 Zielona Góra, e-mail: A.Greinert@iis.uz.zgora.pl.

Dla pokrycia zapotrzebowania roślin w składniki mineralne nie bez znaczenia jest występowanie w glebach form składników potencjalnie dostępnych dla roślin. Jest to szczególnie ważne w glebach powstałych na terenach przemysłowych związanych z wydobyciem surowców energetycznych (Krzaklewski i in. 1997, Greinert i in. 2009). Gleby te utworzone są najczęściej z gruntu-skały posiadającej bardzo niekorzystne właściwości. W takich warunkach, nawet gdy składniki występują w ilościach odpowiednich dla roślin, na skutek niekorzystnych właściwości cierpią one na niedobory składników mineralnych, w tym także mikroelementów jak Cu i Zn.

Wśród najważniejszych właściwości decydujących o pobieraniu składników, w tym Cu i Zn, największe znaczenie ma odczyn gleb. Ważne są także: zawartość próchnicy, skład granulometryczny, pojemność sorpcyjna, aktywność mikrobiologiczna oraz całkowita zawartość w glebie Cu i Zn (Gworek 1986, Dudka 1992, Spiak 1998, Stępień i in. 2004, Schulin i in. 2010).

Badania Mc Bride (1994) oraz Szerszenia i in (1998) wykazały, że w silnie przemywanych glebach kwaśnych może dojść do wymycia cynku i miedzi, a tym samym do deficytów tych składników w glebach. W literaturze opisywane są antagonistyczne relacje miedzi i cynku (Kabała i Szerszeń 1989, Alloway i Ayres 1999, Stępień i in. 2004). Cytowane są też antagonizmy między Cu i P oraz Cu i Ca (Kabata-Pendias i Pendias 1999), Zn i Ca (Lindsay i Norvell 1978) oraz Zn i P (Xie i Mackenzie 1989; Moraghan i Mascagni 1991) oraz deficyt powodowany wzmożoną sorpcją glebową.

Celem pracy była ocena zmian zawartości form ogólnej i potencjalnie dostępnej Cu i Zn w glebach rekultywowanych terenów powydobywczych, w inicjalnej fazie tworzenia się gleb z gruntu bezglebowego, na tle podstawowych właściwości fizyczno-chemicznych warunkujących sorpcję i desorpcję tych pierwiastków.

## MATERIAŁ I METODY

Prace badawcze prowadzono na zwałowisku zewnętrznym byłej kopalni węgla brunatnego „Przyjaźń Narodów”. Tereny pokopalniane po zamknięciu kopalni poddano rekultywacji. Powierzchnie wyrównano spychaczami, neutralizowano wapnem odpadowym z Huty Cynku w Miasteczku Śląskim w dawce  $50 \text{ Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$  oraz nawożono mączką fosforytową w ilości  $5 \text{ Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$ , saletrzakiem w dawce  $200 \cdot \text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  i solą potasową 50% w dawce  $400 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ . Następnie posadzono sadzonki sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) w 1980 na obiekcie „A” i w 1984 roku na obiekcie „B”. Posadzone drzewka rozwijały się bardzo słabo, wykazując wyraźne objawy niedoborów składników mineralnych.

Dla wyjaśnienia przyczyn słabego rozwoju drzew założono w 1986 roku doświadczenia polowe, na których rosły drzewa sosny zwyczajnej. Na obiekcie „A” występowały sześciolatek nasadzenia, a na obiekcie „B” nasadzenia dwulatek. Na poletka obu obiektów zastosowano zróżnicowane warianty nawożenia mineralnego: 0, 0 + Ca, NP, NK, NPK, 2NPK, NP + Ca, NK + Ca, NPK + Ca i 2NPK + Ca (Greinert i in. 2009).

Wapno stosowano jednorazowo w listopadzie 1986 roku. Nawozy azotowe, fosforowe i potasowe wysiewano w pierwszym kwartale 1986, 1987 i 1988 roku w formach:

- N – saletry amonowej,
- P – superfosfatu pojedynczego pylastego,
- K – soli potasowej 50%.

Jesienią 2004 roku wykonano na każdym poletku odkrywki glebowe. Z profili pobrano uśrednione próbki gleby z głębokości 3–0, 0–5, 5–12, 12–22, 22–47 i 47–75 cm (obiekt „B”) i 3–0, 0–5, 5–12, 12–22, 22–47, 47–100 cm (obiekt „A”). W pracy przedstawiono kompilację wyników dla warstw: ściółki (3–0 cm), wierzchniego poziomu mineralnego (0–12 cm) oraz gruntu mineralnego (poniżej 12 cm).

