

**Instytut Agrofizyki
im. Bohdana Dobrzańskiego PAN
w Lublinie**

ACTA AGROPHYSICA

31

Marek Kotowski

Urszula Kotowska

UWALNIANIE I MIGRACJA GLINU, CYNKU, MIEDZI I OŁOWIU W GLEBACH BIELICOZIEMNYCH POD WPŁYWEM ZAKWASZANIA

Monografia

Lublin 2000

Komitet redakcyjny

Redaktor Naczelny - prof. dr hab. Jan Gliński, czł. koresp. PAN

Z-cy Redaktora Naczelnego:

prof. dr hab. Ryszard T. Walczak, czł. koresp. PAN - fizyka środowiska

prof. dr hab. Bogusław Szot - fizyka materiałów roślinnych

prof. dr hab. Ryszard Dębicki - gleboznawstwo

Redaktor tomu - mgr Urszula Kotowska

Opiniował do druku

prof. dr hab. Ryszard Turski

doc. dr hab. Grzegorz Józefaciuk

Adres redakcji

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN

ul. Doświadczalna 4, P.O. Box 201, 20-290 Lublin 27

tel. (0-81) 744-50-61, e-mail: fundacja@demeter.ipan.lublin.pl

Publikacja indeksowana przez

Polish Scientific Journals Contents - Agric. & Biol. Sci.

w sieci Internet pod adresem <http://saturn.ci.uw.edu.pl/psjc/>

lub <http://ciuw.warman.net.pl/alf/psjc>

© Copyright by Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, Lublin 2000

ISBN 83-87385-46-8

ISSN 1234-4125

Wydanie I. Nakład 150 egz. Ark. wyd. 6,1

Skład komputerowy: Paweł Kotowski

Druk: Zakład Usług Poligraficznych TEKST s.c., ul. Wspólna 19, 20-344 Lublin

Niniejsza praca jest ostatnią w dorobku naukowym dr Marka Kotowskiego, adiunkta w Instytucie Inżynierii i Ochrony Środowiska Politechniki Lubelskiej. Pisana była jako rozprawa habilitacyjna, lecz tragiczna śmierć nie pozwoliła Mu na jej dokończenie i opublikowanie.

Ostateczna wersja pracy przygotowana została do druku – zarówno od strony merytorycznej jak i redakcyjnej – przez żonę, mgr Urszulę Kotowską.

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP.....	7
2. PRZYCZYNY I MECHANIZMY ZAKWASZANIA GLEBY.....	12
3. MECHANIZMY UWALNIANIA GLINU Z GLEBY.....	17
3.1. Procesy rozpuszczania i wytrącania mineralów.....	17
3.2. Reakcje wymiany kationów.....	20
3.3. Reakcje kompleksowania glinu z substancją organiczną.....	22
4. MATERIAŁ I METODY BADAŃ.....	26
4.1. Monitoring.....	26
4.2. Eksperymenty terenowe.....	27
4.3. Modelowe badania kolumnowe.....	28
4.4. Modelowe badania równowagowe.....	28
4.5. Metody analizy gleby.....	29
4.6. Metody analizy wód opadowych i wód glebowych.....	30
4.7. Metody analizy statystycznej.....	30
5. WYBÓR I CHARAKTERYSTYKA TERENÓW BADAWCZYCH.....	31
5.1. Metody badań właściwości gleb.....	33
5.2. Charakterystyka gleb.....	33
5.3. Chemizm wód opadowych.....	37
5.4. Chemizm wód glebowych.....	42
5.4.1. Aniony.....	42
5.4.2. Kationy.....	44
5.4.3. Glin.....	45
5.4.4. Metale ciężkie.....	53
6. EKSPERYMENTY TERENOWE.....	54
7. METALE CIĘŻKIE W GLEBIE BIELICOWEJ: WYNIKI EKSPERYMENTÓW TERENOWYCH.....	57
8. WNIOSKI.....	67
9. PIŚMIENICTWO.....	68
10. SUMMARY.....	78
11. STRESZCZENIE.....	78

1. WSTĘP

Zakwaszenie jest najpoważniejszym czynnikiem chemicznej degradacji gleb w Polsce [1,53,110,129]. Jest ono przyczyną wzrostu rozpuszczalności wielu składników gleby m.in. związków glinu i metali ciężkich takich jak: cynk, miedź i ołów [63,64,142,143]. Istnieje całkowita zgodność wśród badaczy problemu, że procesy zakwaszania środowiska oraz mobilizacja glinu i metali ciężkich są ze sobą ściśle powiązane [15,69,97,119,184].

Glin stanowi ważny składnik minerałów pierwotnych i wtórnych oraz większości skał. Najczęściej w środowisku glebowym występuje w formie glinokrzemianów. Pomimo powszechności występowania i dużej roli jaką odgrywa w glebie, wiedza na temat glinu i jego przemian w środowisku jest niepełna.

Przez długie dziesięciolecie glin był uważany za pierwiastek całkowicie obojętny w środowisku. Problem glinu był niedoceniany pomimo, że pierwsze doniesienia o jego toksyczności pochodzą z końca dziewiętnastego i początku dwudziestego wieku [56,113,148,174].

W pierwszej kolejności zauważono toksyczne oddziaływanie glinu na rośliny. Wśród badaczy problemu istnieje jednak wiele sporów i wątpliwości co do względnej toksyczności różnych form glinu, mechanizmów ich działania oraz wrażliwości różnych gatunków roślin na poszczególne formy Al. We wczesnym okresie badań, szkodliwość glinu względem roślin wiązano z całkowitą zawartością glinu w glebie, całkowitą zawartością jego rozpuszczalnych form oraz glinem łatwo wymienialnym [108]. Jednak nie udało się uzyskać jednoznacznych powiązań z hamowaniem rozwoju i wzrostu roślin, co jest uważane za ważny wskaźnik toksycznych właściwości glinu. Szczególną uwagę zwrócono na korzenie, które stały się indykatorem toksycznych własności różnych form glinu. Badania nad kumulacją glinu w różnych częściach roślin pozwalają stwierdzić, iż jest on głównie zatrzymywany w korzeniach – za wyjątkiem krzewów herbaty, które kumulują glin w liściach [10,13,46,168]. Cytoplazma komórek korzeni roślin rosnących na glebach kwaśnych wykazuje pH na poziomie 6,8 – 7,5 i różni się o 3 – 4 jednostki od roztworu zewnętrznego. Przy tak wysokich wartościach pH w cytoplazmie stężenie jonów glinu nie przekracza wartości kilku nanomoli/dm³ [84]. Poważną przeszkodą w transporcie glinu w roślinach jest błona komórkowa [10,11]. Stwierdzono, iż glin oddziałuje głównie na obwodowe ko-

mórki czubka korzenia, zaburzając lub przerywając działanie wydzielniczego aparatu Golgiego, co wiąże się z ograniczeniem produkcji materiałów kleistych. Duże stężenia glinu ograniczają wzrost korzenia. Jest to efektem zahamowania podziału i wydłużania się komórek korzenia. Ważnym elementem stabilizującym strukturę i funkcję błony komórkowej jest wapń. Przy dużych stężeniach glinu, może on zastępować znajdujący się w błonie wapń, co prowadzi do zmian przepuszczalności błon komórkowych [4,121,182].

W efekcie końcowym nadmierne ilości toksycznego, przyswajalnego glinu prowadzą do zahamowania wzrostu korzenia, jego degenerację (u roślin w fazie intensywnego wzrostu) lub też wystąpienie stanu suszy fizjologicznej u roślin dorosłych.

W latach 50-tych naszego stulecia nastąpił „kataklizm ekologiczny” w jeziorach południowej Skandynawii. Gwałtownie zmniejszyła się ilość ryb a w szczególności łososia. W wielu zbiornikach wodnych zaobserwowano całkowity zanik niektórych gatunków ryb i organizmów wodnych [126,57]. Intensywne, zakrojone na szeroką skalę badania dostarczyły dowodów, że stało się to wskutek zakwaszenia środowiska glebowego i wód powierzchniowych i uwalniania glinu z minerałów glebowych, który toksycznie oddziaływał na ryby i organizmy wodne [157]. Prace badawcze nad mechanizmami uwalniania glinu z gleby, drogami przenoszenia jego związków w środowisku glebowym i wodnym oraz jego toksycznymi właściwościami trwają nieprzerwanie do dnia dzisiejszego [34,90,92,118].

W pierwszym okresie badań przyczyn eksterminacji ryb i organizmów wodnych w południowej Skandynawii stwierdzono znaczne zakwaszenie wód zbiorników wodnych. Jednak w żaden sposób obniżenie pH nie pozwalało wyjaśnić skali zjawiska. Dopiero po około 10-ciu latach badań zdobyto niezbite dowody toksycznego oddziaływania glinu, którego stężenie w wodach wzrosło niejednokrotnie kilkanaście razy. Za szczególnie toksyczne uważane są monomeryczne nieorganiczne formy glinu [7,8,26,40,41,45,57,86,133,134,135,177]. Związki glinu oddziałujące toksycznie na wszystkie stadia rozwoju ryb: ikrę, larwy, narybek i osobniki dorosłe. Obniżenie pH wód jezior do poziomu poniżej 5,0 zazwyczaj powoduje gwałtowny wzrost stężenia monomerycznych form glinu. Już przy stężeniu $7,4 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Cronan i Schofield [26] stwierdzili znaczny wzrost ilości śniętych pstrągów a uszkodzenie skrzelii występowały przy stężeniu 3,7

$\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Henriksen i wsp. [57] stwierdzili, że już stężenie monomerycznych nieorganicznych form glinu na poziomie $2,6 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ w okresach wiosennych w latach 1981-1984 w niektórych rzekach Norwegii powodowały dużą śmiertelność wśród dwuletnich łososi. Sugerowali oni związek tego zjawiska z okresowym obniżeniem pH do poziomu 5,1-5,2 w okresie topnienia śniegów. Różne gatunki ryb wykazują znaczne różnice w podatności na toksyczność glinu. Generalnie jednak można stwierdzić, że szczególnie wrażliwe na glin są ryby łososiowate a kolejność podatności badanych przez Skogheina i Rosselando [127] ryb jest następująca:

łośoś > pstrąg morski > pstrąg brązowy > pstrąg strumieniowy.

a wśród łososi ich podatność kształtuje się:

Oncorhynchus mykiss > *Salmo trutta* > *Salmo gairdneri* > *Salmo gairdneri*

Liczni badacze podają [17,54,68,99], że w śluzie na powierzchni skrzelu ryb stwierdzono duże ilości glinu. Skrzela są podstawowym organem narażonym na toksyczne oddziaływanie monomerycznych form glinu. Wartość pH wody przepływającej przez skrzela może ulec podwyższeniu nawet o 0,5 jednostki umożliwiając powstawanie polimerycznych toksycznych związków glinu np. $\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$. Wytrącanie związków glinu na powierzchni skrzelu upośledza procesy regulacji stężeń jonów w płynach ustrojowych oraz stanowi przeszkodę wymiany gazu oddechowego w skrzelach [114,125].

Do organizmu człowieka glin przedostaje się poprzez układ oddechowy (kurz i pyły) oraz pokarmowy (woda i pożywienie). Głównym źródłem tego pierwiastka są zboża, sery żółte i sól [108]. Naturalną wysoką zawartość glinu posiadają niektóre zioła i przyprawy np.: majeranek, bazylia i czarny pieprz. Bardzo wysokie ilości glinu zawiera herbata – dodatek tego pierwiastka do gleby przyspiesza wzrost młodych krzewów herbacianych, a jak już wspomniano krzewy te są jedną z nielicznych roślin kumulujących glin w liściach. Znaney twierdzą również, iż większa jego zawartość w liściach poprawia smak naparu. Związki glinu wchodzi w skład wielu kosmetyków i stanowią składnik kilkunastu leków, głównie używanych przeciw nadkwasocie. Leki te przyjmowane są w dużych ilościach, a ich zetknięcie z kwaśną treścią żołądka powoduje uwolnienie jonów Al^{3+} , które następnie wnikają do płynów ustrojowych. Obecnie wiadomo, że glin może powodować degenerację neuronów ośrodkowego układu nerwowego i encefalopatię podializacyjną u chorych z niewydolnością nerek. Przypuszcza się, że może być

on odpowiedzialny za niektóre, przynajmniej, zmiany degeneracyjne u ludzi chorych na chorobę Alzheimera, stwardnienie zanikowe boczne, przedwczesną demencję stałą i chorobę Parkinsona.

Dobrze udokumentowana jest szkodliwość cynku, miedzi i ołowiu dla biosfery [6,63,64,119,161]. W roztworach glebowych stężenia tych metali mogą, w wyniku zakwaszenia, osiągać poziom toksyczny dla roślin i zwierząt. Wzrost stężeń Zn, Cu i Pb prowadzi do wzrostu ich przyswajalności przez rośliny i do łatwego włączania się ich do łańcucha pokarmowego zwierząt i człowieka. Jednak większość prac dotyczy charakterystyki zawartości tych metali ciężkich w poszczególnych elementach środowiska [64,66], bądź też wymywania ich z gleby pod wpływem standardowych roztworów.

Pomimo ogromnej ilości opublikowanych prac mechanizmy determinujące uwalnianie się glinu, cynku, miedzi i ołowiu w glebach nie są dostatecznie poznane. Badania prowadzone na całym świecie zaowocowały zbudowaniem wielu modeli opisujących procesy zakwaszania gleb i wód naturalnych oraz przemian chemicznych glinu i metali ciężkich, są to: BIM [19], MAGIC [23], ILWAS [50], PROFILE [173] czy WHAM [152]. Modele te z konieczności opisują przebieg zakwaszenia i mobilizacji glinu czy metali ciężkich w dużym uproszczeniu, mniej lub bardziej zadowalająco. Większość z nich opisując wpływ zakwaszenia środowiska na mobilizację glinu sprowadza problem do prostej równowagi roztworu glebowego z gipsytem $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, nawet wówczas gdy nie jest on obecny jako realna faza stała. Oprócz pH, dużą rolę w uwalnianiu i transporcie glinu, cynku, miedzi i ołowiu odgrywają substancje organiczne. Problem ten jest najczęściej upraszczany do równowagi roztworu glebowego zawierającego Al, Zn, Cu i Pb z kwasami próchnicznymi [14,27,172,176].

Problem kwaśnych i bardzo kwaśnych gleb dotyczy w Polsce ok. 50% gleb użytkowanych rolniczo i pod lasami. Szacuje się, że problem nadmiernej dostępności glinu dotyczy co najmniej 40% gruntów wykorzystywanych rolniczo. Ekosystemy leśne są tym bardziej podatne na zakwaszenie, a szczególnie dotyczy to borów na glebach bielicowych, o ubogim kompleksie sorpcyjnym. Gleby bielicoziemne stanowią ok. 40% powierzchni pod lasami, a ok. 50% gleb pod lasami zostało wytworzonych z materiałów o składzie granulometrycznym piasku luźnego.

Mając na uwadze ważkość problemu, w roku 1989 rozpoczęto w Katedrze Inżynierii i Ochrony Środowiska Politechniki Lubelskiej, przy znacznym współudziale M. Kotowskiego, badania nad wpływem kwaśnych depozycji na środowisko, ze szczególnym uwzględnieniem mobilizacji glinu, cynku, miedzi i ołowiu w glebie. Początkowo badania prowadzono wspólnie z naukowcami z Uniwersytetu w Oslo oraz kilku krajowych ośrodków naukowo-badawczych. W latach 1993-94 przeprowadzono badania mające na celu określenie poziomu glinu w wodach powierzchniowych w skali całego kraju [69,71,72,162,163]. Na podstawie uzyskanych wyników dr Kotowski zakreślił obszar samodzielnych badań naukowych. Jako przedmiot badań wybrano mechanizmy mobilizacji i transportu glinu oraz wybranych metali ciężkich: cynku, miedzi i ołowiu w glebach bielicoziemnych i z oznakami procesu bielicowego. Jest to bardzo istotny problem z powodu toksyczności tych metali w stosunku do fauny i flory oraz z powodu znacznych powierzchni, które badane gleby zajmują w Polsce z racji strefy klimatyczno-roślinnej i „lekkich”, z natury kwaśnych skał macierzystych.

Celem pracy jest pogłębienie wiedzy na temat procesów chemicznych i fizykochemicznych warunkujących uwalnianie glinu, cynku, miedzi i ołowiu w glebach bielicowych w stopniu umożliwiającym przewidywanie przemieszczania się metali w profilu glebowym, ze szczególnym uwzględnieniem roli niskocząsteczkowych kwasów organicznych oraz różnych form glinu.

Aby osiągnąć cel pracy przyjęto następujące założenia badawcze:

- procesy chemiczne i fizykochemiczne warunkujące uwalnianie cynku, miedzi, ołowiu i glinu w glebach są niedostatecznie poznane;
- głównym czynnikiem powodującym uwalnianie Al, Zn, Cu i Pb jest stały dopływ do gleby substancji zakwaszających (mokra i sucha depozycja, nawozy mineralne);
- niezwykle ważną rolę w uwalnianiu i przenoszeniu Al, Zn, Cu i Pb przez profil glebowy odgrywają substancje organiczne a szczególnie niskocząsteczkowe kwasy organiczne;
- dużą rolę w uwalnianiu i przenoszeniu Zn, Cu i Pb przez profil glebowy odgrywają różne formy glinu, również zawiesiny i koloidy.

2. PRZYCZYNY I MECHANIZMY ZAKWASZANIA GLEBY

Zakwaszenie różnych elementów środowiska, w tym wód powierzchniowych wiąże się silnie z procesami zakwaszania gleb. Woda znajdująca się w strumieniach, rzekach i jeziorach pochodzi w 90% z wód przesączonych przez gleby. Zwiększone stężenia glinu monomerycznego w wodach powierzchniowych są również wynikiem przechodzenia wód opadowych przez profil glebowy.

Przyczyny zakwaszania gleb są naturalne i antropogeniczne. Naturalne ujawniają się głównie w strefach klimatu humidowego decydującego o przemysłowym reżimie wodnym. Do takich należy między innymi strefa klimatu umiarkowanego humidowego, w obrębie którego jest położona Polska. Pogłębia ten proces wspomniany we wstępie ekosystem borowy oraz brak związków zasadowych w zwietrzelinach skał macierzystych. Szacuje się, że w naturalnych glebach Polski proces ten trwa od późnego plejstocenu przez holocen, z przyhamowaniem w jego suchych okresach.

Z naturalnych przyczyn do zakwaszania gleb i innych elementów środowiska (np. wód) przyczyniają się głównie:

- pobór substancji pokarmowych przez rośliny;
- emisja dwutlenku węgla do gleb przez korzenie roślin i mikroorganizmy glebowe;
- utlenianie związków siarki i azotu;
- humifikacja materii organicznej.

Szczególną rolę odgrywa zawartość i dynamika CO_2 oraz przemiana związków organicznych.

Wody gruntowe zawierają kwas węglowy znajdujący się w równowadze z glebowym CO_2 . Ilość CO_2 w powietrzu glebowym na ogół waha się w granicach 0,2–4% objętości, a w niektórych przypadkach dochodzi do 10% obj. Stanowi to pięciokrotną, a czasem nawet stukrotną wartość stężenia w atmosferze i jest wynikiem oddychania korzeni oraz mineralizacji materii organicznej gleby [52]. Wzrost ilości kwasów w glebie zwiększa rozpuszczalność CaCO_3 i tempo wietrzenia minerałów. Gleba posiada zdolność wymiany kationów związanych zarówno ze składnikami mineralnymi jak i organicznymi. Kationy uwolnione w czasie wietrzenia konkurują o aktywne miejsca wymiany. Trójwartościowe i dwuwartościowe jony silnie konkurują z jonami wodorowymi H^+ . Podczas ruchu wody poprzez profil glebowy, w dół, następuje wypłukiwanie kationów zasado-

wych. Resztki roślinne i odpady organiczne mogą ulegać przemianom beztlenowym, dając w efekcie kwasy organiczne. Procesy te ze szczególną intensywnością zachodzą w ekosystemach leśnych. Rozkład obumarłych części roślin powoduje tworzenie się kwasów organicznych o niewielkiej masie cząsteczkowej, które silnie zakwaszają środowisko. Nawet w czasie humifikacji część kwasów próchnicznych występuje w postaci ruchliwych kwasów fułwowych łatwo migrujących w profilu. Kwasy organiczne mają dużą zdolność kompleksowania jonów metali i przyczyniają się do ich usuwania z gleby. Zakwaszenie gleby może również wynikać ze szczególnych warunków glebowych panujących na danym terenie. Utlenianie zawierających siarkę związków nieorganicznych (siarczki żelaza) i organicznych (proteiny zawierające grupy -SH) może przyczynić się do wzrostu kwasowości gleby. Piryt (FeS_2) utleniając się do kwasu siarkowego H_2SO_4 i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ powoduje zmniejszenie wartości pH, w niektórych glebach nawet do poziomu poniżej 2,0.

Wieloletnie badania i eksperymenty pozwalają stwierdzić, że zakwaszenie gleb i wód powierzchniowych jest aktualnie w głównej mierze efektem działalności człowieka:

- rolniczym użytkowaniem gleby i intensywnym stosowaniem nawozów mineralnych;
- emisją tlenków siarki i azotu do atmosfery oraz ich depozycją na powierzchni ziemi.

W celu zwiększenia plonów, w praktyce rolniczej używa się coraz więcej nawozów mineralnych. W krajach uprzemysłowionych i krajach trzeciego świata, w krajach tropikalnych i klimatu umiarkowanego obserwuje się postępującą degradację terenów wykorzystywanych rolniczo. W 1985 roku światowe zużycie nawozów azotowych wynosiło w przeliczeniu na czysty azot 74,3 mln Mg. Najważniejsze nawozy azotowe to: mocznik, woda amoniakalna, azotan amonowy, fosforan amonowy i siarczan amonowy [2]. Dodane do gleby kationy amonowe (NH_4^+) mogą być stosunkowo szybko przetworzone przez drobnoustroje w azotany w procesie nitryfikacji:



Utlenienie jednego mola jonów amonowych (NH_4^+) powoduje teoretycznie wydzielenie do gleby dwóch moli jonów H^+ . W rzeczywistości zakwaszenie gle-

by jest mniejsze z powodu częściowego ulatniania się amoniaku oraz denitryfikacji azotanów i ich wyłukiwania. Długoterminowe doświadczenia z nawożeniem pól w Skierniewicach po 70 latach stosowania nawozów mineralnych (głównie siarczanu amonowego) dowiodły zmniejszenia się wartości pH gleby z 5,50 do 3,30–3,50 [2].

Stosowanie nawozów fosforanowych również ma wpływ na kwasowość gleb. Nawożenie podnosi również wydajność gleby. Wraz z plonami usuwane są duże ilości kationów zasadowych z systemów glebowych co zmniejsza w dużym stopniu zdolność gleby do neutralizacji protonów.

Kolejną przyczyną wzrostu kwasowości gleb są opady kwasów mineralnych (głównie H_2SO_4 i HNO_3), związane z technologiczną działalnością człowieka i nieustannie rosnącym zapotrzebowaniem na energię. Emitowane do atmosfery olbrzymie ilości dwutlenku siarki (SO_2) i tlenków azotu (NO_x) są prekursorami ww. kwasów mineralnych. Proces zakwaszenia powodowany przenoszeniem tlenków siarki i azotu na duże odległości jest uważany za poważny problem, od czasu, gdy stwierdzono, że wzmożona kwasowość wód opadowych jest odpowiedzialna za spadek populacji ryb w jeziorach południowej Skandynawii [105]. Tlenki te mogą być deponowane na powierzchni ziemi w postaci tzw. kwaśnych deszczy czyli depozycji mokrej oraz depozycji suchej. W Europie Zachodniej udział emitowanego do atmosfery dwutlenku siarki pochodzenia antropogenicznego szacuje się na ponad 95%. Wielkość kwaśnych opadów w istotny sposób zależy od obecności utleniaczy w atmosferze (O_3 , H_2O_2 , rodniki np. OH^*), przy czym latem utlenianie NO_x do bezwodników kwasu azotowego (V) zachodzi praktycznie w ciągu jednego dnia [81]. Dlatego też depozycja NO_x latem występuje znacznie bliżej źródła emisji niż zimą. Stwierdzono, że stopień utlenienia SO_2 do SO_3 jest uzależniony od dostępności utleniaczy, co oznacza, iż opady SO_2 nie są wprost proporcjonalne do wielkości emisji SO_2 . Wydaje się, że H_2O_2 i O_3 są głównymi czynnikami odpowiedzialnymi za tworzenie się H_2SO_4 w chmurach. Szacuje się, że latem 70–80% SO_2 jest utleniane przez nadtlenek wodoru. Zimą rola H_2O_2 jest nieznaczna.

Każdego roku na całym świecie uwalniane jest około 100 mln Mg tlenków siarki, tylko Europa i Ameryka Północna produkują około 38 mln Mg. Kraje należące do Organizacji Współpracy Ekonomicznej i Rozwoju (OECD) produkują około 37 mln Mg tlenków azotu. Tlenki siarki i azotu powstają również w proce-

sach naturalnych – erupcje wulkanów, wyładowania atmosferyczne czy pożary lasów i stepów. Szacuje się jednak, że udział tlenków siarki pochodzenia antropogenicznego w ogólnej emisji sięga 95%. Z powodu zwiększonej emisji SO_2 i NO_x kwasowość deszczy w regionach przemysłowych prawie stukrotnie przekracza poziom naturalny. Dane zebrane przez Europejski Program Monitoringu i Oceny pokazują, że średnie wartości pH deszczu w Europie centralnej wynoszą 4,3 lub mniej. W Skandynawii wartości pH deszczu dochodzą nawet do 3,5. Kwaśne deszcze są zazwyczaj skomplikowaną mieszaniną kwasów i soli. Oprócz kwasów azotowych i siarkowych mogą być obecne inne kwasy mineralne takie jak kwas chlorowodorowy lub też kwasy organiczne: mrówkowy (HCOOH) lub octowy (CH_3COOH). W silnie zakwaszonych wodach opadowych dominującym kationem jest zwykle jon wodorowy ale w mniejszych ilościach mogą występować również inne kationy, takie jak: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

Zdolność zakwaszająca kwaśnych opadów jest w dużym stopniu zależna od mobilności i ilości zawartych anionów, głównie anionów mocnych kwasów SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- [122]. Składniki kwaśnych deszczy wnikać do gleby, uruchamiają w niej bardzo wiele reakcji. Przede wszystkim wzrasta stężenie siarczanów w roztworach glebowych, chociaż adsorpcja geochemiczna na minerałach ilastych zmniejsza w dużym stopniu stężenie jonów SO_4^{2-} w roztworach glebowych. Niektóre gleby posiadają dużą zdolność adsorpcji jonów siarczanowych i hamują wzrost kwasowości działając jako układy buforowe, uwalniając kationy zasadowe takie jak Ca^{2+} i Mg^{2+} . Wyplukane kationy są często wymieniane przez kompleks sorpcyjny gleby na jony wodorowe i glinowe, co powoduje wzrost kwasowości gleby. W glebie o niewielkiej ilości kationów zasadowych, tempo zakwaszania gleby jest bardziej gwałtowne niż w glebach z dużą ich ilością, głównie dlatego, że jony H^+ i Al^{3+} mogą stanowić istotną frakcję jonów dodatnich w wodach glebowych. Mobilizacja glinu z gleby wydaje się być uwarunkowana obecnością w roztworach glebowych ruchomych anionów, takich jak siarczany, azotany i chlorki [61].

Bilans chemiczny wielu zlewni [160] wykazał, że depozycja silnych, nieorganicznych kwasów intensyfikuje proces zakwaszenia gleby, któremu towarzyszy uwalnianie nieorganicznych form glinu. Zjawiska te występują szczególnie intensywnie w północno-wschodniej części Ameryki oraz północno-zachodnich i centralnych rejonach Europy. Gleby w tych regionach otrzymują duże dawki

kwaśnych opadów i w roztworach glebowych stwierdza się podwyższone stężenia nieorganicznego glinu monomerycznego, siarczanów, a nierzadko również azotanów.

Kwas siarkowy (VI) może uwalniać z gleby duże ilości glinu [38], jednakże wielu autorów sugeruje, że główną rolę w wypłukiwaniu kationów zasadowych z gleby i mobilizacji glinu odgrywa HNO_3 a nie H_2SO_4 [55]. Kwas siarkowy (VI) uwalnia nierzadko dwukrotnie mniej glinu z gleby biellicowej niż kwas azotowy (V) przy tym samym pH [69]. Wyniki te sugerują, że główną przyczyną zakwaszania gleby i uwalniania glinu jest nadmierna nityfikacja. Na przykładzie jeziora Adirondack stwierdzono, że większość różnicowań stężeń glinu i jonów wodorowych w wodach jeziora można raczej przypisywać zmianom w stężeniu NO_3^- niż stężeniom SO_4^{2-} [38]. Jon siarczanowy jest mało mobilny, a zakwaszenie przez ten jon jest w dużym stopniu zależne od zatrzymywania siarczanów w glebie. Natomiast jony chlorkowe i azotanowe są jonami bardzo mobilnymi i jeśli dominują w wodach opadowych i roztworach glebowych, można się spodziewać szybkiego zakwaszenia. Azotany przyczyniają się do wzrostu kwasowości gleby jedynie w niektórych porach roku, gdy nie są one pobierane przez rośliny, np. w przypadku topnienia śniegów na wiosnę i przedstawiania się do gleby dużych ilości azotanów, usunięcia roślinności oraz nagłego nawodnienia gleb suchych. Również kationy obecne w kwaśnych wodach opadowych, szczególnie jon wodorowy H^+ , biorą udział w rozpuszczaniu minerałów zawierających glin. Następuje neutralizacja kwasów, uwalnianie kationów zasadowych i bardzo duży wzrost stężenia glinu w roztworze glebowym. Ilości wypłukiwanych kationów zasadowych ze skrajnie kwaśnych gleb są niewielkie w porównaniu z ilościami jonów wodorowych wprowadzanych z kwaśnym deszczem.

Kwaśne deszcze i nawożenie są uważane za główne przyczyny stopniowego zakwaszania środowiska, w szczególności w następujących regionach świata: północna Nowa Anglia, południowo-wschodnia Kanada i południowa Skandynawia. Głównymi przyczynami są nadmierne ilości siarczanów i azotanów w deszczu i podłożu skalnym, które składa się z powolnie wietrzących granitów, gnejsów i porfirów o niskiej zdolności buforowej, dając w rezultacie gleby i wody śródlądowe ubogie w jony wapnia, magnezu i wodorowęglany [106].

Istnieje kilka innych, równie ważnych, jak kwaśne deszcze i nawożenie, przyczyn zakwaszania jezior i gleby, takich jak: sposób użytkowania gruntu, właści-

wości gleby i efekt solny [59]. Podkreśla się także bardzo duże znaczenie biogeochemii zlewni dla neutralizacji kwaśnych wód opadowych. Uważa się również, że zakwaszanie kwaśnymi deszczami może być nałożone na zakwaszenie spowodowane zmianami w sposobie użytkowania gruntów.

Reasumując, rozpuszczanie minerałów zawierających glin i reakcje wymiany kationów uważane są za główne procesy neutralizacji kwasów. Uwolnione jony glinu mogą być absorbowane, kompleksowane lub też mogą ulec wtórnemu wytrąceniu się w glebie.

3. MECHANIZMY UWALNIANIA GLINU Z GLEBY

Mobilizacja glinu w glebie zachodzi pod wpływem wielu czynników: wietrzenia minerałów glebowych, chemicznego oddziaływanie kationów i anionów, poboru azotu przez rośliny, ewapotranspiracji, wymywania glinu z minerałów i osadów glebowych w strefie skały macierzystej i w łóżyskach strumieni, hydrolizy jonów Al^{3+} , przesunięcia równowagi węglanowej oraz reakcji kompleksowania Al przez materię organiczną. Powyższe procesy mają duże znaczenie również dla migracji glinu do wód powierzchniowych. Istota reakcji chemicznych zachodzących w glebach kwaśnych i wodach powierzchniowych jest dość skomplikowana, dlatego też, w celu lepszego zrozumienia całościowego zachowania glinu, konieczne jest rozważenie jednostkowych procesów mobilizacji tego pierwiastka (rozpuszczanie i wytrącanie glinu, dysocjacja glinu, reakcje wymiany glinu z nieorganicznymi minerałami i materią organiczną oraz kompleksowanie glinu przez materię organiczną i aniony nieorganiczne).

3.1. Procesy rozpuszczania i wytrącania minerałów

Przyczyną wzrostu stężenia glinu w glebach jest rozpuszczanie minerałów gleby zawierającej glin. Docierające do gleby kwaśne substancje powodują, że minerały pierwotne, wtórne oraz wodorotlenki, reagują z jonami wodorowymi. W wyniku tych reakcji minerały rozpuszczają się częściowo i uwalniają glin do roztworów glebowych, neutralizując w ten sposób kwasowość spowodowaną obecnością kwasów mineralnych w wodach deszczowych. Stwierdzono, że neutralizacja składników kwaśnych deszczy może być procesem dwustopniowym [62]. W pierwszym etapie jony H^+ ulegają neutralizacji w procesach rozpuszcza-

nia minerałów, głównie w reakcji jonowymiennej z jonami Al^{3+} , które pojawiają się wówczas w roztworze glebowym w nadmiernych ilościach. W kolejnym etapie następuje uwolnienie kationów zasadowych w procesach wietrzenia krzemianów i wymiana jonów Al^{3+} , po czym następuje wytrącanie się nieorganicznych związków glinu przy wyższym pH w głębszych poziomach gleby.

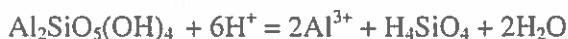
Przeprowadzono wiele badań, aby zidentyfikować zależności pomiędzy produktami rozpuszczania minerałów z ilością glinu w roztworze. Istnieje kilka hipotez dotyczących wpływu składników fazy stałej na stężenie glinu w roztworach wodnych. Uwzględniają one różne minerały takie jak: kaolinit, gipsyt czy jurbanit, a także dysocjację substancji organicznych. Większość z tych badań nie dostarczyła dowodów, że stężenie glinu w glebach czy osadach dennych kontrolowane jest przez konkretną fazę mineralną. Pomimo to do obliczeń równowagowych stężeń rozpuszczonych form Al, określonych iloczynem rozpuszczalności fazy stałej, używa się najczęściej gipsytu, nawet gdy nie jest on w glebie obecny. Głównym powodem, dla którego gipsyt jest najczęściej stosowany jako faza stała kontrolująca stężenie glinu w wodach powierzchniowych i gruntowych jest to, że zawierające glin minerały wydają się zachowywać podczas rozpuszczania i uwalniania glinu podobnie jak gipsyt [41,109]. Stosowane modele zakładają, że wody gruntowe znajdują się w prostych równowagach z fazą stałą glinu (gipsyt) co wyrazić można następującym związkiem pomiędzy stężeniami jonów w fazie wodnej:

$$(\text{Al}^{3+}) / (\text{H}^+)^3 = \text{constans},$$

gdy za schemat mobilizacji glinu przyjmiemy równania:



[gipsyt naturalny; $\log K = 8,77$ (298K), gipsyt mikrokrystaliczny; $\log K = 8,11$ (298K)],

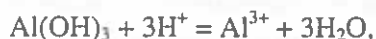


[kaolinit, $\log K = 5,70$].

Tak więc glin uwolniony w czasie zakwaszania gleby generalnie bazuje na rozpuszczaniu minerału $\text{Al}(\text{OH})_3$, a rozpuszczalność glinu zależy głównie od pH wód naturalnych. W obecności nieorganicznych i organicznych ligandów (SO_4^{2-} ,

F⁻, PO₄³⁻ i R-COO⁻) stężenie glinu w roztworach glebowych i wodach powierzchniowych wzrasta. Gdy ligandy te są nieobecne, stan równowagi pomiędzy fazą stałą a monomerycznymi formami glinu osiągany jest poprzez rozpuszczanie minerałów lub w procesach wymiany jonowej.

Jedną pojedynczą fazą Al(OH)₃ nie może określić stężeń wszystkich form glinu. Zgodnie z równaniem rozpuszczania Al(OH)₃:



odpowiednie wyrażenie równowagi przyjmie postać:

$$[\text{Al}^{3+}] \times [\text{H}^+]^3 = K,$$

a więc

$$\log[\text{Al}^{3+}] = \log K - 3\text{pH}, \text{ czyli } \text{p}[\text{Al}^{3+}] = 3\text{pH} - \log K$$

Bardzo często stężenia jonów Al³⁺ i H⁺ są mniejsze niż przewidziane przez to równanie, w szczególności dla pH < 5,00. Również stężenia jonów Al³⁺ w roztworach glebowych różnych gleb o podobnych wartościach pH nie zawsze są podobne.

Niektóre badania sugerują, że relacja pomiędzy stężeniem Al³⁺ a pH mogłaby być lepiej opisana równaniem:

$$\log[\text{Al}^{3+}] = \log K - a \times \text{pH}$$

gdzie zarówno K jak i a są stałymi empirycznymi.

Skład roztworów glebowych i wód gruntowych zależy od wielu czynników: mineralogicznych, geomorfologicznych i wegetacyjnych. Różne mineralne fazy stałe jak i organiczna faza stała regulują stężenia glinu. Także nie będące w stanie równowagi procesy kinetyczne mogą kontrolować mobilizację, wytrącanie i adsorpcję glinu.

Większość modeli komputerowych jest oparta na założeniu, że stężenia glinu w roztworach glebowych mogą być przedstawione jako efekt równowagi pomiędzy minerałami Al(OH)₃ a jonami Al³⁺. Uwalnianie glinu jest symulowane jako reakcja składników z fazą stałą i uważa się za pewnik, że:

$$[\text{Al}^{3+}] \times [\text{H}^+]^3 = \text{constans},$$

przy czym równowaga chemiczna jest uzyskiwana natychmiast bez żadnych ograniczeń kinetycznych. Modele takie nie mogą dobrze opisać stężeń różnych form glinu obserwowanych w układach glebowych i wodnych. Stwierdzono, że uwalnianie glinu jest procesem kinetycznym, gdyż ograniczenia procesów rozpuszczania glinu ograniczają również stężenie glinu w roztworze glebowym i przyczyniają się do utrzymywania stanu nierównowagi w stosunku do różnych form $\text{Al}(\text{OH})_3$. Wietrzenie pierwotnych i wtórnych minerałów glinokrzemianowych to procesy powolne, dlatego też przypuszcza się, że nie stałe fazy krystaliczne, ale amorficzne związki glinu odgrywają ważną rolę w kontrolowaniu stężeń glinu. Amorficzne polimery glinowe (koloidy) są wszechobecne w roztworach glebowych i wodach powierzchniowych. Udowodniono, że tworzenie się amorficznych polimerów glinu ma miejsce wówczas, gdy roztwory w których następują procesy wytrącania są energicznie mieszane, polimery te powstają bardzo szybko [149]. Obecność gipsytu nie hamuje tworzenia się amorficznych polimerów glinu ukazując, że wzrost kryształów gipsytu jest znacznie wolniejszy niż tworzenie się polimerów amorficznych. Na podstawie badań wykazano, że roztwory zawierające takie amorficzne polimery glinu były zawsze przesycone w stosunku do $\text{Al}(\text{OH})_3$ i formy te mogą być magazynowane przez wiele miesięcy przy $\text{pH}=5,00$ bez żadnej dostrzegalnej transformacji. Struktura krystaliczna nie jest w stanie utworzyć się natychmiast z tych amorficznych polimerów glinu. Dlatego też są one w stanie utrzymać się przez długi okres czasu w roztworach glebowych, prawdopodobnie zaadsorbowane przez minerały ilaste gleby lub aktywne powierzchnie innych minerałów. W czasie zakwaszania amorficzne polimery glinu mogą rozpuszczać się stosunkowo szybko uwalniając glin do roztworów glebowych.

3.2. Reakcje wymiany kationów

W glebach glin występuje jako glin wymienny (w organicznych i nieorganicznych centrach wymiany), fazy amorficzne i krystaliczne, międzywarstwowy wodorotlenek glinu w siatce krystalicznej minerałów ilastych oraz pierwotne minerały glinokrzemianowe. Glin może być adsorbowany niespecyficznie w ujemnie naładowanych centrach na minerałach ilastych i wodorotlenkach glinu, żelaza i manganu. Może być także adsorbowany specyficznie przez wodorotlenki naładowane zmiennie oraz na krawędziach minerałów ilastych. Zwykle jednak

glin jest dominującym kationem wymiennym w silnie kwaśnych glebach, tzn. jest adsorbowany szczególnie przy niższym pH w wyniku działania sił elektrostatycznych. Stwierdzono, że reakcje wymiany kationów odgrywają ważną rolę w zatrzymywaniu glinu w warstwach Bfe gleb bielcowych. Przyjmuje się, że poprzez wymianę kationów zatrzymywane jest do 70% glinu. Wyniki te wykazują, że reakcje wymiany glinu mogą być istotnym czynnikiem kontroli stężenia glinu w roztworach. Szczególnie ważne są reakcje wymiany w organicznych warstwach gleby, gdzie wymiana jonowa zachodząca na materii organicznej może kontrolować oddziaływania glinu z roztworem. Kwasy mineralne przedostając się do gleby mogą przesunąć równowagę pomiędzy stężeniami jonów wodorowych H^+ , a jonami metali zasorbowanych przez substancje humusowe. Reakcja wymiany jest tym gwałtowniejsza, im więcej jonów wodorowych zawartych jest w deszczu. W pierwszej kolejności wymieniane są równoważne ilości jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} , zaś na koniec Al^{3+} . W związku z tym przypuszczać można, że wiele gleb piaszczystych o niższej całkowitej pojemności wymiennej (CEC) i mniejszej zawartości jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} zostanie w ten sposób zakwaszone odpowiednio szybciej. Uwalnianie glinu z gleb w wyniku procesów wymiany opisane jest przez dwie jednoczesne reakcje: szybką odwracalną reakcję angażującą siły elektrostatyczne oraz reakcję wolniejszą angażującą siły nieelektrostatyczne polimerycznego glinu, który jest zaadsorbowany w międzywarstwach minerałów ilastych i materii organicznej.

Jonowymienny glin jest źródłem jonów Al^{3+} w roztworach glebowych i jego przemieszczanie się jest dominującym procesem odpowiedzialnym za stężenia Al^{3+} w kwaśnych strumieniach [3]. Analiza regresji wielokrotnej pozwoliła stwierdzić wyraźne korelacje pomiędzy stężeniami jonów Al^{3+} , jonów wodorowych H^+ i kationów zasadowych.

$$[Al^{3+}] = 0,84[H^+] + 0,21[\text{kationy zasadowe}] - 0,74$$

Różnica współczynników regresji (0,84 dla H^+ i 0,21 dla kationów zasadowych) sugeruje, że dwie niezależne zmienne różnią się swą względną ważnością. Jony wodorowe są ważniejsze niż kationy zasadowe w usuwaniu wymiennego glinu z kwaśnych gleb. Roztwory glebowe o niskim pH wzmagają uwalnianie glinu. Ilości wyekstrahowanego z gleb organicznych glinu spadają liniowo wraz ze wzrostem pH roztworów, co wskazuje, że pH ma ogromny wpływ na uwalnianie glinu z tych warstw.