W próbkach gleby oznaczono zawartość Cu i Zn w wyciągu 0,1 M HCl (wyciąg uniwersalny w badaniach amerykańskich) – (Page i in. 1982) oraz po mineralizacji w wodzie królewskiej – forma zbliżona do ogólnej (Mc Grath i Cunliffe 1985) na spektrofotometrze absorpcji atomowej Varian Spectr AA 10.

Wyniki poddano analizie statystycznej, wyliczając współczynniki korelacji liniowej Pearsona (Łomnicki 2003, Drab 2007).

Uzyskane wyniki ukazano na tle podstawowych właściwości fizyczno-chemicznych (Greinert i in. 2009). Z pracy tych autorów wynika, że materiał z hałd pokopalnianych (za wyjątkiem poziomów powierzchniowych) był mało zmieniony pod względem analizowanych cech, mimo 25-letniego okresu trwania doświadczeń (Greinert i in. 2009). W masach gruntu przeważała frakcja piasku słabo gliniastego z dużą zawartością okruchów węgla brunatnego. Kwasowość hydrolityczna była najwyższa w poziomach ściółki leśnej, przekraczając wartości  $20 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Cecha ta wraz z głębokością profili ulegała obniżeniu. Suma kationów o charakterze zasadowym (S) była również najwyższa w poziomach ściółki leśnej. Warstwy najgłębsze wykazywały niskie wartości S. Stopień wysycenia kompleksu kationami o charakterze zasadowym na obu obiektach był najwyższy w poziomach próchnicznych (A1), osiągając w nich wartości około 70%. W pozostałych poziomach profili wysycenie kompleksu zasadami było niskie i wynosiło maksymalnie 30%. Odczyn w badanych masach gruntów był bardzo niski, często osiągając wartość w KCl poniżej 3,5. Charakterystyczne jest, że w porównaniu z odczynem oznaczonym w 1989 roku nastąpiło zakwaszenie mas gruntów. Zawartość węgla organicznego oraz fosforu ogólnego w gruntach wykazały dużą zależność od głębokości pobierania próbek z profili. Najwyższe zawartości węgla i fosforu ogólnego stwierdzono w poziomach ściółki leśnej, przy czym w próbkach z obiektu „B” były one wyższe niż w próbkach z obiektu „A”. Zawartość omawianych składników zmniejszała się wraz z głębokością poboru próbek z profili glebowych.

## WYNIKI

Zawartość obu oznaczonych form Cu i Zn była najwyższa w poziomach ściółki leśnej, bez względu na miejsce poboru próbek (tab. 1 i 2). Zawartość opisywanych składników w poziomach gruntu pobranego poniżej ściółki leśnej była najczęściej niższa niż w ściółce leśnej. Najmniej obu form składników stwierdzano w próbkach pobranych z warstw najgłębszych profili.

Zawartości miedzi formy zbliżonej do ogólnej na poletkach niewapnowanych obiektu „A” (tab. 1) były silniej zróżnicowane niż w próbkach pobranych z obiektu „B”. Wahania między zawartością minimalną a maksymalną wynosiły na obiekcie „A” od 0,2 do  $48,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Odchylenie standardowe (S) wynosiło  $6,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Odpowiednio dla obiektu „B” wielkości te wynosiły od 0,5 do  $7,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , a odchylenie standardowe  $2,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Zawartości miedzi formy potencjalnie dostępnej na poletkach niewapnowanych z obiektu „A”, podobnie jak formy ogólnej, były silniej zróżnicowane niż w próbkach pobranych z obiektu „B”. Udział tej formy składnika w zawartości form ogólnych Cu na obiekcie „B” wynosił około 50%, natomiast w próbkach obiektu „A” wartość ta wynosiła około 10%.