W uwalnianiu jonów glinu z gleby kwaśnej do roztworu duży udział mają kationy zasadowe jak i aniony. Wzrost stężenia elektrolitów w wodzie dodanej do kwaśnej gleby podnosi kwasowość roztworu glebowego (efekt solny). Stężenie glinu w roztworze glebowym wzrasta gwałtownie, gdy siła jonowa roztworu CaCl_2 użytego jako eluentu wzrasta z 10 do 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ [5]. Tak więc wzrost stężenia kationów zasadowych w roztworach glebowych powoduje wzrost stężenia glinu uwolnionego z centrów jonowymiennych. Przeprowadzone doświadczenie wypłukujące z różnymi roztworami soli wykazało, że roztwory soli (KCl, NaCl, Na_3AlF_6 , KF i NaF) zawierające jony fluorkowe wypłukiwały duże ilości glinu z gleb nawet przy małych stężeniach fluorków. Wyniki te wskazują na to, że fluorki mają dużą zdolność do tworzenia kompleksów fluoroglinowych, co w efekcie powoduje, że więcej glinu przechodzi do roztworu glebowego.

W oparciu o powyższe stwierdzić można, że zarówno aniony jak i kationy w roztworach glebowych odgrywają ważną rolę w mobilizacji glinu, poprzez reakcje wymiany jonowej oraz kompleksowania.

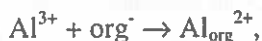
3.3. Reakcje kompleksowania glinu z substancją organiczną

Zaobserwowane w badaniach nienasycenie roztworów glinu w stosunku do gibsytu przypisywane było początkowo kinetycznym ograniczeniom rozpuszczania glinu z fazy stałej. W wyniku badań udowodniono jednak, że ani termodynamika ani kinetyka reakcji nie może w sposób wyłączny tłumaczyć zaobserwowanego braku równowagi. Roztwory glebowe wielu kwaśnych gleb z dużą ilością związanego organicznie glinu często są nienasycone. Organiczne kompleksy glinu kontrolują rozpuszczalność jonów Al^{3+} zaadsorbowanych na materii organicznej fazy stałej [16,27,39,172]. Rozpuszczalność glinu zależy od pH roztworu i stopnia nasycenia glinem aktywnych grup funkcyjnych materii organicznej. Reakcje wymiany pomiędzy jonami wodorowymi i glinowymi oraz materią organiczną mogą do pewnego stopnia kontrolować rozpuszczalność glinu. Stwierdzono, że spadek rozpuszczalności glinu był dodatnio skorelowany ze względnym wyczerpaniem reaktywnego, organicznie związanego z glebą glinu, a rozpuszczalność glinu była kontrolowana przez organicznie związany glin fazy stałej [90]. Uwalnianie glinu z fazy stałej następowało głównie poprzez reakcję kompleksowania z kwasami fulwowymi.

Podczas próby symulacji chemicznych reakcji glinu w układach naturalnych należy uwzględnić obecność materii organicznej. W górnych warstwach gleby znajdują się duże ilości materii organicznej, która może reagować z glinem tworząc rozpuszczalne i nierozpuszczalne organiczne kompleksy. Materia organiczna zawiera dużo ligandów i może ona współzawodniczyć o glin z ligandami nieorganicznymi, a także kontrolować stężenie glinu w roztworze glebowym. Duża zawartość organicznych związków glinu w glebie jest ważnym czynnikiem regulującym mobilizację i transport glinu. Działanie mikroorganizmów powoduje bardzo szybki rozkład liści, gałęzi i innych odpadów organicznych. Podczas biologicznego rozpadu świeżego materiału pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, z części rozłożonej materii powstają kwasy organiczne, takie jak kwas cytrynowy, kwas szczawiowy, kwasy fenolowe, kwasy fulwowe i kwasy huminowe, które wnikają do gleby, w szczególności zaś do gleb leśnych. W przegniłych odpadach zidentyfikowano wiele kwasów alifatycznych i aromatycznych, takich jak kwas galusowy, katechinowy i benzoesowy, mających dużą zdolność mobilizacji glinu [116]. W czasie pór deszczowych ilość prostych substancji wielofenolowych docierających do gleby jest maksymalna, ponieważ są one łatwo wypłukiwane z powierzchni liści. Podczas badań zależności pomiędzy zawartością materii organicznej a wymiennalnym glinem w glebie, stwierdzono że nawet mały wzrost ilości materii organicznej powoduje znaczną redukcję wymiennalnego glinu szczególnie przy niższych wartościach pH. Wzrost zawartości materii organicznej z 1% do 2% powoduje obniżenie zawartości wymiennalnego glinu z 20 do 14 mmol*kg⁻¹. Dodanie humusu z częściowo przegniłych liści do gleb w początkowym stadium rozwoju, powoduje redukcję stężenia jonów Al³⁺ [16].

Istnieje istotna zależność pomiędzy glinem glebowym a materią organiczną (zarówno naturalną jak i dodaną do gleby), która jest ważnym czynnikiem mobilizującym glin. Pomiedzy sumą dodatnich i ujemnych nieorganicznych jonów w górnych warstwach gleby zaobserwowano znaczną różnicę, która wynosiła w okresie jesiennym 240 mmol*L⁻¹ oraz 80 mmol*L⁻¹ w okresie letnim. Uważa się, że za duży deficyt anionów [Ca²⁺ + Mg²⁺ + Na⁺ + K⁺ + Al³⁺ + Al(OH)²⁺ + Al(OH)₂⁺ - Cl⁻ - NO₃⁻ - SO₄²⁻ - HCO₃⁻] odpowiadają kompleksy organiczne glinu. Większe stężenia kwasów organicznych dają w efekcie wyższe stężenia anionowych kompleksów glinu.

Stosując poniższy model [80], obliczono stałe tworzenia się kompleksów organicznych glinu i stwierdzono sezonowe zmiany tej stałej: wiosną $\log A_{\text{org}} = 5,42$; latem $\log A_{\text{org}} = 4,87$, co wskazuje, że kompleksy te są dość stabilne.



$$C = [H_{\text{org}}] + [\text{org}^-]$$

Związki humusowe kompleksują większość glinu w glebach humusowych o pH od 4,5 do 5,0. W obecności różnych rozpuszczalnych substancji organicznych rozpuszczalność glinu wzrasta ze względu na tworzenie się kompleksów.

Uwalnianie glinu przez kwasy organiczne jest procesem ciągłym. Ilość glinu uwolniona przez dany kwas organiczny zależy od łącznego stężenia kwasów organicznych i od warstwy gleby. Generalnie im więcej kwasów organicznych, tym więcej glinu uwolnionego do roztworu glebowego.

Reakcje kompleksowania glinu z kwasami organicznymi można również zapisać następująco:



Równowaga chemiczna w zapisie matematycznym przyjmie postać:

$$[\text{Al}^{3+}] / [\text{H}^+]^3 = K \times [\text{AlL}] / [\text{H}_3\text{L}]$$

$$\log[\text{Al}^{3+}] + 3\text{pH} = \log K + \log[\text{AlL}] - \log[\text{H}_3\text{L}]$$

W odniesieniu do dynamicznych zmian w glebie, prawa strona równania oznacza tempo powstawania aktywnych centrów kompleksujących. Materia organiczna istniejąca w glebach i wodach powierzchniowych różni się znacznie budową i wielkością cząstek. Wiele zidentyfikowanych kwasów organicznych przejawia wysoką zdolność do chelatowania i kompleksowania glinu, a tym samym do jego mobilizacji. Im większa tendencja glinu do łączenia się z danym czynnikiem chelatującym, tym większa zdolność do mobilizacji glinu w glebach [88,115,116].

Istotnymi czynnikami w określaniu tempa rozpuszczania glinu jest struktura chemiczna, rodzaj i pozycja grup funkcyjnych w związkach chemicznych. Na przykład kwas jabłkowy 3 do 5 razy szybciej rozpuszcza glin w glebach leśnych niż inne kwasy dwukarboksylowe takie jak kwas maleinowy. Kwas galusowy jest 3 do 5 razy bardziej efektywny jako substancja kompleksująca glin niż kwas parahydroksybenzoesowy. Kwasy dwu- i trójkarboksylowe zawierające funkcyjne grupy β -hydroksylowe oraz kwasy fenolowe zawierające grupy ortohydroksylowe kompleksowały glin około 3 do 6 razy szybciej niż podobne związki organiczne z innymi grupami funkcyjnymi. Wzajemne oddziaływanie grup funkcyjnych α -karboksylowych i β -hydroksylowych z glinem ułatwia tworzenie się stabilnej, chelatowej, sześćoelementowej struktury pierścieniowej [115].

Stwierdzono, że uwalnianie glinu z fazy stałej następuje poprzez:

- chelatowanie glinu w roztworze powodujące zmniejszenie stężenia nieorganicznych form glinu w roztworze;
- wymianę ligandów kwasów organicznych na powierzchniach tlenków glinu, gdzie na skutek polaryzacji osłabione zostają wiązania glin-tlen;
- kongruentne rozpuszczanie glinu w obecności kwasów organicznych, co powoduje większe stężenia glinu w roztworach (bez wytrącania).

Jak wynika z badań, duże ilości glinu w glebie zostały związane organicznie w trakcie wykształcania się gleby [89,90,118]. Stężenie glinu w roztworach było kontrolowane przez reakcje kompleksujące z organiczną materią gleby, czyli fazą stałą. Gdy kwaśny deszcz dociera do gleby, skompleksowany organicznie glin wypłukuje się i przemieszcza z wodą w dół profilu glebowego. Ponieważ pH gleby wzrasta wraz z głębokością, kwasy organiczne zostają unieruchomione w dolnych warstwach i następuje uwalnianie skompleksowanego organicznie glinu. Stwierdzono, że w warstwie organicznej profilu glebowego z glinem przereagowało 12% kwasów organicznych. Na głębokościach większych niż 20 cm kwasy organiczne nie kompleksowały już glinu. Spadek stężenia glinu organicznego w roztworze może być w dużej mierze przypisywany immobilizacji kwasów organicznych w dolnych warstwach gleby. Stężenie glinu w głębokich warstwach gleby wydaje się być kontrolowane przez fazę wodorotlenku glinu, podczas gdy reakcje wymiany jonów i kompleksowania występują głównie w górnej warstwie gleby. Stan nasycenia w stosunku do wodorotlenku glinu lub podobnych minera-

łów zależy od rodzaju minerału, intensywności przepływu wody i miąższości profilu glebowego.

Należy stwierdzić, że w wielofazowych, skomplikowanych systemach glebowych współistnieje wiele faz zawierających skompleksowany glin. Procesy mobilizacji glinu mogą zachodzić jednocześnie w bardzo wielu miejscach i w bardzo różny sposób. Fizyczne i chemiczne procesy regulujące podział glinu pomiędzy fazą stałą i roztworem, są liczne i skomplikowane. Nie można stwierdzić, że za mobilizację glinu odpowiedzialny jest tylko jeden proces, gdyż wszystkie mechanizmy, tj. rozpuszczanie, wytrącanie, adsorpcja, desorpcja, hydroliza, kompleksowanie i polimeryzacja odgrywają ogromną rolę w różnych poziomach gleby.

4. MATERIAL I METODY BADAŃ

4.1. Monitoring

Badania prowadzono w trzech rejonach kraju o różnej depozycji substancji kwaśnych (Tabela 1), na obszarach leśnych:

- lasy na wschód od Zakładów Azotowych „Puławy” (w latach 1994-1995), o bardzo wysokiej depozycji związków siarki i azotu - ok. 13,5 g (S+N)/m²/rok,
- zlewnia potoku Ciekonek w Górach Izerskich (1994-1995), o wysokiej depozycji siarki i azotu - ok. 6,2 g (S+N)/m²/rok,
- lasy Janowskie (1991-1995), tereny „średnio” zanieczyszczone, o depozycji siarki i azotu - ok. 3,1 g (S+N)/m²/rok.

Na terenach badanych zamontowano kolektory opadów i pobierano systematycznie próbki wód opadowych oraz deszczy przesączonych przez korony drzew. W glebach, na różnych głębokościach, zainstalowano ceramiczne sondy, za pomocą których pobierano próbki roztworów glebowych i wód gruntowych. Podczas montowania sond pobierano próbki gleby z poszczególnych poziomów genetycznych, które transportowano i przechowywano w stanie wilgotnym, w temp. ok. 0°C. Poboru próbek gleby dokonano również po zakończeniu eksperymentów tzn. wiosną roku 1996.

Tabela 1. Depozycja związków siarki i azotu w badanych rejonach
 Table 1. Sulfur and nitrogen deposition for different catchments

	Depozycja S [g/m ² /rok]	Depozycja N [g/m ² /rok]
Janów' 94 – wody opadowe	1,14	0,80
Janów' 94 – przesącz przez korony	1,96	1,47
Janów' 95 – wody opadowe	0,94	0,98
Janów' 95 – przesącz przez korony	1,83	1,24
Ciekonek' 94 – wody opadowe	2,62	1,16
Ciekonek' 94 – przesącz przez korony	3,76	1,94
Ciekonek'95 – wody opadowe	2,57	1,43
Ciekonek'95 – przesącz przez korony	4,01	2,17
Puławy'94 – wody opadowe	6,26	4,12
Puławy'94 – przesącz przez korony	10,31	5,73
Puławy'95 – wody opadowe	5,05	3,72
Puławy'95 – przesącz przez korony	8,60	6,08

4.2. Eksperymenty terenowe

W latach 1995-1996 w Lasach Janowskich przeprowadzono szereg eksperymentów terenowych, w warunkach kontrolowanej depozycji. Opomiarowane poletka, o wymiarach 2 × 2 m, nawadniano roztworami o składzie opadów naturalnych, przesączonych przez korony drzew, z intensywnością 10 mm/dobę. Tak duże ilości roztworu nawadniającego stosowano celem intensyfikacji procesów zachodzących w glebie. Roztwór deszczu sporządzono zastępując chlorki bromkami, aby wyznaczyć szybkość przemieszczania się tych składników wód opadowych, które nie oddziałują z substancjami organicznymi i mineralnymi gleby.

Przeprowadzono następujące eksperymenty:

1. Nawadnianie gleby roztworem o składzie deszczu naturalnego przesączanego przez korony drzew (deszcz syntetyczny).
2. Nawadnianie deszczem syntetycznym gleby pozbawionej poziomu organicznego (O), celem określenia roli i znaczenia materii organicznej gleby w procesach zakwaszania gleby i uwalniania metali.
3. Nawadnianie gleby deszczem syntetycznym zakwaszonym kwasem azotowym do pH = 3,0.

4. Nawadnianie deszczem syntetycznym zakwaszonym kwasem siarkowym do $\text{pH} = 3,0$.
5. Nawadnianie deszczem syntetycznym z dodatkiem NH_4NO_3 w takiej ilości, aby depozycja azotu wynosiła $0,14 \text{ g N/m}^2/\text{dobę}$ (511 kg/ha/rok), co ok. 5-cio-krotnie przekracza zapotrzebowanie roślin poszycia leśnego borów sosnowych.
6. Nawadnianie deszczem syntetycznym gleby, na którą wcześniej rozpylono węglan wapnia w ilości 25 g/m^2 , co odpowiada ilości 100 kg Ca/ha .

4.3. Modelowe badania kolumnowe

Pobrane w 1995 roku próbki gleby zostały wykorzystane do przeprowadzenia serii modelowych eksperymentów laboratoryjnych. W kolumnach o średnicy 5 cm odtworzono układ poziomów genetycznych gleb, z zachowaniem ich średniej miąższości. Na kolumnę podawano roztwory o składzie deszczu naturalnego, przesączonego przez korony drzew, zakwaszonego kwasem siarkowym i azotowym oraz ich mieszaniną w stosunku molowym 1 : 1, do $\text{pH} = 4,0; 3,0$ i $2,0$. Roztwory podawano na kolumnę z prędkością 10 mm/dobę , przez 10 godzin w ciągu doby.

4.4. Modelowe badania równowagowe

Wiosną roku 1996 pobrano próbki 10 gleb biellicowych, 6 z dobrze wykształconymi poziomami B_{hfe} i B_{fe} z różnych miejsc Lasów Janowskich oraz 4 z terenu zlewni potoku Ciekonek w Górach Izerskich. Po przetransportowaniu pobranej gleby do laboratorium przesiano ją natychmiast przez sito o wielkości oczek $1,5 \text{ mm}$, a następnie wysuszono w temperaturze pokojowej. Wykonano badania chemiczne, fizykochemiczne i granulometryczne. Powietrznie suchą glebę naturalną podzielono na dwie części. Pierwszą z nich poddano przemyciu roztworem kwasu solnego o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$, aby usunąć wszystkie kationy zasadowe i kwasowe. W tym celu do 200 g gleby dodano 400 ml roztworu HCl , mieszano mieszadłem mechanicznym przez dwie godziny, a następnie roztwór kwasu solnego oddzielono poprzez wirowanie. Proces ten powtórzono trzykrotnie, po czym przemyto glebę dwukrotnie za pomocą 400 ml wody dejonizowanej. Próbkę wysuszono w temperaturze pokojowej. W ten sposób przygotowana gleba była wy-

korzystywana, razem z pozostałą częścią powietrznie suchej gleby – glebą naturalną – w dalszych badaniach.

Wszystkie roztwory kwasów i wody uzyskane z przemycia gleby połączono i poddano analizie na zawartość glinu, żelaza oraz podstawowych kationów (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}).

Zawiesiny uzyskanych próbek gleb w 0,005-molowym roztworze $CaCl_2$ (20 g gleby – 100 ml roztworu) miareczkowano w warunkach statycznych dodając kwas solny lub wodorotlenek sodowy w celu otrzymania roztworu glebowego o pH od 2,0 do 6,0 co 0,5 jednostki pH.

Otrzymane w ten sposób próbki wytrząsano przez 48 godzin bez przerwy, a w ciągu kolejnych pięciu dni – przez dwie godziny dziennie. Po ustaleniu się równowagi między fazą stałą a roztworem, w przesączu oznaczono następujące parametry fizykochemiczne: stężenie glinu całkowitego i występującego w formie zawiesin, stężenie monomerycznych form glinu, zawartość ogólnego węgla organicznego (CWO) oraz pH.

W celu obliczenia aktywności glinu stosowano program ALCHEMI 4 oparty na stałych równowag chemicznych, a dla poziomów organicznych obliczenia modelowe wykonano za pomocą programu WHAM, po uprzedniej optymalizacji zawartości kwasów huminowych i fulwowych.

4.5. Metody analizy gleby

Pobrane próbki gleby suszono w temperaturze pokojowej. Następnie przesiewano je przez sito o średnicy oczek 1,5 mm, w celu usunięcia resztek roślin i korzeni. Wartość pH gleby wyznaczano w zawiesinie wodnej i w roztworze 1 M $BaCl_2$ (pH_{H_2O} , pH_{BaCl_2}). W celu oznaczenia składu pierwiastkowego gleby materiał glebowy rozdrabniano w młynie agatowym, spopieliano w temperaturze $500^\circ C$ i mineralizowano z użyciem kwasu fluorowodorowego. Tak przygotowany roztwór służył do oznaczania zawartości metali (Na, K, Ca, Mg) oraz Fe, Al, Zn, Cu i Pb metodami ASA i ICP.

Zawartość substancji organicznej oznaczano metodą wagową przez prażenie próbki gleby w temperaturze 823 K po uprzednim ich wysuszeniu w 378 K.

Skład granulometryczny wyznaczano przy użyciu standardowego zestawu sit metalowych.

Całkowitą pojemność wymienną oznaczano poprzez pomiar wymiennych jonów barowych z roztworu 0,1 M BaCl₂.

4.6. Metody analizy wód opadowych i wód glebowych

Próbki wód opadowych i glebowych przechowywano w polipropylenowych naczyniach, w temp. 277 K.

Wartości pH wyznaczono przy użyciu elektrody kombinowanej dla roztworów o niewielkiej mocy jonowej (pH-metr firmy ORION).

Ilości materii organicznej: całkowitą, CWO, i rozpuszczalną w wodzie, RWO, wyznaczano za pomocą analizatora węgla organicznego (firma Shimadzu).

Stężenia metali (Na, K, Co, Mg, Fe, Zn, Cu) oznaczano metodami ASA lub ICP.

Formy glinu oznaczano różnymi metodami:

- monomeryczne formy glinu – w postaci jonów nieorganicznych Al_i w związkach organicznych Al_o, oraz ich ilość całkowitą Al_a, = Al_i + Al_o, oznaczano ekstrakcyjno-spektrofotometryczną metodą Barnes'a-Driscoll'a z 8-oksychinoliną [9,44];
- glin całkowity - Al_{tot}, oznaczano metodą ICP po uprzednim zakwaszeniu próbki stęż. HCl do pH = 1,0;
- glin monomeryczny i koloidalny oznaczano metodą ICP po uprzednim oddzieleniu zawiesin za pomocą filtra o średnicy porów 0,22 μm i zakwaszeniu filtratu stężonym HCl do pH = 1,0.

Stężenie anionów F⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻ wyznaczano przy użyciu standardowych procedur na chromatografii jonowymiennym firmy WATERS (model Action Analyzer 625).

4.7. Metody analizy statystycznej

Analizę statystyczną danych wykonano przy zastosowaniu pakietu statystycznego STATISTICA v. 5.0. Analizę wpływu opadów atmosferycznych na chemizm roztworów glebowych górnych warstw gleby oparto na metodzie regresji liniowej. Analizę statystyczną stężeń glinu oraz RWO oparto na metodzie regresji liniowej wielu zmiennych.

Weryfikacji uzyskanych rezultatów dokonano przy użyciu zmodyfikowanego modelu WHAM [155], opartego na stałych równowag reakcji chemicznych zachodzących w glebie.

Wszystkie analizy przeprowadzono dla przedziału ufności 95%.

Analizy chemiczne wód opadowych i glebowych były wykonywane w trzech powtórzeniach, a gleb w pięciu.

5. WYBÓR I CHARAKTERYSTYKA TERENÓW BADAWCZYCH

Glin uruchamia się w glebach poniżej określonego stopnia ich zakwaszenia. W warunkach naturalnych proces ten postępuje w naszej strefie klimatycznej szczególnie w glebach ulegających bielcowaniu.

Na skałach macierzystych odwapnionych już w momencie sedymentacji lub szybko pozbawiających się związków zasadowych w procesie glebotwórczym można go wykryć nim pojawią się cechy zbielcowania. Takimi skałami są piaski glacialne, fluwioglacialne lub rzeczne. Również na cięższych skałach kwaśnych następuje uruchamianie glinu. Przykładem mogą być gleby górskie wytworzone na kwaśnych skałach fliszu Karpackiego.

Punkty badawcze wybrano więc na obszarze zalegania kompleksu gleb bieli-coziemnych (Lasy Janowskie, Puławy, Sudety). Wszystkie punkty usytuowano w środowisku naturalnym, mając na względzie słuszny pogląd Tomaszewskiego o znacznym mechanicznym zniszczeniu profilów glebowych nawet przez eksten-sywną uprawę. Szczególnie dotyczy to, według niego, gleb wytworzonych z pia-sków, a przemieszanie poziomów znacznie utrudnia analizę efektów glebotwór-czych.

Badania w Lasach Janowskich zlokalizowano w zespole leśnym o charakterze boru świeżego na Równinie Puszczańskiej; 2 km od miejscowości Szklarnia. Obszar położony jest około 200 m n.p.m. Według danych najbliższej stacji mete-orologicznej średnia temperatura roczna wynosi $7,6^{\circ}\text{C}$, a średnia ilość opadów i ewaporaspiracji odpowiednio 600 i 450 mm. Wymienione parametry klimatyczne sprzyjały bielcowaniu, przynajmniej przez holocen. Tylko obserwacje terenowe, w oparciu o wyniki badań i systematykę gleb Polski pozwoliły zaliczyć badaną glebę do działu gleb autogenicznych, rzędu bielicoziemnych, typu bielicowych.

Teren badawczy – Puławy – wybrano w kompleksie lasów leżących według Chałubińskiej i Wilgata [18] na Małym Mazowszu w widłach Wisły i Wieprza. Punkt zlokalizowano ok. 2 km na wschód od Zakładów Azotowych Puławy.

Wysokość nad poziomem morza wynosi 160 m. Średnie opady roczne wynoszą ok. 500 mm, a średnia temperatura $7,4^{\circ}\text{C}$. Zespół roślinny reprezentowany jest przez bór suchy, jako że czynnik hydrologiczny, przez głębokie zaleganie wód gruntowych jest słabiej zaangażowany w kształtowanie warunków siedliskowych. Z tego względu i cechy morfologiczne profilu, w tym szczególnie barwa są mniej wyraziste. Glebę na podstawie morfologii zaliczono do działu gleb autogennicznych, rzędu bielicoziemnych, typu bielicy, chociaż wiele cech, w tym słabiej wykształconej niż w glebie z Lasów Janowskich poziom Ees, wskazywał na wiele jeszcze cech gleby rdzawej.

Te dwa punkty dawały szansę przebadania wpływu naturalnego procesu glebotwórczego na postawiony w tytule problem badawczy oraz dodatkowo analizy oddziaływania antropopresji.

Lasy Janowskie są bowiem reprezentantem słabo zanieczyszczonego obszaru o depozycji siarki i azotu (S+N) $3,1 \text{ g m}^2/\text{rok}$. Nie obserwuje się tu widocznych zmian w kondycji drzew, podszytu i runa leśnego.

Puławy, natomiast, były w okresie badań bardzo wysokiej depozycji związków wspomnianych pierwiastków – $13,5 \text{ g m}^2/\text{rok}$. Liczne badania na tym obszarze wykazały iż miało to negatywny wpływ na biosferę okolicznych lasów.

Punkt badawczy w Sudetach usytuowano w zlewni potoku Ciekonek w obrębie Gór Izerskich. Samo miejsce pobierania próbek do badań było położone ok. 7 km od Szklarskiej Poręby i 5 km od granicy z Czechami. Wysokość nad poziomem morza wynosi 770m, średnia roczna temperatura $6,1^{\circ}\text{C}$, a średnie roczne opady – 1200 mm.

Obszar gleb tam występujących w potocznej już świadomości uznany został za teren klęski ekologicznej. Wyraziło się to przede wszystkim w znacznej dewastacji obszarów leśnych. Uważa się, że jest to efekt wieloletniego oddziaływania tzw. „kwaśnych deszczów”. W okresie badań depozycja siarki i azotu wynosiła $6,2 \text{ g m}^2/\text{rok}$.

Gleba w punkcie badawczym ma niewątpliwie znamiona utworu litogenicznego. Głęboki poziom zwietrzenia oraz wyraźne cechy egzogenezy w postaci

zaczątków poziomu E i Bfe zbliżają ją genetycznie do gleby z Lasów Janowskich i Puław.

5.1. Metody badań właściwości gleb

Pobrane z określonych poziomów genetycznych profilu próbki przygotowano wstępnie do analizy według podstawowych założeń metodyki laboratoryjnej, szczególnie zważając by próbki przeznaczone do analizy mikroskładników nie uległy zanieczyszczeniu w trakcie ich przygotowywania. Odczyn gleby oznaczono potencjometrycznie w zawieszynie wodnej i w roztworze 1M BaCl₂.

5.2. Charakterystyka gleb.

Budowa profilu gleby z Lasów Janowskich przedstawia się następująco: O – Ah – Ees – Bhfe – Bfe – Bfe/C – C. Morfologia profilu gleby z Puław jest zbliżona a różnica polega na braku w profilu wyraźniejszego poziomu Ah oraz podpoziomu Bhfe.

Właściwości gleby Lasów Janowskich i Puław są zbliżone. Poziomy O zawierają ponad 85% związków organicznych (85,8% i 88,7%). W głąb profilu glebowego zawartość tych związków gwałtownie maleje, chociaż pomijając poziom Ah i Bhfe z gleby Lasów Janowskich, niewielkie ilości znajdują się jeszcze w poziomach Ees obu profili. Występowanie mimo wszystko dość znacznych ilości związków węgla w poziomie Ah z Lasów Janowskich i Ees z Puław gleby zawdzięczają obecności licznych drobnych korzonków, których resztek nie udało się wyeliminować podczas przygotowywania próbek do analizy.

Budowa morfologiczna profilu ze zlewni potoku Ciekonek przedstawia się następująco: O – Ah/Ees – Bfe – B/C. W odróżnieniu od gleb wcześniej opisanych skład granulometryczny gleby jest znacznie cięższy (Tabela 2).

Dane dotyczące niektórych właściwości badanych gleb są zestawione w Tabeli 3.

Najbardziej zakwaszone są górne warstwy gleb: organiczne oraz próchniczna w Lasach Janowskich i eluwalna w Puławach. Jedynie w tych poziomach gleb wartość pH ekstraktu wodnego jest niższa od 4,0 i waha się w granicach 3,61-3,82. Zawartość jonów wodorowych w poziomach organicznych jest największa i wynosi 23,7-25,2 mmol H⁺/kg gleby. Kolejne warstwy zawierają jony H⁺ w ilości

9,5-10,7 mmol/kg gleby. W dolnych warstwach mineralnych gleb B i C zawartość jonów wodorowych jest minimalne i nie przekracza wartości 1,0 mmol/kg.

Całkowita pojemność wymienna poziomów genetycznych gleb jest wyraźnie zróżnicowana. CEC poziomów organicznych jest zdecydowanie najwyższa i waha się w granicach 180–190 mmol(+)/kg a ponad połowę zasorbowanych przez materię organiczną kationów stanowi wapń (112–126 mmol(+)/kg). Glin zajmuje 14-21% całkowitej pojemności wymiennej materii poziomów organicznych. W warstwach mineralnych E, B i C znajdują się niewielkie ilości łatwo wymiennalnych metali. Jedynie w poziomach: Bhfe w Lasach Janowskich i Bfe w Puławach unieruchomione zostały większe ilości łatwo wymiennalnego glinu w ilościach, odpowiednio: 19,6 i 16,4 mmol(+)/kg gleby.

Tabela 2. Podstawowa charakterystyka fizykochemiczna badanych gleb
Table 2. Basic physicochemical characteristics of the studied soils

Gleba	Gęstość [g/cm ³]	Piasek [%]	Pył [%]	Il [%]	pH	
					H ₂ O	BaCl ₂
Janów O	0,21	-	-	-	3,82	2,72
Janów A	1,34	95,5	4,2	0,3	3,74	2,78
Janów E	1,33	96,8	2,7	0,5	4,22	3,44
Janów Bhfe	1,33	97,7	1,8	0,5	4,41	4,14
Janów Bfe	1,32	97,7	1,9	0,4	4,65	4,63
Janów B/C	1,42	97,7	1,6	0,7	4,58	4,59
Janów C	1,65	99,1	8,6	0,3	4,83	4,67
Puławy O	0,30	-	-	-	3,61	2,71
Puławy E	1,29	95,2	4,1	0,7	3,67	2,77
Puławy B	1,32	96,4	3,2	0,4	4,28	3,81
Puławy B/C	1,32	96,2	2,8	1,0	4,42	4,28
Puławy C	1,41	96,4	2,2	1,4	4,63	4,42
Ciekonek O	0,27	-	-	-	3,54	2,49
Ciekonek A/E	1,46	52,7	37,9	9,4	3,69	2,84
Ciekonek B I	1,78	56,3	36,6	7,1	3,38	2,56
Ciekonek B	1,68	49,1	44,7	6,2	3,57	2,73

Całkowita pojemność wymienna poziomu organicznego gleby z Ciekonka jest podobna do CEC gleb z Janowa i Puław i wynosi 187,7 mmol (+)/kg gleby, natomiast pojemność wymienna gleby z poziomów mineralnych jest znacznie większa i waha się w granicach 75,1-88,3 mmol (+)/kg gleby. Dominującym pierwiastkiem łatwo uwolnionym z gleby, we wszystkich jej poziomach jest glin,

Tabela 3. Fizyko-chemiczne właściwości badanych gleb
 Table 3. Average soil chemical and physico-chemical data

Miejsce poboru próbek gleby	Poziom gene-tyczny	H ⁺ meq/kg	Na ⁺ meq/kg	K ⁺ meq/kg	Ca ²⁺ meq/kg	Mg ²⁺ meq/kg	Al ³⁺ meq/kg	CEC meq/kg	BS %	AI %	HS %
Janów	O	25,2	3,1	8,9	112,4	12,7	26,9	189,2	72,5	14,2	13,3
Janów	A	10,7	0,6	0,6	3,1	0,6	13,9	29,5	16,6	47,1	36,3
Janów	E	2,3	0,4	0,1	0,8	0,2	10,4	14,2	10,6	73,2	16,2
Janów	Bhfc	0,4	0,4	0,2	0,9	0,1	19,6	21,6	7,4	90,7	1,9
Janów	Bfe	0,1	0,5	0,1	0,6	0,1	2,8	4,2	30,9	66,7	2,4
Janów	B/C	0,1	0,4	0,1	0,7	0,1	3,3	4,7	27,7	70,2	2,1
Janów	C	0,2	0,2	0,0	0,7	0,1	1,4	3,0	46,6	46,7	6,7
Puławy	O	23,7	4,1	6,7	126,0	16,1	38,2	180,4	65,7	212	13,1
Puławy	Ees	9,5	0,8	0,9	14,6	3,2	10,1	39,1	49,9	25,8	24,3
Puławy	Bfe	0,9	0,3	0,2	0,9	0,3	16,4	19,0	9,0	86,3	4,7
Puławy	B/C	0,3	0,4	0,2	0,8	0,1	4,2	6,0	25,0	70,0	5,0
Puławy	C	0,2	0,3	0,2	0,8	0,1	1,6	3,2	43,7	50,0	6,3
Ciekonek	O	28,0	8,5	13,7	16,4	6,8	114,3	187,7	24,4	60,9	14,9
Ciekonek	A/E	19,1	1,0	0,8	6,4	1,4	48,1	76,8	12,5	62,6	24,9
Ciekonek	Bfe	21,3	0,4	1,1	1,5	1,2	49,6	75,1	5,6	66,0	28,4
Ciekonek	B/C	20,7	0,3	0,8	2,2	0,7	63,6	88,3	4,6	72,0	23,4

stanowiący 60,9-72,0% CEC. Wszystkie poziomy genetyczne gleby są silnie zakwaszone i pH ekstraktów wodnych jest znacznie niższa od wartości 4,0 i waha się w granicach 3,38-3,69. Zawartość jonów wodorowych w warstwie organicznej jest najwyższa i wynosi 28,0 mmol H⁺/kg gleby. W poziomach mineralnych jest ona również wysoka i waha się w granicach 19,1-21,3 mmol H⁺/kg gleby.

Niska pojemność wymienna mineralnych poziomów genetycznych biellic z Puław i gleb biellicowych z Lasów Janowskich oraz znaczne wysycenie glinem i jonami wodorowymi kompleksu sorpcyjnego gleby ze zlewni potoku Ciekonek powodują, że gleby te są w szczególności sposób wrażliwe na działanie czynników zakwaszających.

Gleby badanych rejonów zawierają znaczące ilości metali ciężkich, głównie w dwóch górnych warstwach. Zawartości metali ciężkich, żelaza oraz substancji organicznych w kolejnych poziomach genetycznych gleby przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Zawartość substancji organicznych, żelaza i metali ciężkich w badanych glebach
Table 4. Content of organic matter, iron and heavy metals in soil

Fe ₂ O ₃ [%]	Subst. org. [%]	Cu mg/kg	Zn mg/kg	Pb mg/kg
-	85,8	9,1	72,4	68,7
-	5,1	2,8	20,8	32,1
-	0,43	0,05	1,8	2,2
2,28	-	1,4	7,1	6,9
0,93	-	0,7	4,8	4,9
-	-	0,05	3,8	3,4
-	-	0,05	1,9	1,1
-	88,7	6,2	83,6	96,4
0,15	1,16	4,6	29,4	36,8
1,27	-	2,1	14,3	8,6
0,09	-	0,4	8,9	7,3
-	-	0,6	4,3	1,2
-	91,0	18,4	42,0	121
-	6,40	16,6	23,2	51,6
3,14	2,25	4,6	11,9	37,2
0,23	1,29	3,1	14,6	39,4

W glebach Lasów Janowskich stwierdzono głównie obecność cynku i ołowiu. W poziomie O ich zawartość wynosiła 72,4 mg Zn/kg i 68,7 mg Pb/kg suchej

gleby, podczas gdy w warstwie A ich zawartość jest 2-3 razy mniejsza. W poziomie gleby eluwalnej (E) jak i w poziomie skały macierzystej (C) zawartość Zn i Pb jest minimalna i nie przekracza odpowiednio 1,9 i 2,2 mg/kg gleby. Pewną kumulację cynku i ołowiu stwierdzono w poziomach Bfe i Bhfe, gdzie zawartość tych pierwiastków waha się w granicach 4,8-7,1 mg Zn/kg i 4,9-6,9 mg Pb/kg gleby. Z pozostałych pierwiastków jedynie miedź, chrom i nikiel występują w ilościach kilku mg/kg gleby i to tylko w niektórych poziomach genetycznych O, A, Bfe i Bhfe.

Większe zawartości Zn i Pb stwierdzono w glebach z Lasów Puławskich: w poziomie próchnicznym 83,6 mg Zn/kg i 96,4 mg Pb/kg a w poziomie eluwalnym 29,4 mg Zn/kg i 36,8 mg Pb/kg. Wraz z głębokością zawartość Zn i Pb zmniejsza się osiągając w poziomie C wartości 4,3 mg Zn/kg i 1,2 mg Pb/kg gleby. Miedź w znaczących ilościach (2,1-6,2 mg/kg) występuje tylko w górnych poziomach, podobnie jak kobalt (1,4-3,6 mg/kg).

W glebach Gór Izerskich stwierdzono wysoką zawartość ołowiu we wszystkich poziomach genetycznych gleby, a najwyższą oczywiście w warstwie próchnicznej – 121 mg Pb/kg. Wraz z głębokością zawartość Pb zmniejsza się do 37,2-39,4 w poziomach Bfe i B/C. Zawartość cynku w warstwie O jest około 2-krotnie niższa niż w glebach Lasów Janowskich oraz Puławskich i zmniejsza się z głębokością do poziomu 11,9-14,6 w poziomach Bfe i Bc. Stężenia miedzi są najwyższe spośród badanych gleb i wraz z głębokością maleją: O – 18,4; A/E – 16,6; Bfe – 4,6; B/C – 3,1 mg/kg gleby.

Zawartości cynku i ołowiu zmniejszają się wraz z głębokością, jednak nawet w warstwie B/C ich zawartości są znaczące i zdecydowanie wyższe od stwierdzonych w Janowie i Puławach, dotyczy to również Cu, Ni, Cr i Co.

Rozkład zawartości metali w glebie jest zapewne wypadkową: procesu przemiany i wynoszenia metali z dolnych warstw gleby przez korzenie roślin oraz depozycji antropogenicznej.

5.3. Chemizm wód opadowych

Depozycja substancji zakwaszających do gleby ma ogromny wpływ na pH gleby, status glinu i metali ciężkich (Zn, Cu, Pb) w wodach glebowych. Wypadkowy efekt jest zależny od depozycji jonów wodorowych (H^+), anionów (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-), kationów metali alkalicznych (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) i jonów

Tabela 5. Skład chemiczny wód opadowych i wód przesączonych przez korony drzew
 Table 5. Chemical composition of rainfall waters and waters filtered through tree crown

Miejsce poboru prób	mm/yr	pH	H ⁺	NH ₄ ⁺	Me ⁺	Me ²⁺	Cl ⁻	NO ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Al ³⁺
Janów 1993	489	4,51	31	50	72	96	39	84	134	4	9,4
	346	4,17	67	128	136	248	94	142	372	9	34,3
Janów 1994	520	4,59	26	61	55	96	58	49	137	7	8,2
	323	4,20	63	202	124	204	116	123	379	12	27,6
Janów 1995	638	4,64	23	41	67	88	61	69	92	4	10,4
	479	4,16	69	82	153	166	138	103	239	9	21,3
Ciekonek 1994	1090	4,28	53	40	84	62	57	36	150	-	2,1
	683	3,87	136	89	108	173	57	114	344	2	2,4
Ciekonek 1995	1170	4,21	61	41	68	87	67	46	138	-	3,2
	694	3,81	154	97	143	138	67	126	361	3	3,4
Puławy 1994	503	3,41	387	159	218	408	77	427	778	9	-
	418	3,20	628	291	428	687	47	689	1542	24	-
Puławy 1995	584	3,46	349	112	148	261	18	343	540	7	-
	474	3,24	573	294	232	423	36	471	1134	31	-

Tabela 6. Skład chemiczny wód glebowych w badanych rejonach.
Table. 6. Chemical composition of soil waters in research areas

Miejsce poboru prób	Poziomby	N	DOC	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	F	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
			[mg/dm ³]											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Janów	O	39	34,6	166	56	69	22	112	421	115	21	164	18	647
			18,3-94,6	8-275	21-197	24-94	7-46	55-234	164-1123	43-287	14-32	105-742	2-46	259-842
	A	47	28,9	151	38	54	34	67	236	162	16	121	21	446
			7,9-32,4	7-195	6-121	2-74	18-53	32-134	141-1024	49-286	9-26	64-412	0-53	224-874
	E	23	18,6	98	43	61	21	45	126	236	18	136	18	392
			3,7-26,9	8-155	18-126	29-109	9-43	23-89	74-218	112-473	9-34	27-400	0-58	204-784
	Bhfe	17	8,4	38	81	67	21	44	131	564	12	204	12	605
			2,4-10,9	18-98	24-95	31-104	3-51	31-258	28-200	243-1269	0-30	53-307	0-49	215-1491
	Bfe	16	6,6	32	68	74	16	121	217	392	31	183	44	473
			0,9-25,6	16-71	49-145	21-93	2-41	63-189	93-416	183-873	20-47	104-544	0-73	343-1024
	B/C	26	3,8	42	74	51	18	146	306	506	28	232	66	662
			0,9-12,6	7-62	43-161	26-144	7-42	54-205	125-499	228-934	21-56	155-473	18-113	421-936
	C	49	4,0	42	52	52	16	54	121	486	18	134	9	643
			1,8-26,3	18-97	26-97	4-101	8-36	30-228	40-368	176-832	8-36	29-306	0-38	263-1151
	GW	72	3,3	44	47	64	13	74	257	627	21	193	5	826
			0,7-5,8	2-158	15-81	41-114	4-43	32-212	126-503	130-1380	8-54	116-563	0-45	412-1218

Tabela 6. Kontynuacja
Table 6. Continuation

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Pulawy	O	21	39,6	142	67	42	73	98	244	156	12	84	78	412	
	E	17	16,4	106	43	52	52	72	163	296	18	66	96	432	
	B	26	9,6	49	48	34	46	96	246	459	16	91	124	682	
	B/C	28	4,3	51	31	26	31	53	234	612	19	67	131	743	
	C	37	4,1	43	33	21	23	56	148	587	22	59	82	696	
			0,9-12,3	34-87	12-121	8-49	9-34	18-96	67-308	263-986	8-31	21-108	41-153	327-913	
Ciekoczek	O	41	41,3	212	31	46	18	59	112	234	12	82	63	418	
	E	19	21,0	144	42	59	46	48	120	506	17	74	122	567	
	B	46	12,3	51	38	48	23	31	136	643	11	62	107	624	
	B/C	46	10,2	48	32	41	8	42	168	696	9	53	84	606	
			5,1-18,4	32-59	11-67	23-69	1-24	21-87	112-248	430-1246	0-31	24-101	42-161	312-897	
			23,7-68,6	28-287	21-145	21-84	41-183	54-183	84-393	48-368	4-34	46-148	34-196	293-712	
			10,2-32,4	41-224	18-163	22-112	23-143	46-128	71-224	98-438	5-29	26-121	61-218	263-642	
			1,2-8,4	14-112	21-89	9-61	17-62	37-143	137-1002	218-1232	11-34	38-96	71-189	593-812	
			0,9-12,3	34-87	12-121	8-49	9-34	18-96	67-308	263-986	8-31	21-108	41-153	327-913	
			11,4-36,7	94-228	12-83	12-143	31-84	23-96	86-212	312-687	4-31	47-98	56-171	294-743	
			6,2-19,4	23-78	21-49	19-73	2-38	24-115	74-201	423-763	0-29	32-94	59-194	326-983	

amonowych (NH_4^+). Prowadzony w trzech rejonach monitoring dostarczył danych do analizy wpływu opadów atmosferycznych na skład chemiczny roztworów glebowych. W Tabeli 5 i 6 przedstawiono zmiany średnich miesięcznych stężeń siarczanów i jonów wapnia oraz średnich wartości pH w wodach opadowych i przesączonych przez korony drzew oraz w roztworach glebowych górnych warstw gleb: Lasy Janowskie – O, A i E; Góry Izerskie – O, E i B; ZA „Puławy” – O, AE i B.