Tabela 1. Zawartość Cu i Zn w glebach na poletkach niewapnowanych (wartości średnie, 2004)  
 Table 1. Cu and Zn content in soil on the unlimed plots (mean values, 2004)

Kombinacja nawozowa i poziom pobrania próbek Fertilizers combination and sampling depth		Obiekt A – Object A				Obiekt B – Object B			
		Cu		Zn		Cu		Zn	
		Cu <sub>og.</sub>	Cu <sub>pot.</sub>	Zn <sub>og.</sub>	Zn <sub>pot.</sub>	Cu <sub>og.</sub>	Cu <sub>pot.</sub>	Zn <sub>og.</sub>	Zn <sub>pot.</sub>
0	ściółka litter	8,4	1,5	102,4	25,7	7,0	3,0	120,6	106,0
	wierzchni poziom mineralny mineral soil horizon	3,2	0,8	110,0	6,6	6,8	3,0	107,5	80,0
	grunt mineralny mineral ground	3,2	0,1	7,4	0,4	1,1	0,4	8,1	2,7
	śr. z pola av. for field	4,1	0,5	40,3	5,7	2,8	1,2	38,4	28,5
NP	ściółka litter	12,0	1,2	110,2	25,5	6,3	2,7	115,3	104,0
	wierzchni poziom mineralny mineral soil horizon	6,0	0,5	99,9	6,4	7,7	2,7	98,5	88,0
	grunt mineralny mineral ground	3,3	0,1	5,5	0,9	0,7	0,3	11,6	1,8
	śr. z pola av. for field	5,3	0,4	39,5	5,9	2,8	1,1	43,3	33,2
NK	ściółka litter	12,5	1,4	78,3	25,7	6,8	3,3	131,9	81,0
	wierzchni poziom mineralny mineral soil horizon	2,2	0,2	20,0	4,2	7,1	2,8	86,0	68,0
	grunt mineralny mineral ground	0,9	0,1	9,1	0,6	1,2	0,7	6,0	1,0
	śr. z pola av. for field	3,1	0,3	22,5	5,4	3,1	1,5	40,3	25,5
NPK	ściółka litter	12,3	1,8	91,5	24,5	6,2	4,8	87,2	80,0
	wierzchni poziom mineralny mineral soil horizon	3,7	0,5	90,2	6,4	6,8	3,4	80,1	55,0
	grunt mineralny mineral ground	1,0	0,1	3,6	0,3	1,5	0,8	14,4	6,4
	śr. z pola av. for field	3,3	0,5	32,7	5,4	2,9	1,8	34,2	23,9
2NPK	ściółka litter	12,3	1,8	91,5	24,5	5,2	2,9	81,1	65,0
	wierzchni poziom mineralny mineral soil horizon	3,7	0,5	90,2	6,4	3,1	2,2	58,0	44,0
	grunt mineralny mineral ground	1,0	0,1	3,6	0,3	1,2	0,8	5,1	1,2
	śr. z pola av. for field	3,3	0,5	32,7	5,4	2,1	1,3	22,7	16,4
Statystyki podstawowe – Basic statistics									
Minimum		0,2	0,1	2,9	0,1	0,5	0,2	2,0	0,3
Maximum		48,6	7,9	110,2	27,6	7,7	4,8	131,9	104,0
Średnia arytmetyczna Arithmetic mean		5,3	0,6	29,9	5,6	2,7	1,4	35,8	25,5
Odchylenie standardowe Standard deviation		6,9	1,1	37,8	5,1	2,6	1,3	44,7	37,6

Cu<sub>og.</sub> – forma zbliżona do ogólnej (subtotal form), Cu<sub>pot.</sub> – forma potencjalnie dostępna dla roślin (form potentially available for plants).

Zawartość cynku ogólnego na poletkach niewapnowanych obu obiektów była mocno zróżnicowana. Wahania zawartości tego składnika na poletkach obiektu „A” wynosiły od 2,9 do 110,2 mg · kg<sup>-1</sup>, a odchylenie standardowe (S) wynosiło 37,8 mg · kg<sup>-1</sup>. Odpowiednio wartości dla obiektu „B” kształtowały się od 2,0 do 131,9 mg · kg<sup>-1</sup>, a odchylenie standardowe wynosiło 44,7 mg · kg<sup>-1</sup> (tab. 1).

Udział formy cynku oznaczonej w wyciągu 0,1 M HCl do formy ogólnej cynku na obiekcie „B” był bardzo wysoki i wynosił 70%, natomiast w próbkach pobranych z obiektu „A” udział ten był dużo niższy i wynosił średnio około 20%.

Zawartość miedzi ogólnej na poletkach wapnowanych (tab. 2) obiektu „A” była wyższa o około 60% niż na poletkach niewapnowanych.