Wartości pH wód opadowych i roztworów glebowych we wszystkich badanych rejonach wykazują wyraźne wzajemne korelacje. W przypadku siarczanów i jonów wapnia obserwuje się podobne zależności. W celu określenia zależności pomiędzy parametrami wód opadowych i glebowych skorzystano z najprostszej możliwości, z regresji liniowej:

$$[\text{X}]_{\text{SOIL}} = A_0 + A_1 [\text{X}]_{\text{op}} + A_2/[\text{X}]_{\text{op}}$$

$$[\text{X}]_{\text{SOIL}} = A_{00} + A_{11} [\text{X}]_{\text{th}} + A_{22}/[\text{X}]_{\text{th}}$$

gdzie: $[\text{X}]_{\text{SOIL}}$, $[\text{X}]_{\text{op}}$, $[\text{X}]_{\text{th}}$ – średnie miesięczne stężenia jonów $[\text{H}^+]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{Ca}^{2+}]$ w roztworach glebowych, wodach opadowych i przesączonych przez korony drzew, A_0 , A_{00} , A_1 , A_{11} , A_2 , A_{22} – parametry regresji liniowej.

Wesselink [175] badał zmiany parametrów fizykochemicznych gleb w długich okresach czasu i przedstawia zależności pomiędzy średnimi rocznymi parametrami fizykochemicznymi jak $[\text{H}^+]$ i $[\text{SO}_4^{2-}]$ znajdując zadowalające korelacje. Gleby bielcowe są szczególnie wrażliwe na wpływy opadów atmosferycznych. Reakcja gleb w tym przypadku odbywa się w rytmie krótkich okresów np. miesięcznych o czym świadczą wysokie współczynniki korelacji we wszystkich przypadkach.

Maksymalne wartości stężeń praktycznie wszystkich parametrów fizykochemicznych deszczy i wód przesączonych przez korony drzew zaobserwowano w okresach letnich (czerwiec – sierpień) 1994 i 1995, kiedy w rejonach Lasów Janowskich i Puław zanotowano niespotykane małe opady. Stężenie siarczanów przekraczało w tych okresach wartość $700 \mu\text{eq/L}$ przy średniej rocznej wynoszącej w wodach przesączonych przez korony drzew w Lasach Janowskich, w roku 1994 – $379 \mu\text{eq/L}$ a w roku 1995 – $239 \mu\text{eq/L}$. W okresach tych stężenie jonów wapnia osiągało wartości $460 \mu\text{eq/L}$ przy średniej rocznej równej $204 \mu\text{eq/L}$ w

roku 1994 i 166 $\mu\text{eq/L}$ w roku 1995. Wartości pH były najniższe w tych miesiącach z zanotowanych w całym okresie badań. Zależność średnich miesięcznych stężeń substancji rozpuszczonych i siarczanów od ilości wód opadowych i przesączonych przez korony drzew można opisać za pomocą regresji liniowej:

$$[X] = B_0 + B_1V + B_2/V$$

gdzie: $[X]$ – średnie miesięczne stężenie substancji rozpuszczonych lub $[\text{SO}_4^{2-}]$ w $[\text{mol/dm}^3]$, V – ilość miesięcznych opadów w $[\text{cm}]$, B_0 , B_1 , B_2 – współczynniki regresji liniowej.

Wzrost ilości opadów powoduje rozcieńczenie substancji zawartych w wodach opadowych. Przy niewielkich opadach w okresach suszy, stężenie siarczanów i substancji rozpuszczonych 2-3-krotnie przekraczają wartości średnie.

Najbardziej wrażliwe na skład wód opadowych są gleby Lasów Janowskich i z okolic ZA „Puławy”, o granulacji piasków luźnych. Reagują one najgwałtowniej na wszelkie zmiany stężeń omawianych parametrów. W przypadku Gór Izerkich, zmiany składu chemicznego roztworów glebowych nie są tak gwałtowne chociaż zgodne z kierunkiem zmian składu wód opadowych. Odpady atmosferyczne mają ogromny wpływ na skład chemiczny roztworów glebowych badanych terenów.

5.4. Chemizm wód glebowych

5.4.1. Aniony

Dominującym anionem we wszystkich poziomach genetycznych gleb badanych rejonów jest jon siarczanowy.

Maksymalne stężenia siarczanów zaobserwowano w wodzie gruntowej Lasów Janowskich, gdzie średnie ich stężenie przekracza wartość $800 \mu\text{mol(-)/dm}^3$. Wysokie stężenia siarczanów zanotowano również w roztworach glebowych poziomów, Bhfe, B/C i C. W każdym z tych poziomów roztwory glebowe zawierają siarczany w ilościach przekraczających $600 \mu\text{mol(-)/dm}^3$. W rejonie tym stężenia siarczanów nierzadko przekraczają wartość $1100 \mu\text{mol(-)/dm}^3$. Stężenie takie notowano w wodach gruntowych oraz roztworach glebowych poziomów Bhfe i

C. W roztworach glebowych poziomów A, E i Bfe stężenie siarczanów waha się w granicach 392-473 $\mu\text{mol(-)}/\text{dm}^3$, jest więc wyraźnie niższe aniżeli w roztworach glebowych pozostałych poziomów genetycznych.

W rejonie ZA „Puławy” siarczany występują w podobnych jak w Lasach Janowskich stężeniach (432-743 $\mu\text{mol(-)}/\text{dm}^3$). Generalnie można stwierdzić, że stężenie SO_4^{2-} wzrasta wraz z głębokością.

Roztwory glebowe rejonu potoku Ciekonek zawierają nieco mniejsze ilości siarczanów i ich średnie stężenie nie przekracza wartości 624 $\mu\text{mol(-)}/\text{dm}^3$, a maksymalne zanotowane stężenie to 983 $\mu\text{mol(-)}/\text{dm}^3$. Również w tym rejonie stężenie siarczanów wzrasta wraz z głębokością.

W mineralnych poziomach badanych profili glebowych stwierdzono stosunkowo znaczące stężenia azotanów. Szczególnie wysokie zanotowano w Puławach w roztworach glebowych poziomów B i B/C oraz w Górach Izerskich (E i B). Średnie stężenie azotanów w roztworach glebowych tych poziomów przekracza 100 $\mu\text{mol(-)}/\text{dm}^3$. Jest to zrozumiałe, jeśli weźmiemy pod uwagę znaczną emisję związków azotu w tych rejonach spowodowaną obecnością ZA „Puławy” i czeskich koksowni. W pozostałych poziomach gleb rejonu Puław stężenia azotanów są niższe wahają się w granicach 78-96 $\mu\text{mol(-)}/\text{dm}^3$. Podobnie roztwory glebowe poziomów O i B/C rejonu potoku Ciekonek zawierają odpowiednio 63 i 84 $\mu\text{mol(-)}/\text{dm}^3$.

Roztwory glebowe Lasów Janowskich zawierają znacznie mniejsze stężenia azotanów (5-21 $\mu\text{mol(-)}/\text{dm}^3$). Jedynie w poziomach Bfe i B/C azotany występują w ilości odpowiednio 44 i 66 $\mu\text{mol(-)}/\text{dm}^3$.

Chlorki są znaczącym ilościowo anionem w warstwach glebowych, a ich stężenia w glebach Lasów Janowskich są 2-3-krotnie wyższe niż w pozostałych rejonach. Średnie wartości stężeń jonów Cl^- w roztworach glebowych Lasów Janowskich osiągają wartości średnie z przedziału 121 (poziom A) – 232 (poziom B/C) $\mu\text{mol(-)}/\text{dm}^3$, podczas gdy w okolicach Puław nie przekraczają wartości 91 $\mu\text{mol(-)}/\text{dm}^3$ (poziom B), a w rejonie potoku Ciekonek wartości 81 $\mu\text{mol(-)}/\text{dm}^3$ (poziom O).

Anionem występującym w roztworach glebowych w najmniejszych ilościach jest jon fluorkowy. Pomimo że jego średnie stężenie w roztworach glebowych wszystkich gleb jest niewielkie i waha się od 9 do 31 $\mu\text{mol(-)}/\text{dm}^3$ jest on nie-

zwykle ważny dla chemii glinu i jego transportu przez profil glebowy, gdyż tworzy z nim szereg niezwykle trwałych kompleksów. Maksymalne stężenia fluoroków zaobserwowano w roztworach glebowych poziomów Bfe i B/C oraz w wodzie gruntowej w Lasach Janowskich – wynosiły one odpowiednio 47, 56 i 54 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$.

5.4.2. Kationy

Głównymi kationami w roztworach glebowych gleb badanych rejonów są jony H^+ , Ca^{2+} i Al^{3+} . Średnie stężenia jonów H^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} oraz Al_i w roztworach glebowych przedstawiono w Tabeli 6.

Stężenia jonów wodorowych we wszystkich glebach jest znacznie większe w dwóch górnych warstwach gleb niż w dolnych poziomach. W glebach Gór Izerskich i Puław zakwaszenie wraz z głębokością maleje. W Puławach ze 142 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$ w poziomie O do 43 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$ w poziomie C, a w Górach Izerskich z 212 (O) do 48 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$ (B/C). W Lasach Janowskich natomiast stężenie jonów wodorowych maleje ze 166 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$ w roztworach glebowych poziomu organicznego do 32 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$ w poziomie Bfe, by następnie powoli wzrastać do poziomu 44 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$ w wodzie gruntowej.

Stężenie jonów Ca^{2+} zmienia się wraz z głębokością w badanych glebach. W profilu glebowym gleby biellicowej w Lasach Janowskich maksymalne stężenia jonów wapnia stwierdzono w warstwie organicznej – 421 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$. Wraz z głębokością stężenie maleje do poziomu 126-131 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$ w warstwach E i Bhfe. W kolejnych poziomach genetycznych gleby stężenie jonów wapniowych wzrasta osiągając wartość 306 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$ w warstwie B/C. W roztworach glebowych poziomu C znowu maleje do poziomu 121 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$, a w wodzie gruntowej wzrasta dwukrotnie i osiąga wartość 257 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$.

W Puławach stężenie jonów Ca^{2+} jest identyczne w poziomach O i B (244 i 246 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$), a poziom E rozdzielający obie warstwy charakteryzuje się znacznie niższym stężeniem (163 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$). W mineralnych poziomach gleby stężenie wapnia zmniejsza się i w roztworach glebowych skały macierzystej (C) osiąga wartość 148 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$. W roztworach glebowych poziomów genetycznych gleb z Gór Izerskich wraz z głębokością stężenie jonów Ca^{2+} wzrasta ze 112 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$ w warstwie O do 168 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$ w warstwie B/C.

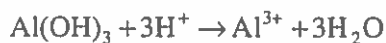
Kationy metali alkalicznych Na^+ i K^+ występują w roztworach glebowych badanych gleb w porównywalnych stężeniach nie wykazując wyraźnej zależności od głębokości. Średnie stężenia sodu i potasu wahają się w granicach 21-74 i 31-74 $\mu\text{mol}(-)/\text{dm}^3$. Na podobnym poziomie kształtują się stężenia magnezu. W większości poziomów genetycznych badanych gleb magnez występuje w stężeniach w zakresie 31-74 $\mu\text{mol}(+)/\text{dm}^3$. W Puławach w poziomach O i Bfe stwierdzono wyższe średnie stężenia wynoszące 98 i 96 $\mu\text{mol}(+)/\text{dm}^3$, a w Lasach Janowskich w poziomach O, Bfe i B/C średnie stężenia magnezu wynoszą odpowiednio 112, 121 i 146 $\mu\text{mol}(+)/\text{dm}^3$.

Jon amonowy występuje we wszystkich badanych glebach. Najmniejsze stężenie zanotowano w Lasach Janowskich, w minimalnym stopniu narażonych na depozycje substancji amonowych, od 13 $\mu\text{mol}(+)/\text{dm}^3$ w wodzie gruntowej do 34 $\mu\text{mol}(+)/\text{dm}^3$ w poziomie A. Nieco wyższe stężenie stwierdzono w Górach Izerskich – od 8 do 46 $\mu\text{mol}(+)/\text{dm}^3$. Najwyższe stężenia jonów amonowych występują w Puławach, co jest niewątpliwie spowodowane bliskością ZA „Puławy”. Stężenie jonów NH_4^+ w roztworach glebowych gleb rejonu Puław zmniejsza się wraz z głębokością od 73 $\mu\text{mol}(+)/\text{dm}^3$ w poziomie 0 do 23 $\mu\text{mol}(+)/\text{dm}^3$ w poziomie C.

5.4.3. Glin

Wielu badaczy stwierdza, że głównym czynnikiem odpowiedzialnym za mobilizację glinu w glebie są jony wodorowe [3]. Wzrost stężenia jonów H^+ (obniżenie pH) powinien powodować zatem wzrost stężenia glinu w roztworach glebowych, a w szczególności jonów Al^{3+} .

Jeżeli przyjąć za niektórymi badaczami problemu, że roztwór glebowy pozostaje w równowadze z fazą stałą, którą jest gibsyt ($\text{Al}(\text{OH})_3$), to reakcję mobilizacji glinu można zapisać:



zatem:

$$K = \frac{[Al^{3+}]}{[H^+]^3}$$

$$[Al^{3+}] = K \cdot [H^+]^3$$

i w końcu:

$$pAl^{3+} = pK + 3pH$$

Przeprowadzone za pomocą programu ALCHEMI obliczenia stężeń Al^{3+} nie potwierdzają tego równania dla roztworów glebowych badanych gleb. Na Rys. 1÷4 przedstawiono stężenia jonów Al^{3+} w funkcji pH. Stwierdzono, że praktycznie we wszystkich przypadkach stężenie Al^{3+} jest wyższe niż wynikałoby to z równowagi z gibsytem. Znacznie lepiej opisuje stan równowagi jurbanit, który jednak nigdy nie został zidentyfikowany jako realnie istniejąca faza stała.

Równowaga pomiędzy glinem w roztworze glebowym a fazą stałą ma raczej charakter dynamiczny i zależy w znacznym stopniu od składu jonowego roztworu glebowego. Dlatego też wzięto pod uwagę zależności pomiędzy stężeniem monomerycznych nieorganicznych form glinu od stężeń głównych jonów w roztworze glebowym.

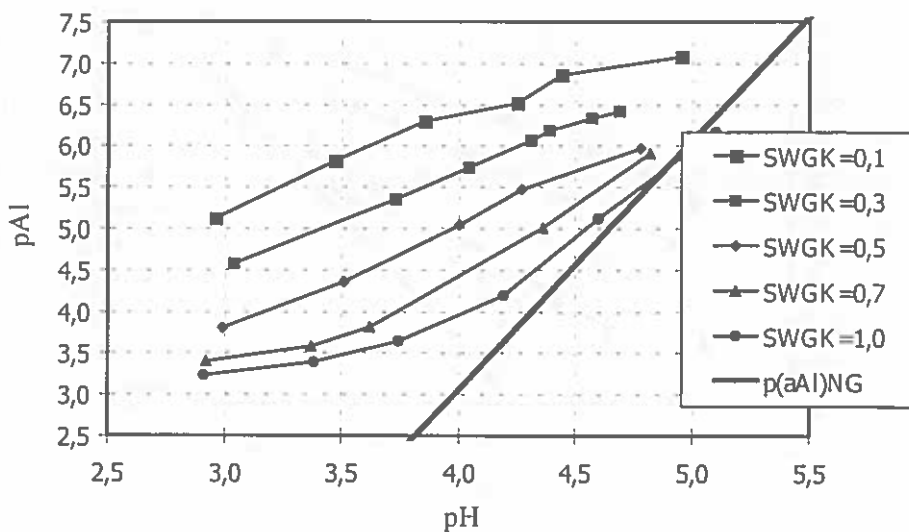
$$[Al_i] = \Sigma [AlF_n^{3-n}] + [AlSO_4^+] + [Al(SO_4)_2^-] + \Sigma [Al(OH)_n^{3-n}] + [Al^{3+}]$$

Ponieważ:

$$\begin{aligned} & ([AlSO_4^+] + [Al(SO_4)_2^-]) \sim [SO_4^{2-}] \\ & \Sigma [Al(OH)_n^{3-n}] \sim [H^+] \\ & [Al^{3+}] \sim [H^+] \\ & \Sigma [AlF_n^{3-n}] \sim [F^-] \end{aligned}$$

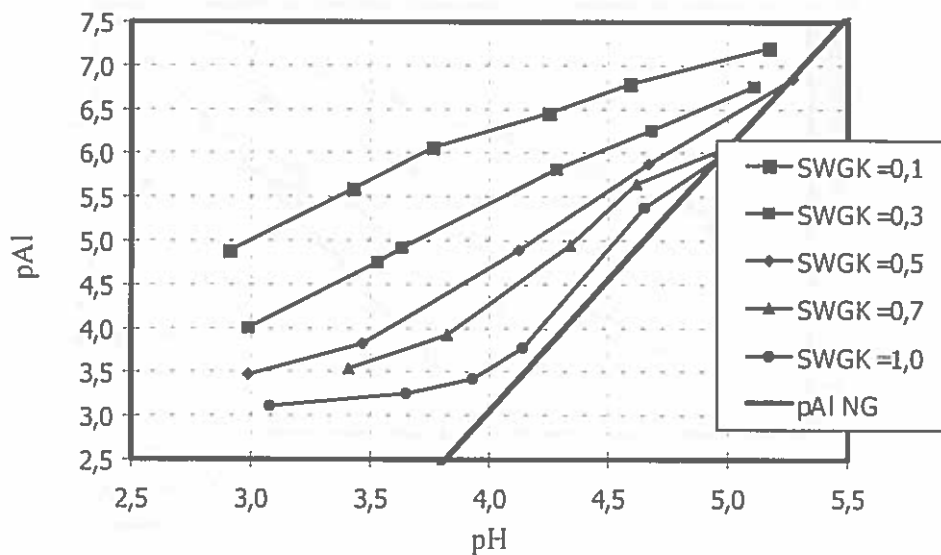
a jony Ca^{2+} i Mg^{2+} stanowią konkurencję dla jonów Al^{3+} w równowadze z fazą stałą, zatem:

$$[Al_i] = a \cdot [SO_4^{2-}] + b \cdot [H^+] + c \cdot [F^-] + d([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}])$$



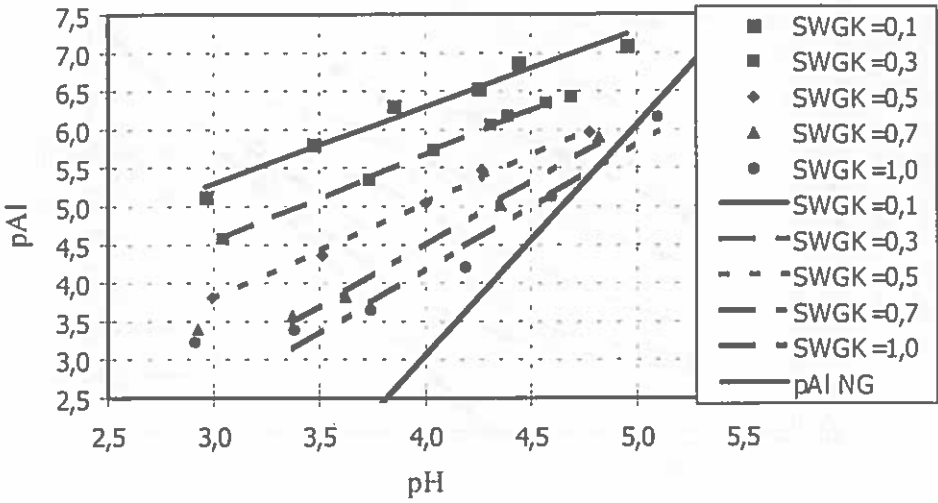
Rys 1. Krzywe rozpuszczalności glinu w funkcji pH dla gleb naturalnych (NG-gibsyty).

Fig. 1. Al solubility vs. pH for natural soils as compared to gibbsite (NG).

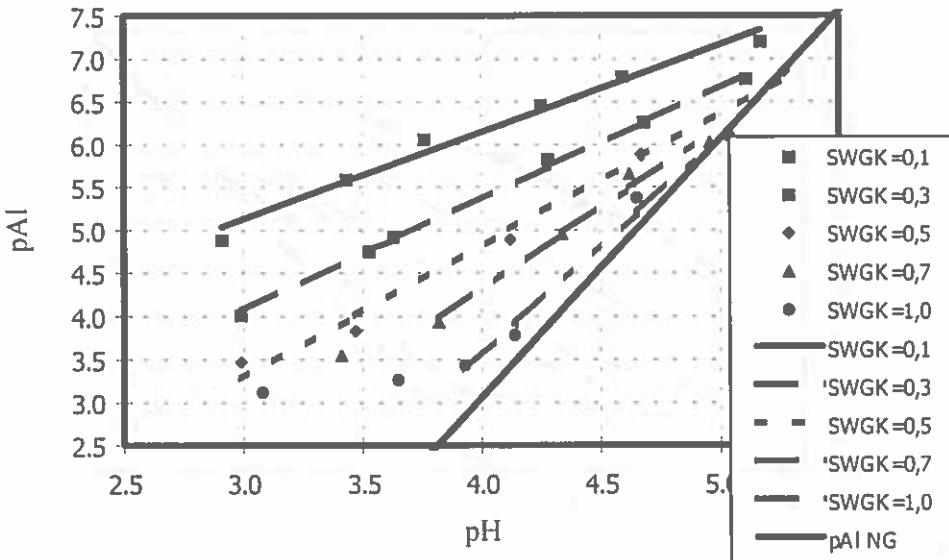


Rys. 2. Krzywe rozpuszczalności glinu w funkcji pH dla gleb przemitych 1N HCl (NG-gibsyty)

Fig. 2. Al solubility vs. pH for N HCl pretreated soils (NG-gibbsite).