Tabela 2. Zawartość Cu i Zn w gruntach na poletkach wapnowanych (wartości średnie, 2004)  
Table 2. Cu and Zn content in soil on the limed plots (mean values, 2004)

Kombinacja nawozowa i poziom pobrania próbek Fertilizers combination and sampling depth		Obiekt A – Object A				Obiekt B – Object B			
		Cu		Zn		Cu		Zn	
		Cu <sub>og.</sub>	Cu <sub>pot.</sub>	Zn <sub>og.</sub>	Zn <sub>pot.</sub>	Cu <sub>og.</sub>	Cu <sub>pot.</sub>	Zn <sub>og.</sub>	Zn <sub>pot.</sub>
0	ściółka litter	10,5	1,2	113,4	21,0	5,5	2,7	100,4	85,0
	wierzchni poziom mineralny mineral soil horizon	4,6	0,5	7,3	6,3	2,6	1,2	44,7	23,0
	grunt mineralny mineral ground	1,8	0,1	4,3	0,5	1,2	0,3	4,8	0,4
	śr. z pola av. for field	3,7	0,4	22,9	4,9	2,1	0,9	27,4	18,3
NP	ściółka litter	58,7	0,8	99,2	25,4	6,8	3,5	127,4	101,0
	wierzchni poziom mineralny mineral soil horizon	10,0	0,7	9,2	6,3	9,4	6,7	126,5	31,0
	grunt mineralny mineral ground	3,8	0,1	8,0	0,5	2,1	1,0	13,8	2,7
	śr. z pola av. for field	14,0	0,3	23,4	5,6	4,5	2,7	59,1	28,0
NK	ściółka litter	23,9	1,2	106,6	25,5	7,4	4,4	95,5	82,0
	wierzchni poziom mineralny mineral soil horizon	17,2	0,4	27,4	4,7	7,6	3,8	98,3	73,0
	grunt mineralny mineral ground	2,5	0,1	7,1	0,2	2,1	1,4	17,8	7,6
	śr. z pola av. for field	8,5	0,3	27,1	5,2	3,6	2,2	40,4	27,6
NPK	ściółka litter	21,0	2,3	115,8	24,3	4,6	3,2	80,6	71,0
	wierzchni poziom mineralny mineral soil horizon	6,0	0,9	110,6	6,6	3,9	2,6	77,7	49,8
	grunt mineralny mineral ground	5,4	0,2	7,3	1,5	1,8	0,9	21,3	9,7
	śr. z pola av. for field	8,1	0,6	48,9	6,2	2,5	1,5	36,5	24,1
2NPK	ściółka litter	26,5	1,3	93,1	24,7	7,5	4,2	69,2	49,8
	wierzchni poziom mineralny mineral soil horizon	6,4	0,6	97,0	6,2	1,9	1,0	9,7	2,2
	grunt mineralny mineral ground	4,1	0,1	8,1	0,6	2,1	1,2	9,1	1,4
	śr. z pola av. for field	9,9	0,4	37,1	5,5	3,4	1,9	24,2	13,7
Statystyki podstawowe – Basic statistics									
Minimum		0,2	0,1	4,0	0,1	1,1	0,1	3,3	0,1
Maximum		58,7	0,1	115,8	25,5	9,4	6,7	127,4	101,0
Średnia arytmetyczna Arithmetic mean		8,8	0,4	31,9	12,4	3,2	1,8	38,5	22,3
Odchylenie standardowe Standard deviation		17,1	0,51	43,5	9,5	2,4	1,5	43,6	32,9

Cu<sub>og.</sub> – forma zbliżona do ogólnej (subtotal form), Cu<sub>pot.</sub> – forma potencjalnie dostępna dla roślin (form potentially available for plants).

Wahania zawartości miedzi ogólnej pól wapnowanych obiektu „A” były wyższe niż w próbach z obiektu „B” i wynosiły od 0,2 do 58,7 mg · kg<sup>-1</sup>, odchylenie standardowe wyniosło 17,1 mg · kg<sup>-1</sup>, odpowiednio dla obiektu „B” wartości te mieściły się w zakresach od 1,1 do 9,4 mg · kg<sup>-1</sup>, a odchylenie standardowe wyniosło 2,4 mg · kg<sup>-1</sup>. Udział formy Cu oznaczonej w wyciągu 0,1 M HCl na poletkach wapnowanych kształtował się podobnie jak na niewapnowanych.