Rys. 3. Krzywe regresji liniowej pAl vs. pH dla gleb naturalnych (NG-gibsyty).
Fig. 3. Linear regression curves of pAl vs. pH for natural soils (NG-gibbsite).



Rys. 4. Krzywe regresji liniowej pAl od pH dla gleb przemitych 1N HCl (NG-gibsyty).
Fig. 4. Linear regressions of pAl vs. pH for N HCl pretreated soils (NG-gibbsite).

Otrzymana zależność (Model 1) była testowana dla wszystkich uzyskanych wyników. W przeprowadzonych badaniach współczynnik korelacji Al_i i SO_4^{2-} był wysoki i wynosił odpowiednio: Janów $r^2 = 0,71$, Puławy $r^2 = 0,62$, Ciekonek $r^2 = 0,74$.

Na całkowite stężenie glinu w roztworze glebowym składają się cztery podstawowe frakcje: monomeryczny glin nieorganiczny, monomeryczny glin organiczny, glin koloidalny i glin w postaci zawiesiny.

Stężenie monomerycznych nieorganicznych form glinu jest uzależnione od stopnia mineralizacji roztworu glebowego a w szczególności od stężenia jonów wodorowych, wapniowych i magnezowych, siarczanowych oraz fluorkowych.

Jednak stężenie najbardziej trujących dla organizmów żywych jonów Al^{3+} jest najczęściej wyższe aniżeli wynikałoby to z istnienia równowagi chemicznej pomiędzy gipsytem a roztworem glebowym. Dotyczy to w szczególności roztworów glebowych z poziomów genetycznych, w których stężenie rozpuszczanych substancji organicznych (RWO) jest największe czyli górnych warstw gleby.

Na RWO składają się różne związki organiczne, od niskocząsteczkowych kwasów tłuszczowych do ogromnych kompleksów, najczęściej o strukturze policyklicznej, nierzadko o masie cząsteczkowej rzędu 10^5 j.m.a. Substancje te posiadają chemicznie aktywne grupy funkcyjne, głównie karboksylowe i hydroksylowe (alkoholowe i fenolowe). Grupy karboksylowe i fenolowe, w zależności od warunków, mogą być zdysocjowane, niezdisocjowane – w formie wodorowej, mogą tworzyć sole głównie z jonami Al^{3+} i Me^{2+} ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$) oraz kompleksy – głównie z glinem. Biorąc powyższe pod uwagę można stwierdzić, że:

$$[RWO] \sim Al_0$$

$$[RWO] \sim Al_i$$

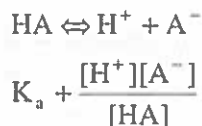
$$[RWO] \sim [Me^{2+}]$$

$$[RWO] \sim H^+$$

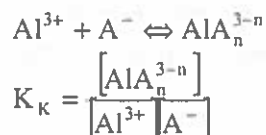
więc prosty Model (2) oparty na regresji liniowej można wyrazić równaniem:

$$[RWO] = a \cdot Al_0 + b \cdot Al_i + c \cdot [Me^{2+}] + d \cdot [H^+]$$

Zakładając jednakowy charakter kwasowy grup funkcyjnych i powstawanie jednego rodzaju kompleksów możemy zapisać reakcję dysocjacji i jej stałą następująco:



a reakcję kompleksowania z jonami Al^{3+} i jej stałą następująco:



Bilans masowy dla związków organicznych tworzących RWO można wówczas zapisać równaniem:

$$N \cdot [RWO] = n \cdot Al_o + [A^-] + [HA]$$

W równaniach tych A^- oznacza zdysocjowane grupy funkcyjne cząsteczek tworzących RWO, HA niezdisocjowane grupy funkcyjne a AlA_n^{3-n} grupy funkcyjne wysyczone jonami glinu (n – ilość grup funkcyjnych przypadających na jeden atom glinu). Sumaryczne stężenie grup funkcyjnych w cząsteczkach tworzących RWO oznaczono N , a jednostką może być przykładowo mol(-)/molC, jeżeli RWO podajemy w molC/dm³ lub też μ mol(-)/mgC, jeżeli RWO podajemy w mgC/dm³. W kolejnym uproszczeniu przyjęto, że $[Al^{3+}] \equiv Al_i$ oraz $[AlA_n^{3-n}] \equiv Al_o$. Ze wzorów na stałe: dysocjacji i reakcji kompleksowania otrzymano:

$$[RWO] = \frac{1}{N} \left[n \cdot Al_o + \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) \cdot \left(\frac{Al_o}{K_K \cdot Al_i} \right)^{\frac{1}{n}} \right]$$

Równanie to testowano z użyciem uzyskanych rezultatów jako Model 3.

Ponieważ w rzeczywistości składnikami RWO są kwasy fulwowe o różnej budowie oraz wiele kwasów niskocząsteczkowych postanowiono w celu upo-

rządkowania wyników wykorzystać już istniejący model biorąc pod uwagę możliwość jego modyfikacji.


Model taki autorstwa Tippinga i współpracowników został przedstawiony po raz pierwszy w roku 1987 i nosi nazwę WHAM (Windermere Humic Acid Model). Od tego czasu był on kilkakrotnie modyfikowany głównie poprzez uściślenie bazy danych. Pierwotnie model ten został opracowany głównie w celu obliczania wartości RWO w roztworach glebowych lub wodach powierzchniowych będących w równowadze chemicznej z glebami zawierającymi substancje humusowe. Tipping zakłada, że stężenie RWO zależy od ładunku powierzchniowego substancji humusowej oraz jej hydrofobowości. Możliwe jest również obliczanie stężenia jonów Al^{3+} oraz wartości pH na podstawie składu chemicznego roztworów glebowych. Model ten zakłada istnienie w roztworze wodnym jedynie kwasów fulwowych, którym przypisuje stałe dysocjacji z zakresu 3,26-9,64, a stałe trwałości kompleksów glinu od 0,40 do 1,58. W fazie stałej występują kwasy huminowe o stałych dysocjacji od 4,02 do 8,55 i stałych trwałości kompleksów glinu 0,90-1,30. Wprowadzenie do modelu dodatkowo kwasu winowego jako substytutu RWO wyraźnie zwiększa zgodność obserwacji z obliczeniami, kolejno próbowano kwas cytrynowy i szczawiowy oraz ich mieszaniny. Wprowadzenie wszystkich trzech kwasów daje doskonały rezultat i prawie całkowitą zgodność obliczanych i zmierzonych wartości RWO i Al^{3+} .

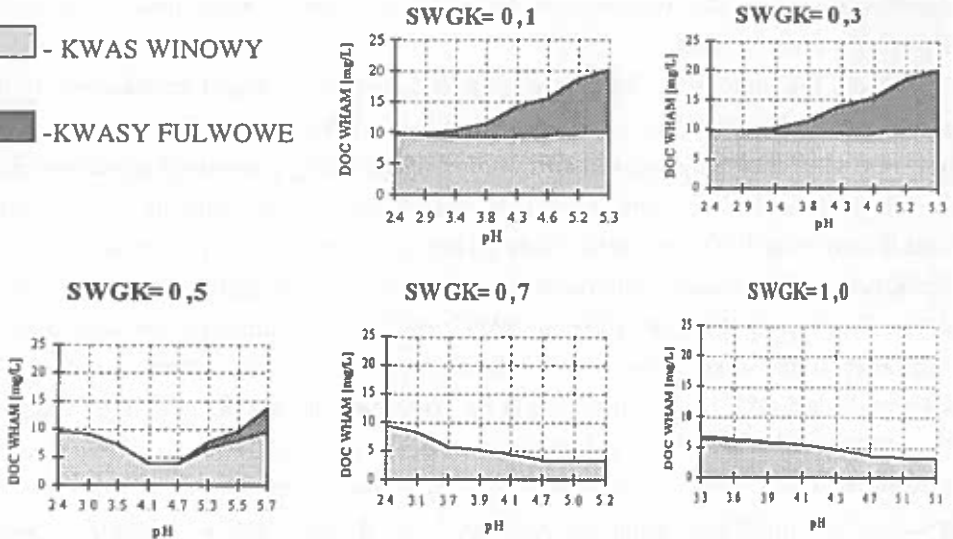
Kwasy te zastosowano w modelu, gdyż ich kompleksy z glinem zostały dostatecznie poznane i opisane [33,79]; każdy z nich tworzy kompleksy o różnych stałych trwałości i w różnej konfiguracji, co zaprezentowano w Tabeli 7. Stężenie tych kwasów w modelu nie było optymalizowane lecz arbitralnie ustalone na poziomie 50% RWO. Uzyskane rezultaty przedstawiono na Rys. 5.

Tabela 7. Stałe trwałości organicznych kompleksów glinu.

Table 7. Stability constants of simple organic acids - aluminum complexes.

Kwas organiczny	Stale trwałości [pK]
octowy/acetic	1,57
cytrynowy/citric	7,37
winowy/tartaric	6,32


 - Kwas winowy
 - Kwasy fulwowe



Rys. 5. Hipotetyczny udział kwasów fulwowych i kwasu winowego w RWO dla gleb naturalnych.

Fig. 5. Hypothetical input of fulvic acids and tartaric acid in RWO for natural soils.

Tabela 8. Stężenie RWO, H^+ , Al_i i Al_o w górnych - „organicznych” i dolnych - „mineralnych” warstwach badanych gleb.

Table 8. Concentrations of RWO, H^+ , Al_i and Al_o in top – organic and bottom – mineral layers of the studied soils

	pH	Al_{tot}	Al_a	Al_o	Al_i	Al_k	Al_z	Al^{3+}	CWO	RWO	Me^{2+}
		$\mu mol(+)/dm^3$							$mg\ C/dm^3$		
O	3,84	314	230	104	126	84	0		69,7	47,3	496
A	3,94	292	258	114	144	43	0		51,4	33,8	312
E	4,09	374	314	87	227	46	14		43,6	24,3	197
Bhfc	4,51	641	545	49	496	78	18		11,7	11,4	204
Bfc	4,56	558	431	27	404	114	13		10,8	10,2	291
B/C	4,50	677	559	38	521	92	26		4,4	4,3	376
C	4,57	625	505	24	481	89	31		4,8	4,8	214
W.Gr.	4,54	631	515	21	494	82	34		4,2	4,2	294

Koloidalne związki glinu wg wielu autorów [29,83,102,131,139] formują się szybko, głównie w wyniku hydrolizy monomerycznych związków glinu. Szybkość procesu zależy od wielu czynników, głównie od stężenia monomerycznych form glinu, pH i temperatury. Formy koloidalne nie występują w górnych warstwach gleby lub pojawiają się w niewielkich ilościach. Jest bardzo prawdopodobne, że duże stężenia RWO zapobiegają tworzeniu się nieorganicznych poli-

merów Al i dopiero poniżej warstw B w glebach bielcowych i bielicach koloidy te występują w ilościach znaczących. Poziom B zawierający związki żelaza jest poziomem, który w wyraźny sposób rozdziela górne i dolne warstwy gleby. Charakterystyczne różnice pomiędzy górnymi „organicznymi” i dolnymi „mineralnymi” warstwami gleby obejmują stężenie RWO, H^+ , Al_1 , Al_0 .

Zestawienie różnic umieszczono w Tabeli 8.

5.4.4. Metale ciężkie

W roztworach glebowych stwierdzono obecność cynku, miedzi i ołowiu. Pozostałe metale ciężkie występowały najczęściej w stężeniach poniżej poziomu detekcji. Zdarzało się, że w próbkach o podwyższonej zawartości RWO i niskim pH pojawił się na granicy wykrywalności chrom. Sytuacja taka wystąpiła jedynie kilka razy. Dlatego badania skoncentrowały się na stężeniach cynku, ołowiu i miedzi.

Cynk i miedź występowały w roztworach glebowych ze wszystkich poziomów genetycznych badanych gleb. Nie dziwi to w przypadku cynku, który we wszystkich poziomach występuje w ilościach powyżej 1 mg/kg suchej gleby, to zaskakujące jest występowanie miedzi, szczególnie w roztworach glebowych poziomów E, B/C i C gleb Lasów Janowskich, gdzie występuje ona w fazie stałej w ilości 0,05 mg/kg suchej gleby. Ołów w piaszczystych glebach Lasów Janowskich i Puławskich występował tylko w roztworach glebowych górnych warstw gleby, natomiast w Górach Izerskich we wszystkich badanych roztworach glebowych.

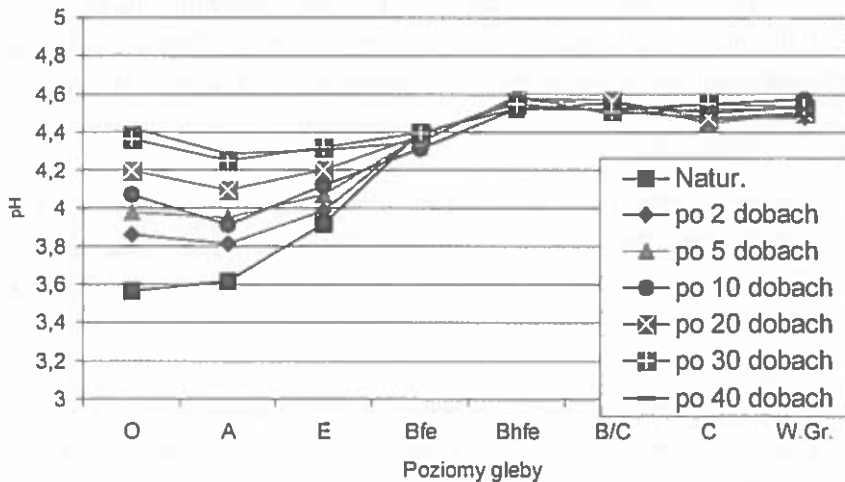
Wielu autorów uważa, że głównym czynnikiem kontrolującym stężenie metali ciężkich w roztworze glebowym jest pH [119,161]. Pojawiają się również doniesienia o wpływie związków węgla na procesy mobilizacji metali ciężkich i ich stężenia.

W badaniach prowadzonych przez autora w latach 1993-1995 stwierdzono, iż poza incydentalnymi przypadkami, stężenia jonów wodorowych zmieniały się w wąskich granicach. Pomijając zatem wartość pH przeanalizowano stężenia metali ciężkich w roztworach glebowych badanych gleb.

6. EKSPERYMENTY TERENOWE

Eksperymenty terenowe nad zakwaszaniem środowiska w warunkach kontrolowanych i jego wpływem na gleby, wody, faunę i florę prowadzone były i są na dużą skalę w Norwegii i Szwecji od lat sześćdziesiątych. Zazwyczaj obejmowały one swym zakresem badanie wpływu efektów towarzyszących zakwaszaniu na organizmy żywe. Ten temat jest dobrze rozpoznany i ujemne oddziaływanie nadmiernych stężeń jonów H^+ i Al^{3+} na ryby słodkowodne [21,26,133,134,141] i słonowodne [57,127,141] oraz na rośliny uprawne i leśne są w literaturze obszernie omówione. Niedostatecznie natomiast są przebadane mechanizmy uwalniania glinu i metali ciężkich z gleby w wyniku depozycji kwaśnych gazów. Omawiany eksperyment miał na celu określenie wpływu różnych kwaśnych depozycji na procesy uwalniania i migracji glinu, miedzi, cynku i RWO oraz wzajemnych między nimi zależności. Warunki prowadzenia eksperymentu zostały dobrane w taki sposób, aby zapewnić maksymalną ich różnorodność.

Na Rys. 6 przedstawiono zmiany wartości pH w profilu glebowym po 2, 5, 10, 20, 30 i 40 dobach od momentu rozpoczęcia nawadniania gleby. Na każdym z rysunków, oprócz uzyskanych wyników, przedstawiono średnie wartości pH, charakterystyczne dla danego poletka.



Rys. 6. Zmiany pH podczas nawadniania gleby sztucznym deszczem o składzie naturalnym.
Fig. 6. Changes in pH during irrigation of soil with water solution of natural rain composition.

Należy wyraźnie podkreślić, że w warunkach prowadzenia eksperymentu nie stwierdzono żadnych zmian wartości pH w wodzie gruntowej i w warstwie skały macierzystej. Nawadnianie gleby roztworem o składzie deszczu naturalnego, przy zwiększonej intensywności „opadu”, nie powoduje widocznych zmian wartości pH w profilu glebowym nawet po 30 dobach. Dopiero po 40 dobach daje się zauważyć obniżenie wartości pH w poziomach Bfe i Bhfe, przy nie zmienionym pH w górnych organicznych warstwach gleby. Pomimo obniżenia wartości pH nie stwierdzono w tych poziomach wzrostu stężenia glinu.

Nawadnianie gleby pozbawionej warstwy ściółki systematycznie prowadziło do zakwaszania górnych warstw gleby, w szczególności A i E. Uwidoczniło się to obniżeniem wartości pH o 0,05 jednostki już po 2 dobach trwania eksperymentu. W miarę upływu czasu zakwaszenie postępowało, szczególnie w warstwie E, gdzie obniżyło się o 0,37 jednostki pH. W głębszych warstwach gleby Bfe → C i w wodzie gruntowej nie stwierdzono zmian wartości pH. Skorelowane ze zmianami pH są zmiany stężeń glinu całkowitego, którego stężenie w miarę zakwaszania środowiska wzrasta, głównie w roztworach glebowych poziomów A i E, 2-3 krotnie po 40 dobach. Niewielki wzrost stężenia Al_{TOT} o ok. 20% stwierdzono również po 40 dobach w poziomach Bfe i Bhfe. Deszcze zakwaszone kwasami H_2SO_4 i HNO_3 w podobny sposób obniżają pH i uwalniają coraz większe ilości glinu z gleby. W górnych, organicznych poziomach gleby (0, A i E), po 40 dobach ciągłego zakwaszania następuje w obu przypadkach obniżenie wartości pH o 0,4 - 0,5 jednostki. Jednocześnie obserwuje się wzrost stężenia Al_{TOT} z poziomu 140-260 do 500-580 $\mu eq/l$. Są to już stężenia znaczące, które w istotny sposób mogą zagrozić roślinności wrażliwej na glin. W poziomie Bfe obniżenie pH jest niewielkie i w warunkach eksperymentu wynosi ono ok. 0,2 jednostki. W pozostałych poziomach nie stwierdzono zmian pH. Natomiast stężenie glinu w sposób istotny zwiększa się (o ok. 20%) w poziomach Bfe, Bhfe i B/C, szczególnie pod wpływem HNO_3 . H_2SO_4 w poziomach Bhfe i B/C powoduje wzrost stężenia Al jedynie o ok. 10%.

Nawadnianie gleby roztworem azotanu amonowego obniża wartość pH jedynie w górnych warstwach gleby 0 i A. Nieoczekiwanym efektem jest wyraźne obniżenie pH (o ok. 0,12 jednostki) w obu warstwach już po 2 dobach trwania eksperymentu. Następnie tempo zakwaszania uległo spowolnieniu i przez pozo-

stałe 38 dób pH obniżyło się o 0,15 jednostki w poziomie 0 i o 0,18 jednostki w poziomie A.

Rośliny runa leśnego przyswajające jony amonowe uwalniają do gleby jony wodorowe w równoważnej ilości. Na ubogich glebach bielcowych w pierwszym okresie azot był intensywniej przyswajany, co powodowało szybkie zakwaszenie gleby. Przyrost stężenia glinu był obserwowany natomiast nie tylko w poziomach 0 i A, ale również w poziomie E i po 40 dobach wyniósł 80-110 $\mu\text{eq/l}$.

Rozpylenie na powierzchni gleby węglanu wapnia powoduje, że pomimo nawadniania zakwaszonym deszczem obserwuje się systematyczny wzrost wartości pH w górnych, organicznych warstwach gleby - w warstwie 0 aż o 0,8 jednostki po 40 dobach, a w A o 0,7 i w E o 0,4 jednostki. W mineralnych warstwach gleby Bfe \rightarrow C nie stwierdzono zmian wartości pH. Natomiast stężenie glinu w poziomach 0 i A obniża się w sposób wyraźny już po 2 dobach, o ok. 20%.

Nieoczekiwanie w poziomie E, w początkowych 10 dobach, stężenie Al_{TOT} wzrasta z 230 do 315 $\mu\text{eq/l}$, a następnie obniża się do poziomu 125 $\mu\text{eq/l}$ po 40 dobach trwania eksperymentu. Bardzo duże zmniejszenie się stężenia Al_{TOT} w roztworach glebowych zanotowano w poziomie Bfe (pomimo braku zmian pH) z ok. 520 do 300 $\mu\text{eq/l}$ po 40 dobach trwania eksperymentu. W tej warstwie również przez pierwsze 10 dób stężenie Al_{TOT} w praktyce nie zmieniało się.

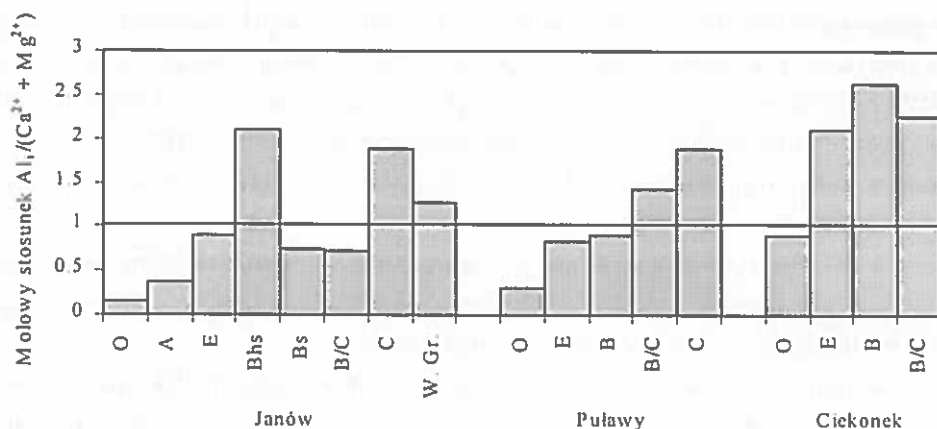
W różny sposób można opisać zmiany zachodzące w glebie pod wpływem kwaśnych depozycji. Jednym z parametrów uznawanym za granicę toksyczności jest molowy stosunek nieorganicznych monomerycznych związków glinu do sumy stężeń jonów wapnia i magnezu $\text{Al}_i / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$. Uważa się, że iloraz ten nie powinien przekraczać wartości 1,0. Powyżej tej wartości rozciąga się obszar toksycznego oddziaływania nieorganicznych monomerycznych związków Al na korzenie roślin.

Na Rys. 7 przedstawiono zmianę tego parametru dla różnych warunków eksperymentu. W zdecydowanej większości przypadków wartość ilorazu dla mineralnych poziomów gleby Bhfe \rightarrow C i wód gruntowych nie ulega zmianie. Oznacza to, że w poziomie C przekracza on wartość 2,0, a w wodzie gruntowej osiąga poziom 1,25. W warstwach Bhfe i B/C iloraz ten osiąga wartości 0,8 - 0,9.

Jedynie w przypadku depozycji kwasu azotowego wzrost stężenia glinu w warstwach Bhfe i B/C jest na tyle znaczący, że iloraz ten przekracza wartość 1,0.

W poziomie Bfe wartość ilorazu $Al_i / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$ jest w praktyce zawsze większa niż 2,0, a w przypadku depozycji HNO_3 osiąga wartość 2,6.

W warunkach eksperymentu, pomimo znacznego niekiedy wzrostu stężenia Al_i , maksymalna wartość współczynnika toksyczności wynosi 0,8 po 40 dobach zakwaszania kwasem siarkowym. Natomiast w warstwach A i E depozycja H_2SO_4 , HNO_3 i NH_4NO_3 powoduje znaczne przekroczenia poziomu bezpieczeństwa.



Rys. 7. Zmiany parametru $Al_i / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$.
Fig. 7. Changing in parameter $Al_i / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$.

7. METALE CIĘŻKIE W GLEBIE BIELICOWEJ: WYNIKI EKSPERYMENTÓW TERENOWYCH

Wpływ metali ciężkich na organizmy żywe jest przedmiotem badań od dziesięcioleci. Postępujące zakwaszenie środowiska glebowego jest przyczyną uwalniania do roztworów glebowych szeregu toksycznych metali np. Al, Zn, Cu czy Pb. Szczególnie narażone na zakwaszenie są gleby bielicowe, w których kompleks sorpcyjny został wypłukany całkowicie lub też obecny jest w niewielkiej ilości. Gleby bielicowe porośnięte lasami posiadają warstwę ochronną w postaci, wykazujących pewne zdolności buforowe, górnych poziomów genetycznych: organicznego (O), próchnicznego (A) i wymywania (E). Znajdujące się w tych warstwach gleby substancje humusowe odgrywają ważną rolę w procesach sorpcji i uwalniania glinu oraz metali ciężkich.

Z badań nad sorpcją metali na glebowej materii organicznej [63,64] wynika, że w glebach kwaśnych ($\text{pH} < 5,5$) powinowactwo metali ciężkich do kwasów humusowych zmienia się następująco: $\text{Hg} \gg \text{Pb} > \text{Cu} \gg \text{Zn} > \text{Co}$. Natomiast w warstwach mineralnych, pozbawionych substancji organicznych, zdolność mobilizacji jonów metali zmniejsza się w sposób następujący: $\text{Co}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \sim \text{Hg}$.

Reddy i wsp. [119] badali gleby zawierające piryt, ulegające zakwaszeniu w wyniku jego utleniania. Stwierdzili oni, że obniżaniu pH roztworu glebowego towarzyszy zmniejszanie się zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) i wzrost stężenia rozpuszczalnych związków Zn i Cu. Obliczali oni aktywności jonów Zn^{2+} , Cu^{2+} i Pb^{2+} przy użyciu modelu GEOCHEM opartego na stałych równowag chemicznych [144]. Aktywność wymienionych jonów była wyraźnie większa dla $\text{RWO} = 0$.

W świetle tych badań głównym parametrem odpowiedzialnym za stężenie metali ciężkich jest wartość pH . Jednak ważna jest również ilość substancji organicznych rozpuszczonych w roztworze glebowym.

W niniejszej pracy, opierając się na w/w obserwacjach, dokonano analizy wyników prowadzonego w latach 1993-1994 eksperymentu terenowego i podjęto próbę opisu mechanizmów kontrolujących stężenia metali ciężkich w kwaśnych roztworach glebowych o stabilnym pH w warunkach intensywnych długotrwałych opadów.

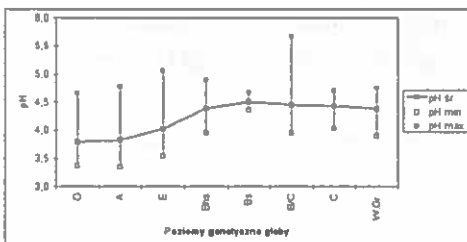
Badania stanu środowiska w Lasach Janowskich rozpoczęto w roku 1990 i w latach 1991 - 1995 prowadzono systematyczny monitoring gleby, roztworów glebowych i wód gruntowych.

Cynk i ołów występują w glebie w porównywalnych ilościach, natomiast miedzi jest, w każdym z poziomów genetycznych, kilka-kilkadziesiąt razy mniej (Tabela 9). Zawartość Zn, Cu i Pb jest największa w poziomach: organicznym i próchnicznym, bogatych w substancje humusowe, a najmniejsza w warstwach E (wymywania) i C (skała macierzysta). W materiale glebowym warstwy organicznej cynku jest 55 - 81 ppm, ołowiu 49 - 96 ppm, a miedzi znacznie mniej 6,1 - 10,4 ppm. Wysokie zawartości metali ciężkich w górnych warstwach gleby (O i A) są niewątpliwie związane z obecnością dużych ilości substancji organicznych. Z poziomu E metale te zostały wymyte i uległy sorpcji na uwodnionych tlenkach i wodorotlenkach żelaza warstwy B, prawdopodobnie w postaci kompleksów

organicznych. Rozkład zawartości metali w profilu glebowym jest zapewne częściowo wynikiem depozycji antropogenicznej. Jednocześnie olbrzymią rolę odgrywa wnoszenie metali ciężkich z dolnych warstw gleby przez korzenie, a następnie ich powrót w obumarłych częściach roślin na powierzchnię gleby.

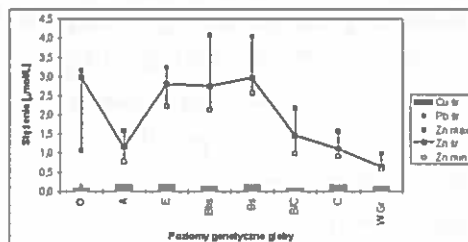
Tabela 9. Zawartość Zn, Cu i Pb w poziomach genetycznych gleby bielcowej Lasów Janowskich
Table 9. Content of Zn, Cu and Pb in genetic horizons of Janowskie Forest soils

Poziom genetyczny Gleby	Zawartość metalu [ppm]		
	Zn	Cu	Pb
O	55 - 81	6,1 - 10,4	49 - 96
A	17 - 22	2,3 - 3,2	27 - 34
E	1,0 - 1,9	0,05 - 0,1	1,6 - 2,3
Bhfe	5,8 - 7,6	1,1 - 1,7	4,6 - 9,8
Bfe	4,0 - 5,1	0,5 - 0,9	0,7 - 6,9
B/C	2,4 - 4,3	~ 0,05	1,1 - 4,2
C	1,8 - 2,2	~ 0,05	0,5 - 1,4



Rys. 8. Średnie wartości pH roztworów glebowych gleby bielcowej w Lasach Janowskich (1991 - 1995).

Fig. 8. Average pH values of soil solutions in podzol soil of Janowskie Forest (1991-1995)



Rys. 9. Średnie stężenia Zn, Cu i Pb w roztworach glebowych gleby bielcowej w Lasach Janowskich (1990 - 1994).

Fig. 9. Average concentration of Zn, Cu and Pb in soil solutions in podzol soil of Janowskie Forest (1990-1994)

W warunkach naturalnych wartość pH roztworów glebowych wraz z głębokością wzrasta, co przedstawiono na Rys. 8. Gleba jest zakwaszona w górnych warstwach O i A do pH 3,7 - 3,85. W poziomie E średnia wartość pH wynosi 4,0, a w warstwach B, C i w wodzie gruntowej 4,35 - 4,55. Roztwory glebowe zawierają zróżnicowane ilości metali ciężkich. Średnie stężenia Zn, Cu i Pb przedstawiono na Rys. 9. Pomimo znaczącej zawartości ołowiu w warstwach O i A, obecność rozpuszczalnych związków Pb (~ 0,04 µM) stwierdzono tylko i wyłącznie w roztworach glebowych poziomu organicznego. Stężenia miedzi w roztworach

glebowych są kilkakrotnie większe i wahają się w granicach 0,1 - 0,22 μM , osiągając nieco wyższe wartości (0,16 - 0,22 μM) w warstwach A, E, Bs i C (Rys. 9). Cynk w roztworach glebowych poziomów O, E i B utrzymuje się na poziomie 2,7 - 3,0 μM . W warstwie próchnicznej obserwuje się 2,5-krotnie mniejsze stężenia cynku, ok. 1,15 μM . Poniżej poziomu iluwalnego stężenie cynku szybko zmniejsza się wraz z głębokością i w wodzie gruntowej wynosi ok. 0,6 μM .

Systematyczne nawadnianie gleby deszczem syntetycznym w ilościach znacznie przekraczających opady naturalne, obniża pH roztworów glebowych górnych warstw gleby (O i A) do poziomu 3,25 - 3,55. Podwyższona zawartość azotanu amonowego w glebie powoduje, poza znacznym wzrostem stężenia jonów amonowych i azotanowych, obniżenie wartości pH górnych warstw do poziomu 3,23 - 3,38. Nawadnianie gleby kwaśnym deszczem o $\text{pH} = 3,0$, bez względu na to czy tak niskie pH jest spowodowane obecnością kwasu siarkowego czy azotowego i czy gleba pokryta jest ochronną warstwą organiczną czy też nie, powoduje podobne efekty. Następuje bardzo szybkie zakwaszenie górnych warstw gleby (O, A i E) i po kilku dniach stabilizacja wartości pH na poziomie 3,13 - 3,29. W poziomach mineralnych gleby obniżenie wartości pH jest niewielkie i następuje dopiero po kilkunastu dobach, w warstwie Bhs do poziomu 3,98 - 4,22, a w warstwie C do 4,04 - 4,32. W wodach gruntowych nie stwierdzono obniżenia wartości pH.

Podobne efekty na wszystkich stanowiskach badawczych spowodowały, że przeprowadzono łączną dyskusję uzyskanych rezultatów.

Stężenia miedzi, pomimo znacznego niekiedy obniżenia wartości pH, ulegają okresowemu niewielkiemu podwyższeniu jedynie w warstwie próchnicznej. Stężenie ołowiu w poziomie organicznym nie ulega zmianie (0 - 0,04 μM), pojawia się on natomiast w roztworach glebowych poziomu próchnicznego (A), w podobnych stężeniach, do 0,03 μM . Wyraźnemu podwyższeniu ulegają stężenia cynku w zakwaszonych roztworach glebowych. Jednak nie są to zmiany o charakterze trwałym. Obserwuje się bardzo duże skoki stężeń Zn w poziomach O, A i Bhs przy właściwie stabilnym pH. Stężenie cynku w tych warstwach zmienia się w granicach 0,77 - 11,35 μM .

Poszukiwano korelacji pomiędzy stężeniami Zn, Cu i Pb, a wartościami pH, stężeniami: kationów, anionów, węgla organicznego i różnych form glinu. Stwierdzono liniowe zależności stężeń badanych metali ciężkich od całkowitego

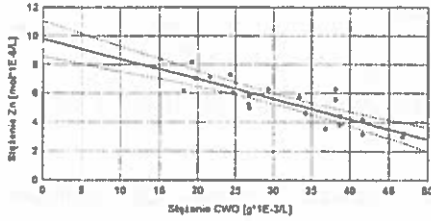
węgla organicznego (CWO) w roztworach glebowych poziomów O, A, E i B_h, oraz w warstwie C od stężenia glinu. Wykorzystując program STATISTICA 4.0, przeprowadzono analizę regresji liniowej. Jej wyniki prezentuje Tabela 10 oraz Rys. 10 - 23.

Tabela 10. Wyniki analizy regresji liniowej stężeń metali w funkcji całkowitego węgla organicznego lub stężenia glinu

Table 10. Parameters of linear regressions between heavy metals and total organic carbon or concentration of aluminum

Zależność	Poziom gleby	Zakres stężeń CWO[g*10 ⁻³ /L]	Zakres stężeń metalů [mol*10 ⁻⁶ /L]	Parametry regresji liniowej f(x) = ax + b		
		(Al[mol*10 ⁻⁶ /L]) [x]	[f(x)]	a	b	R ²
Zn vs. CWO	O	14,3-46,9	3,00-8,20	-0,14	9,80	0,75
Zn vs. CWO	A	6,45-29,4	1,72-11,35	-0,26	9,56	0,63
Zn vs. CWO	E	4,68-19,4	1,12-3,03	-0,11	3,65	0,62
Cu vs. CWO	O	14,3-46,9	0,10-0,26	-0,0038	0,29	0,67
Cu vs. CWO	A	6,45-29,4	0,06-0,31	-0,0081	0,30	0,66
Cu vs. CWO	E	4,68-19,4	0,05-0,18	-0,0075	0,20	0,62
Pb vs. CWO	O	14,3-46,9	0-0,04	-0,0012	0,056	0,74
Pb vs. CWO	A	6,45-29,4	0-0,03	-0,0011	0,031	0,74
Zn vs. CWO	B _h f _c	1,97-9,16	0,77-9,44	0,78	0,53	0,56
Cu vs. CWO	B _h f _c	1,97-9,16	0-3,32	0,33	-0,87	0,70
Zn vs. Al _{tot}	C	81,5-238,3	0,59-2,81	0,010	0,088	0,62
Cu vs. Al _{tot}	C	81,5-238,3	0,07-0,23	0,00066	0,049	0,53
Zn vs. Al _a	C	78,9-216,7	0,59-2,81	0,013	-0,32	0,88
Cu vs. Al _a	C	78,9-216,7	0,07-0,19	0,00076	0,016	0,86

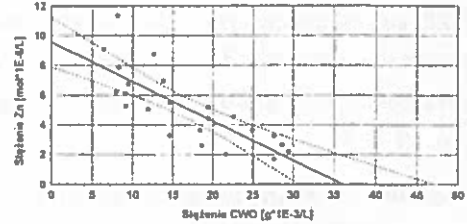
W górnych warstwach gleby (O, A i E) zawierających substancje organiczne nawet w niewielkiej ilości (E), stężenia metali ciężkich zmniejszają się liniowo wraz ze wzrostem CWO (Rys. 10 - 17). W warstwie organicznej stężenie cynku zmniejsza się od 8,2 do 3,0 μM, przy wzroście CWO od 14,3 do 46,9 mg/L (Rys. 10). W warstwie próchnicznej stężenie cynku zmienia się w szerszych granicach, 1,72 - 11,35 μM, przy wahaniach stężeń całkowitego węgla organicznego od 6,45 do 29,4 mg/L (Rys. 11).



$$\text{Zn} = 9,80 - 0,14 * \text{CWO}, R^2 = 0,745$$

Rys.10. Stężenie Zn w funkcji CWO w warstwie organicznej (O).

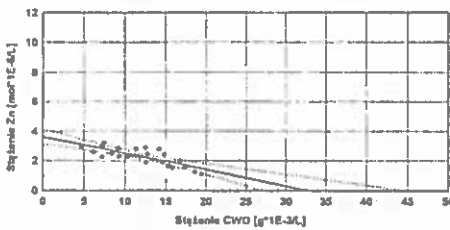
Fig.10. Concentration of Zn vs. CWO in organic horizon (O).



$$\text{Zn} = 9,56 - 0,26 * \text{CWO}, R^2 = 0,630$$

Rys.11. Stężenie Zn w funkcji CWO w warstwie próchnicznej (A).

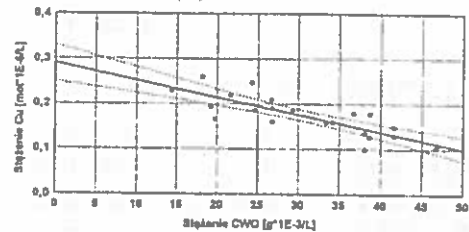
Fig.11. Concentration of Zn vs. CWO in humus horizon (A).



$$\text{Zn} = 3,65 - 0,11 * \text{CWO}, R^2 = 0,620$$

Rys.12. Stężenie Zn w funkcji CWO w warstwie wymywania (E).

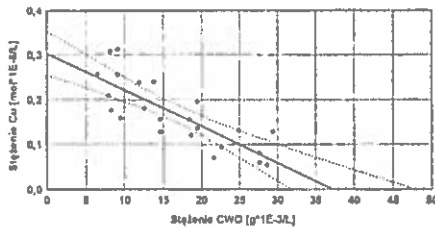
Fig.12. Concentration of Zn vs. CWO in eluvial horizon (E).



$$\text{Cu} = 0,29 - 0,0038 * \text{CWO}, R^2 = 0,673$$

Rys.13. Stężenie Cu w funkcji CWO w warstwie organicznej (O).

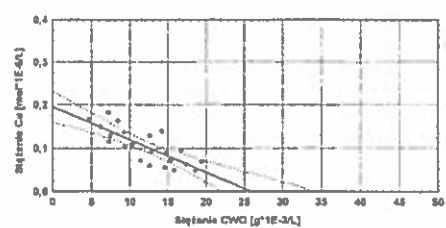
Fig.13. Concentration of Cu vs. CWO in organic horizon (O).



$$\text{Cu} = 0,30 - 0,0081 * \text{CWO}, R^2 = 0,656$$

Rys.14. Stężenie Cu w funkcji CWO w warstwie próchnicznej (A).

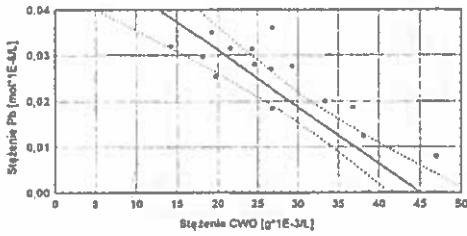
Fig.14. Concentration of Cu vs. CWO in humus horizon (A)



$$\text{Cu} = 0,20 - 0,0075 * \text{CWO}, R^2 = 0,615$$

Rys.15. Stężenie Cu w funkcji CWO w warstwie wymywania (E).

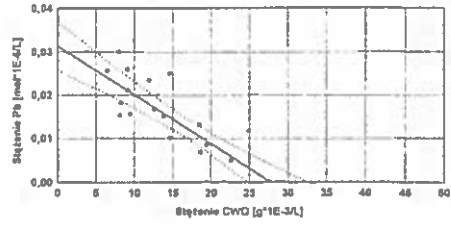
Fig.15. Concentration of Zn vs. CWO in eluvial horizon (E).



$$Pb = 0,056 - 0,0012 * CWO, R^2 = 0,735$$

Rys.16. Stężenie Pb w funkcji CWO w warstwie organicznej (O).

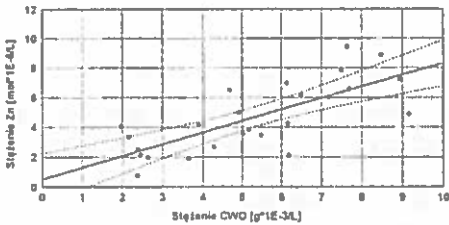
Fig.16. Concentration of Pb vs. CWO in humus horizon (O).



$$Pb = 0,031 - 0,0011 * CWO, R^2 = 0,736$$

Rys.17. Stężenie Pb w funkcji CWO w warstwie próchnicznej (A)

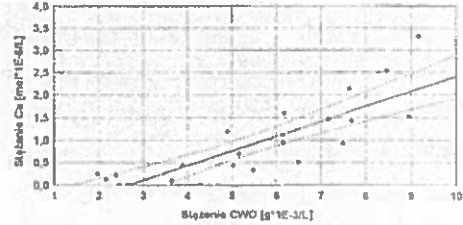
Fig.17. Concentration of Pb vs. CWO in humus horizon (A)



$$Zn = 0,53 + 0,78 * CWO, R^2 = 0,559$$

Rys.18. Stężenie Zn w funkcji CWO w poziomie przemycania (Bhs).

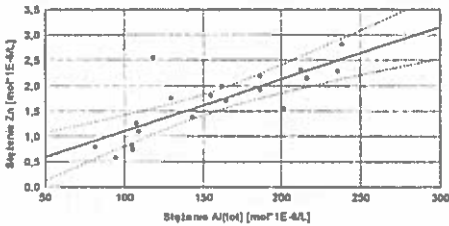
Fig.18. Concentration of Zn vs. CWO in (Bhs) horizon.



$$Cu = -0,87 + 0,33 * CWO, R^2 = 0,699$$

Rys.19. Stężenie Cu w funkcji CWO w poziomie przemycania (Bhs).

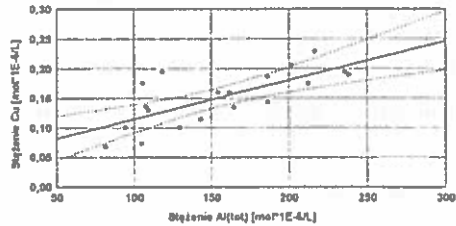
Fig.19. Concentration of Cu vs. CWO in (Bhs) horizon.



$$Zn = 0,088 + 0,010 * Al.(tot), R^2 = 0,621$$

Rys.20. Stężenie Zn w funkcji Al(tot) w warstwie skały macierzystej (C).