Średnia zawartość cynku ogólnego w gruntach wapnowanych obiektu „A” była niższa o około 7 mg · kg<sup>-1</sup> niż w próbkach pobranych z obiektu „B”. Zróżnicowanie zawartości cynku ogólnego w gruntach obiektu „B” było większe niż w próbkach pobranych z obiektu „A”. Udział cynku oznaczonego w wyciągu 0,1 M HCl w ogólnej formie pól wapnowanych był wysoki i wynosił dla obiektu „B” 60%, a dla obiektu „A” około 40%.

## DYSKUSJA

Głębokość pobierania próbek okazała się czynnikiem bardziej różnicującym zawartość miedzi ogólnej w badanych gruntach pokopalnianych niż zastosowane nawożenie. Zawartość tego składnika w poziomach ściółki leśnej wahała się w zakresie od 8,4 do 58,7 mg · kg<sup>-1</sup> na obiekcie „A” (pod nasadzeniem starszym) i od 4,6 do 7,5 mg · kg<sup>-1</sup> w próbkach pobranych z obiektu „B” (pod nasadzeniem młodszym). Wyższą zawartość miedzi stwierdzono na poletkach wapnowanych. Uzyskane zakresy zawartości korespondują z wynikami cytowanymi przez Kabatę-Pendias i Pendiasa (1999) oraz Skłodowskiego i Zarzycką (1997).

Wraz ze wzrostem głębokości, w utworach pokopalnianych stwierdzano zmniejszenie się zawartości miedzi. Mniejszy spadek zawartości miedzi w poziomach głębszych w porównaniu z poziomem ściółki leśnej (od 2 do 12 razy) wystąpił na poletkach niewapnowanych, natomiast na poletkach wapnowanych spadek ten był dużo większy i na obiekcie „A” wyniósł około 15 razy. Mniejsze spadki zawartości miedzi w poziomach skały macierzystej w porównaniu z poziomem ściółki leśnej podają Skłodowski i Zarzycka (1997), tłumacząc przyczynę tego zjawiska nagromadzeniem miedzi w poziomie ściółki biologicznym obiegiem składników mineralnych. Podobnie interpretują to autorzy: Skłodowski i in. (1988) oraz Maciejewska (1993). Według Scocart i in. (1983), Kabaty-Pendias i Pendiasa (1999) oraz Impellitteri i in. (2001), zachowanie się miedzi w glebie jest silnie powiązane z materią organiczną i dlatego stwierdzana jest wyższa jej zawartość w powierzchniowych poziomach profili glebowych. Mobilność miedzi w glebie zależy także od odczynu i składu granulometrycznego (Alloway i Ayres 1999; Stępień i in. 2004).

Zawartość cynku w badanych utworach pokopalnianych była wysoka. W poziomach ściółki leśnej często osiągała wartość 100 mg · kg<sup>-1</sup>, a nawet ją przewyższała. Nie wykazano większego zróżnicowania zawartości cynku ogólnego od zastosowanych wariantów nawozowych, jak też nie wystąpiły różnice w zawartościach pomiędzy obiektami „A” i „B” doświadczeń. Próbkę pobraną z głębokości 3 do 8 cm również charakteryzowała wysoka zawartość cynku zbliżonego do ogólnego. Różnice pomiędzy tymi poziomami były niewielkie. Tak wysoka zawartość cynku w powierzchniowych poziomach jest zapewne wynikiem stosowanego do neutralizacji mas gruntów wapna odpadowego pochodzącego z Huty Cynku w Nowym Miasteczku Śląskim w dużej ilości 50 Mg · ha<sup>-1</sup>. Stwierdzono jednakże duże różnice, odnosząc zawartość cynku ogólnego w poziomach powierzchniowych do warstw głębiej zalegających w profilach glebowych (gruntu mineralnego). Różnice te znacznie przekraczają wielkość 12,9 podawaną przez Skłodowskiego i Zarzycką (1997) dla gleb kwaśnych brunatnych naturalnej genezy.

Zawartość form oznaczanych w 0,1 M HCl miedzi wykazała zróżnicowanie w zależności od miejsca pobierania próbek (obiekty „A” i „B”). Większy udział miedzi potencjalnie dostępnej, w formie zbliżonej do ogólnej, stwierdzono na poletkach wapnowanych. Udział formy potencjalnie dostępnej cynku, w formie zbliżonej do ogólnej, był większy w porównaniu z miedzią. Jest to wynikiem zróżnicowanej reakcji cynku i miedzi na istniejące w glebach warunki. Według Kabały i Szerszenia (1989), Lipińskiego i Bednarek (1998), Allowaya i Ayresa (1999), miedź i cynk wykazują zróżnicowaną mobilność w glebach. Cynk jest bardziej ruchomy, wykazując mniejsze powinowactwo do próchnicy i bardziej reaguje zwiększoną rozpuszczalnością na wzrost zakwaszenia gleb.

Współczynniki korelacji pomiędzy zawartością form Cu i Zn oznaczonych w 0,1 M HCl do form ogólnych nie wykazały większych różnic w zachowaniu się w gruntach pokopalnianych w rejonie Łęknicy (tab. 3). W większości przypadków stwierdzono wysoce istotne współzależności pomiędzy formami obu składników.

Tabela 3. Współczynniki korelacji pomiędzy zawartością formy oznaczonej w 0,1 M HCl i formy zbliżonej do ogólnej

Table 3. The correlation coefficients between the content of solved in 0.1 M HCl and subtotal forms

Wariant nawozowy Fertilizing variant	$Cu_{0,1M\ HCl} \times Cu_{og}$ $Cu_{0,1M\ HCl} \times Cu_{subtotal}$		$Zn_{0,1M\ HCl} \times Zn_{og}$ $Zn_{0,1M\ HCl} \times Zn_{subtotal}$	
	obiekt A object A	obiekt B object B	obiekt A object A	obiekt B object B
	O – kontrola – control	0,79	0,99	0,99
NP	0,94	0,99	0,99	0,95
NK	0,99	0,98	0,98	0,95
NPK	0,98	0,94	0,97	0,96
2NPK	0,99	0,98	0,98	0,66
0 + Ca	0,96	0,99	0,98	0,98
NP + Ca	0,77	0,95	0,97	0,90
NK + Ca	0,92	0,96	0,99	0,98
NPK + Ca	0,84	0,96	0,81	0,92
2NPK + Ca	0,77	0,99	0,78	0,99
Średnia – Mean value	0,90	0,97	0,94	0,93

granice istotności – limits of significance:  $r_{0,05} = 0,81$ ;  $r_{0,01} = 0,91$ .

## PODSUMOWANIE

– Zawartość formy zbliżonej do ogólnej i potencjalnie dostępnej miedzi była wyraźnie najwyższa w poziomie ściółki leśnej. W głębszych poziomach zawartość obu oznaczonych form tego składnika była bardzo niska.

– Zawartość cynku w poziomach ściółki leśnej i w poziomach próchnicznych była wysoka i zmniejszała się wraz z głębokością poboru próbek. Różnice w zawartości w opisywanych poziomach były mniejsze niż wobec miedzi.

– Stosowane w pierwszych latach doświadczenia zróżnicowane nawożenie nie wpłynęło na następcze zmiany zawartości miedzi i cynku w glebach.

– Udział potencjalnie dostępnej formy cynku oznaczanej w wyciągu 0,1 M HCl, w stosunku do formy zbliżonej do ogólnej, był większy niż w przypadku miedzi.

## PIŚMIENNICTWO

- Alloway B.J., Ayres D.C.** 1999. Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska. Wydaw. Nauk. PWN, Warszawa, 218–246.
- Drab M.** 2007. Wybrane zagadnienia statystyki matematycznej i doświadczalnictwa w inżynierii środowiska. Ofic. Wydaw. UZ Zielona Góra.
- Dudka S.** 1992. Factor analysis of total element concentrations in surface soils of Poland. *Sci. Total Environ.* 121, 39–52.
- Fränzle S.** 2010. Chemical elements in plants and soil: Parameters controlling essentiality. Springer, Sci.+Business Media B.V.
- Greinert H., Drab M., Greinert A.** 2009. Studia nad efektywnością leśnej rekultywacji zwałowisk fitotoksycznie kwaśnych piasków mioceńskich po byłej kopalni węgla brunatnego w Łęknicy. Ofic. Wydaw. UZ Zielona Góra.
- Gworek B.** 1986. Zawartość rozpuszczalnych pierwiastków śladowych w glebach wytworzonych z glin zwałowych. *Rocz. Glebozn.* 37, 1, 79–90.
- Impellitteri C.A., Allen H.E., Yin Y., You S.-J., Saxe J.K.** 2001. Soil properties controlling metal partitioning. (In:) *Heavy metals release in soils*. ed. by H.M. Selim, D.L. Sparks. Lewis Publishers, Boca Raton, London, New York, Washington D.C., 149–166.
- Kabała C., Szerszeń L.** 1989. Formy żelaza i pierwiastków śladowych w silnie kwaśnych glebach bielcowych Gór Izerskich. *Zesz. Probl. Postęp. Nauk Rol.* 456, 381–386.
- Kabata-Pendias A., Pendias H.** 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa, 111–125, 144–156.
- Krzaklewski W., Kowalik S., Wójcik J.** 1997. Rekultywacja utworów toksycznie kwaśnych w górnictwie węgla brunatnego. Wydaw. MONOS, Kraków.
- Lindsay W.L., Norvell W.A.** 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42, 421–428.
- Lipiński W., Bednarek W.** 1998. Występowanie łatwo rozpuszczalnych form metali w glebach Lubelszczyzny w zależności od odczynu i składu granulometrycznego. *Zesz. Probl. Postęp. Nauk Rol.* 456, 399–403.
- Łomnicki A.** 2003. Wprowadzenie do statystyki dla przyrodników. PWN Warszawa.
- Maciejewska A.** 1993. The content of trace elements in acid brown soils developed from Devonian Sandstones of the Świętokrzyskie Mountains (in Poland). *J. Soil. Sci.* 26, 2, 79–100.
- Mc Bride M.B.** 1994. Environmental chemistry of soils. Oxford University Press. New York, Oxford 1994, 312–314, 331–332, 339.
- Mc Grath S.P., Cunliffe C.H.** 1985. A simplified method for the extraction of metals Fe, Zn, Ni, Pb, Cr, Co, Mn from soils and sewage sludges. *J. Sci. Food Agric.* 36, 794–798.
- Moraghan J.T., Mascagni JR. H.J.** 1991. Environmental and soil factors affecting micronutrient deficiencies and toxicities. (W:) J.J. Mortvedt, F.R. Cox, L.M. Shuman, R.M. Welch (eds.), 194 Long-Term Issues, Impacts and Predictive Modelling Micronutrients in Agriculture; SSSA Book Series 4, 2nd edn; Soil Sci. Soc. Am., Madison WI, 371–425.
- Nowosielski O.** 1974. Metody oznaczania potrzeb nawożenia. Wydaw. PWRiL Warszawa, 721.
- Page A.L., Miller R.H., Keeney D.R.** 1982. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological methods. *Am. Soc. Agron. /SSS Am.* Madison, WI., 323–336.
- Schulin R., Johnson A., Frossard E.** 2010. Trace element-deficient soils [w: Trace elements in soils]. Ed. P.S. Hooda. A John Wiley and Sons, Ltd., Publication, 175–197.
- Scocart P.O., Meeus-Verdinne K., Debarger R.** 1983. Mobility of heavy metals in polluted soils near zinc smelters. *Water Air. Soil Pollut.* 20, 451–463.
- Skłodowski P., Maciejewska A., Szafranek A.** 1988. Wpływ procesu bielcowania na rozmieszczenie pierwiastków śladowych w profilach gleb bielcowych. *Rocz. Glebozn.* 39 (4), 113–128.



- Skłodowski P., Zarzycka H.** 1997. Wpływ użytkowania gleb na zawartość i rozmieszczenie metali ciężkich. *Rocz. Glebozn.* 48, 1/2, 5–12.
- Spiak Z.** 1998. Wpływ odczynu gleby na pobieranie cynku przez rośliny. *Zesz. Probl. Postęp. Nauk Rol.* 456, 439–443.
- Stępień W., Mercik S., Piłkuła D.** 2004. Wpływ substancji organicznej na mobilność metali ciężkich w glebie w doświadczeniu mikropoletkowym. *Rocz. Glebozn.* 60, 4, 149–156.
- Szerszeń L., Karczewska A., Kabała C.** 1998. Rozpuszczalne i przyswajalne formy miedzi i ołowiu w glebach zanieczyszczonych w różnych warunkach odczynu i wilgotności. *Zesz. Probl. Postęp. Nauk Rol.* 456, 573–579.
- Xie R.J., Mackenzie A.F.** 1989. Effects of sorbed orthophosphate on zinc status in three soils of eastern Canada. *J. Soil Sci.* 40, 49–58.