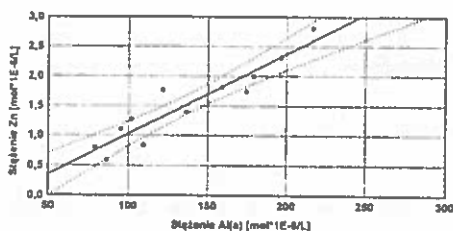
Fig.20. Concentration of Zn vs. Al(tot) in parent rock (C).



$$Cu = 0,049 + 0,00066 * Al.(tot), R^2 = 0,528$$

Rys.21. Stężenie Cu w funkcji Al(tot) w warstwie skały macierzystej (C).

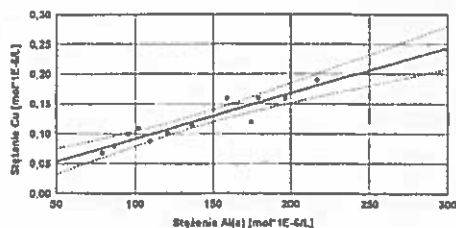
Fig.21. Concentration of Cu vs. Al(tot), in parent rock (C).



$$\text{Zn} = -0,32 + 0,013 \cdot \text{Al}(a), R^2 = 0,877$$

Rys.22. Stężenie Zn w funkcji Al(a) w warstwie skały macierzystej (C).

Fig.22. Concentration of Zn vs. Al(a) in parent rock (C).



$$\text{Cu} = 0,016 + 0,00076 \cdot \text{Al}(a), R^2 = 0,862$$

Rys.23. Stężenie Cu w funkcji Al(a) w warstwie skały macierzystej (C).

Fig.23. Concentration of Cu vs. Al(a) in parent rock (C).

Natomiast w poziomie wymywania, stężenie cynku jest znacznie niższe i zmienia się od 1,12 do 3,03 μM przy spadku stężenia CWO z 19,4 do 4,68 mg/L (Rys. 12). Stężenia miedzi nie ulegają pod wpływem nawadniania drastycznemu podwyższeniu (Rys. 13 - 15). W najszerszym zakresie stężeń miedź występuje w warstwie próchnicznej, od 0,05 do 0,31 μM , przy zmianie CWO w granicach 6,45 - 29,4 mg/L. Zależność bardzo niskich stężeń Pb (do 0,04 μM) od CWO z trudem poddaje się racjonalnemu opisowi, gdyż są one niewiele większe od granicy oznaczalności ołowiu wynoszącej 0,005 μM . Jednak funkcja linowa jest najlepszym przybliżeniem obserwowanych, w warstwach organicznej i próchnicznej, zależności (Rys. 16 i 17).

Należy zaznaczyć, że maksymalne stężenia CWO obserwowane w górnych poziomach gleby O, A i E, zmniejszają się wraz z głębokością i wynoszą, odpowiednio, 46,9; 29,4 i 19,4 mg/L. Maksymalne stężenia cynku i miedzi stwierdzono nieoczekiwanie w poziomie próchnicznym, a nie organicznym.

Z górnych, zasobnych w substancje organiczne, poziomów genetycznych gleby bielcowej (O i A) intensywne, długotrwałe kwaśne deszcze (29 dni * 10 mm/dobę) uwalniają cynk o stężeniach kilkakrotnie większych niż w warunkach naturalnych (~600 mm/rok). W warunkach zakwaszenia gleby powinowactwo jonów cynku do kwasów humusowych gleby jest niewielkie [63], a jego zdolność do mobilizacji duża w porównaniu z Cu i Pb. Stąd też relatywnie wysokie stężenia cynku w roztworach glebowych warstw organicznej i próchnicznej. Ołów i miedź mają, w środowisku kwaśnym, znacznie większe powinowactwo do kwa-

sów humusowych od cynku i dlatego pomimo działania na gleby drastycznymi środkami (HNO_3 , H_2SO_4 czy NH_4NO_3), wzrost stężenia miedzi w roztworach glebowych jest minimalny, a ołów pojawia się, poza poziomem O, jedynie w warstwie A. Zmniejszanie się stężenia metali ciężkich ze wzrostem całkowitego węgla organicznego jest związane zapewne z jakością substancji tworzących CWO. Są to przede wszystkim niskocząsteczkowe kwasy organiczne (octowy, cytrynowy, szczawiowy, winowy itp.) i kwasy fulwowe. W górnych warstwach gleby metale te są sorbowane przez glebową materię organiczną w postaci niemobilnych związków kompleksowych. Jest też prawdopodobne, że przy tak niskim pH zostaje przekroczony punkt izoelektryczny kompleksów i ulegają one koagulacji.

W warstwie B_{hs} zawierającej znaczne ilości związków żelaza zależność stężeń Zn i Cu od zawartości CWO w roztworze glebowym jest również liniowa ale, w przeciwieństwie do innych przypadków, rosnąca (Rys. 18 i 19). Obserwowane w tym poziomie genetycznym wartości CWO nie przekraczają 10 mg/L, a stężenia cynku i miedzi wahają się, odpowiednio, w granicach 0,77 - 9,44 μM i 0 - 3,32 μM . Być może do poziomu B docierają głównie te kwasy organiczne, które nie ulegają sorpcji na kwasach humusowych warstw O, A i E oraz tworzą z Zn i Cu dobrze rozpuszczalne związki kompleksowe i sole.

Na poziomie skały macierzystej obserwuje się CWO w niewielkich stężeniach (do 2,54 mg/L) i nie stwierdzono jakiegokolwiek zależności stężeń Zn i Cu od zawartości całkowitego węgla organicznego. Przetestowano wszystkie wymienione wcześniej parametry i stwierdzono, że istnieje bardzo wyraźna korelacja pomiędzy stężeniami: glinu całkowitego (Al_{tot}) i całkowitego glinu monomerycznego (Al_a), a stężeniami metali ciężkich. Wzrost stężenia metali Zn i Cu jest wyraźnie skorelowany ze wzrostem Al_{tot} (Rys. 20 i 21) i Al_a (Rys. 22 i 23). W badanych roztworach glebowych nie stwierdzono obecności znaczących ilości związków glinu koloidalnego i w postaci zawiesiny ($\text{Al}_{\text{tot}} - \text{Al}_a$). Dlatego też parametry regresji liniowej w obu przypadkach są podobne, jednak współczynnik korelacji jest znacznie korzystniejszy dla funkcji $\text{Al}_a = f(\text{Me})$ (Tabela 10). W roztworach glebowych z poziomu genetycznego skały macierzystej, stężenie glinu waha się w granicach 78,9 - 238,3 μM , stężenie Zn od 0,59 do 2,81 μM , a miedzi od 0,07 do 0,23 μM . Zawartość metali ciężkich w fazie stałej warstwy C jest minimalna. Dlatego wydaje się, że cynk i miedź obserwowane w roztworach glebowych tego

poziomu pochodzą z warstw wyższych (B i B/C) i zostały uwolnione przez jony glinu, w reakcji wymiany jonowej. Następnie wraz z nadmiarem Al migrują do niższych warstw gleby. Taki scenariusz uwalniania metali ciężkich i glinu znajduje potwierdzenie w świetle rezultatów przedstawionych przez Kotowskiego i wsp. [69]. Stwierdzili oni, że ok. 70 - 80% glinu obecnego w wodach gruntowych gleby biellicowej pochodzi z wyższych warstw gleby głównie z poziomu B.

Wody gruntowe badanych gleb zawierają minimalne ilości CWO (do 1,3 mg/L), znaczące stężenia glinu, a także pewne ilości Zn i Cu. Jednak w wodach tych nie znaleziono żadnych pozytywnych korelacji pomiędzy tymi wielkościami.

Podsumowując, należy stwierdzić, że intensywne kwaśne deszcze powodują prawie natychmiastowe zakwaszenie górnych warstw (O, A i E) gleby biellicowej. W ciągu kilku dni następuje znaczne obniżenie wartości pH, a długotrwałe opady utrzymują pH na stałym poziomie 3,1 - 3,4. Mineralne, dolne warstwy gleby (B i C) ulegają powolnemu, niewielkiemu zakwaszeniu, i dopiero po kilkunastu dniach pH stabilizuje się na poziomie o 0,2 - 0,4 jednostki niższym. Woda gruntowa nie ulega widocznemu zakwaszeniu w czasie jednego miesiąca intensywnego nawadniania kwaśnymi deszczami.

Zakwaszenie gleby biellicowej przez intensywne opady kwaśnych deszczy powoduje uwalnianie do roztworów glebowych większych ilości cynku, miedzi i ołowiu. Ołów, w warunkach naturalnych obecny w formie rozpuszczalnej jedynie w warstwie organicznej, pojawia się również w poziomie próchnicznym.

W warstwach gleby: organicznej, próchnicznej, wymywania i przemywania, stężenia metali ciężkich (Zn, Cu i Pb) w roztworach glebowych są kontrolowane przez całkowity węgiel organiczny.

W poziomach zawierających substancje organiczne (O, A i E), stężenia cynku, miedzi i ołowiu w roztworach glebowych zmniejszają się liniowo wraz ze wzrostem CWO i zależą bezpośrednio od powinowactwa tworzących się organicznych kompleksów metali do substancji humusowej.

W poziomie przemywania (B_{hs}) stężenia cynku i miedzi rosną liniowo wraz z CWO tworzonym w tej warstwie przez substancje organiczne nie ulegające sorpcji w wyższych warstwach gleby.

W poziomie skały macierzystej stężenia metali ciężkich są proporcjonalne do stężenia glinu, migrującego z górnych warstw gleby, który uwalnia jony Cu^{2+} i Zn^{2+} w reakcjach wymiany jonowej, głównie z poziomu B.

8. WNIOSKI

1. Poziomy organiczne leśnych gleb bielcowych i inicjalnych stanowią bardzo ważny bufor ograniczający skutki zakwaszenia. Kwaśne depozycje powodują obniżenie pojemności sorpcyjnej górnych poziomów genetycznych gleb, częściowe zastąpienie kationów zasadowych jonami kwasowymi i obniżenie wartości pH. Reakcją gleby na zakwaszenie jest wzrost stężenia glinu, szczególnie jego nieorganicznych jonów i kompleksów w górnych mineralnych poziomach. Zwiększa się zatem dostępność toksycznych form glinu dla korzeni roślin runa leśnego.
2. W procesach mobilizacji glinu szczególną rolę odgrywają poziomy piaszczystych gleb bielcowych, zasobne w związki żelaza. W poziomach tych następuje uwalnianie glinu i zasilanie wód gruntowych.
3. Istotną część związków glinu (do 15%) w roztworach glebowych i wodach gruntowych rejonów z glebami piaszczystymi stanowią cząsteczki o wymiarach większych od 0,22 μm . W glebie gliniastej stężenie glinu polimerycznego jest niewielkie.
4. W procesach mobilizacji i transportu cynku i miedzi w profilu glebowym ogromną rolę odgrywają rozpuszczalne substancje organiczne oraz glin. Charakter tych zależności wymaga dalszych pogłębionych badań dla różnych rodzajów gleb.
5. Ze względu na stopień komplikacji układu i wielość reakcji zachodzących w glebie opis procesów towarzyszącym opadom kwaśnym jest bardzo utrudniony. Każdy sposób, który niesie ze sobą informacje i ułatwia interpretację danych doświadczalnych jest uprawniony. Prosta regresja liniowa daje pogląd na istotność poszczególnych parametrów, a skomplikowane modele oparte na stałych równowag reakcji chemicznych dają często bezpośredni wgląd w mechanizmy procesów.
6. Ze względu na ogromną różnorodność gleb i minerałów oraz zmienność warunków klimatycznych i warunków użytkowania gleb, znalezienie uniwersalnych reguł opisujących procesy mobilizacji, sorpcji i transportu składników mineralnych i organicznych gleby wydaje się bardzo trudne. Celowe i konieczne jest prowadzenie dalszych badań szczegółowych, uwzględniających maksymalnie duże ilości parametrów fizycznych, fizykochemicznych i chemicznych.

7. Zaprezentowane w pracy rezultaty pozwalają określić obszar badań, który wymaga pogłębionych studiów. Są to szczegółowe badania glebowej materii organicznej i jej roli w mobilizacji, sorpcji i transporcie w profilu glebowym jonów metali. Szczególną uwagę w tych badaniach należy poświęcić niskocząsteczkowym kwasom organicznym, których rola w procesach zachodzących w glebie może być bardzo duża. Badania te powinny uwzględniać wpływy czynników zakwaszających, m.in. wielkość i rodzaj kwaśnych depozycji.

9. PIŚMIENICTWO

1. Abert K., Budziński K., Juda-Rezler K.: Regional air pollution models for Poland. *Ecol. Eng.*, 3: 225-244, 1994.
2. Adams F., Hathcock P.J.: Aluminum toxicity and calcium efficiency in acid subsoil horizons of two Coastal Plains soil series. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 1305-1309, 1984.
3. Adams W.A., Ali A.Y., Lewis P.J.: Release of cationic aluminum from acidic soils into drainage water and relationships with land use. *J. Soil Sci.*, 41, 225-268, 1990.
4. Andrew C.S., Johnson A.D., Sandland R.L.: *Aust. J. Agric. Res.*, 24, 325-339, 1973.
5. Alva A.K., Sumner M.E.: Effects of concentration of supporting solution on soil solution aluminum in variable charge soils. *Soil Science*, 150, 622-629, 1990.
6. Andersen S., Odegard S., Vogt R.D., Seip H.M.: Background levels of heavy metals in Polish forest soils. *Ecol. Eng.*, 3, 245-253, 1994.
7. Baker J.P., Schofield C.L.: Aluminum toxicity to fish related to acid precipitation and Adirondack surface water quality. In: Drablos D., Tollan A., (eds), *Ecological impact of acid precipitation, SNSF-project*, Proc. Int. Conf. Sandefjord, Norway, 1980.
8. Baker J.P., Schofield C.L.: Aluminum toxicity to fish in acidic waters. *Water, Air, and Soil Pollution*, 18, 289-309, 1982.
9. Barnes, R.B.: The determination of specific forms of aluminum in natural water. *Chem. Geol.* 15:177-199, 1975.
10. Bennet R.J., Breen C.M., Fey M.V.: The primary sites of aluminum injury in the root of *Zea mays* L. *South African Journal of Plant and Soil.*, 2, 8-17, 1985.
11. Bennet R.J., Breen C.M., Fey M.V.: The effects of aluminum on cap function and root development in *Zea mays* L. *Environ. Exp. Bot.*, 27, 91-104, 1987.
12. Bennet R.J., Breen C.M.: The aluminum signal: new dimensions to mechanisms of aluminum tolerance. *Plant Soil*, 134, 153-166, 1991.
13. Bennet R.J., Breen C.M.: Towards understanding root growth responses to environmental signals: the effect of aluminum on maize. *South African Journal of Plant and Soil.*, 85, 9-12, 1989.
14. Berggren D., Mulder J.: The role of organic matter in controlling aluminum solubility in acidic mineral horizons. *Geochim Cosmochim. Acta* 59:4167-4180, 1995.
15. Blake L., Johnson A.E., Goulding K.W.T.: Mobilization of aluminum in soil by acid deposition and its uptake by grass cut fir hay – a Chemical Time Bomb. *Soil Use and Management.*, 10, 51-55, 1994.

16. Bloom P.R., McBride M.B., Weaver R.M.: Aluminum organic matter in acid soils: Buffering and solution aluminum activity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 488-493, 1979.
17. Buergel P.M., Solterro R.A.: The distribution and accumulation of aluminum in rainbow trout following a whole-lake alum treatment. *Journal of Freshwater Ecology* 2, 37-44, 1983.
18. Chalubińska A., Wilgat T.: Podział fizjologiczny woj. Lubelskiego. Przewodnik V Ogólnopolskiego Zjazdu PTG. 1954.
19. Christophersen N., Seip H.M., Wright R.F.: A model for stream water chemistry at Birkenes, Norway. *Water Resour. Res.*, 18, 977-996, 1982.
20. Christophersen N., Neal C., Vogt R.D., Esser J.M., Andersen S.: Aluminum mobilization in soil and stream waters at three Norwegian catchments with different acid deposition and site characteristic. *Sci. Total Environ.*, 96, 175-188, 1990.
21. Cleveland L., Little E.E., Hamilyon S.J., Buckle D.R., Hunn J.B.: Interactive toxicity of aluminum and acidity to early life stages of brook trout. *Transactions of American fisheries Society*, 155, 610-620, 1986.
22. Co to jest choroba Alzheimer?, „Aura”, 3, s.29, 1981.
23. Cosby B.J., Wright R.F., Hornberger G.M., Galloway J.N.: Modeling the effects of acid deposition: Estimation of long term water quality response in a small forested catchment. *Water Resour. Res.*, 21, 1591-1601, 1985.
24. Cosby B.J., Hornberger G.M., Galloway J.N., Wright R.F.: Times scales of catchment acidification. *Environ. Sci. Tech.*, 337, 247-249, 1985.
25. Cosby B.J., Hornberger G.M., Galloway J.N., Wright R.F.: Modeling the effects of acid deposition: Assessment of a lumped parameter model of soil water and streamwater chemistry. *Water Resour. Res.*, 21, 51-63, 1985.
26. Cronan C.S., Schofield C.L.: Aluminum leaching response to acid precipitation: Effects of high elevation watersheds in the northeast. *Sci.*, 204, 304-306, 1979.
27. Cronan C.S., Walker W.J., Bloom P.R.: Predicting aqueous aluminum concentrations in natural waters. *Nature*, 324, 140-143, 1986.
28. Cronan C.S.: Controls of leaching from coniferous forest floor microcoms. *Plant Soil.*, 56, 301-322, 1980.
29. Dahlgren R.A., Driscoll C.T., McAvoy D.C.: Aluminum precipitation and dissolution rates in spodosol Bs horizons in the northeastern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 1045-1052, 1989.
30. Dahlgren R.A., McAvoy D.C., Driscoll C.T.: Acidification and recovery of a podosol Bs horizon from acidic deposition. *Environmental Science and Technology*, 24, 531-537, 1990.
31. Dahlgren R.A., Walker W.J.: Aluminum release rates from selected Spodosol Bs horizons: effect of pH and solid-phase aluminum pools. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 57, 57-66, 1993.
32. Dahlgren R.A., Ugolini F.C. : Distribution and characterization of short-range-order minerals in spodosols from the Washington Cascades. *Geoderma*, 48, 391-413, 1991.
33. David M.B., Driscoll C.T.: Aluminum speciation and equilibrium in soil solutions of a Haplothod in the Adirondack Mountains. *Geoderma*, 33, 297-318, 1984.
34. Devries W., Kros J., Vandersalm C.: Modeling the impact of acid deposition and nutrient cycling on the forest soils. *Ecological Modeling*, 79, 231-254, 1995.
35. DE Wit H.A., Kotowski M., Mulder J.: Modeling Aluminum and Organic Matter Solubility in the Forest Floor Using WHAM, 1999.
36. Dickson W.: Some effects of the acidifications of Swedish lakes. *Verhandlungen der internationalen Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie*, 20, 851-856, 1978.
37. Dickson W.: Liming toxicity of aluminum to fish. *Vatten*, 39, 400-404, 1983.
38. Driscoll C.T., Schafran G.C.: Short-term changes in the base neutralizing capacity of an Adirondack, New York Lake. *Nature*, 310, 308-310, 1984.

39. Driscoll C.T, Breeman N., Mulder J.: Aluminum chemistry in a forested spodosol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49, 437-444, 1985.
40. Driscoll C.T, Baker J.P., Bisogni J.J., Schofield C.L.: Effect of aluminum speciation on fish in dilute acidified waters. *Nature*, 284, 13-17, 1980.
41. Driscoll C.T, Baker J.P., Bisogni J.J., Schofield C.L.: Effect of aluminum speciation on fish in dilute acidified waters. *Nature*, 284, 161-164, 1980.
42. Driscoll C.T., Schecher W.D.: Aluminum in the environment. In: *Metal ions in biological systems*, vol. 24, Aluminum and its role in biology. Sigel H., Sigel A., (eds), Marcel Dekker Inc., New York, 59-122, 1988.
43. Driscoll C.T., Jr., Baker J.P., Bisogni J.J., Schofield C.L.: Acid Precipitation Series – Volume 7, Butterworth Publ., London, s.55, 1984.
44. Driscoll C.T.: A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic waters. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 16: 267-283, 1984.
45. Ebeling G.: Über die giftigkeit einiger schwermetallsalze an hand eines falles aus der praxis. *Zeits. Fisherci.*, 26, 49-61, 1928.
46. Foy C.D., Chaney R.L., White M.C.: The physiology of metal toxicity in plants. *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 29, 511-566, 1978.
47. Foy C.D., Fleming A.L., Burns G.R., Armiger W.H.: Characterization of different aluminum tolerance among varieties of wheat and barley. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31, 513-521, 1967.
48. Foy C.D.: Plant adaptation to acid, aluminum – toxic soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 19, 959-987, 1988.
49. Galloway J.N., Norton S.A., Church M.R.: *Environ. Sci. Technol.*, 17, 541-545, 1983.
50. Gherini S.A., Mok L., Hudson R.J.M., Davis C.W., Goldstein R.A.: The ILWAS model: Formulation and Application. *Water Air Soil Pollut.*, 26, 425-459, 1985.
51. Glin – nowa truczna środowiska. Biblioteka monitoringu Środowiska, PIOŚ, Warszawa 1992.
52. Gliński J., Stępniewski W.: Soil aeration and its role for plants. CRC. Press, Inc., 1985.
53. Godzik S., Sienkiewicz J.: Air pollution and forest health in Central Europe, Poland, Czechoslovakia and the Germany Democratic Republic. In: W. Grodziński, Crowling, E.B. and Breymeyer, A. (Eds.), *Ecological Risks. Perspectives from Poland and the United States*. National Academy Press, Washington, DC, pp. 155-170, 1990.
54. Grahn O.: Fishkills in two moderately acid lakes due to high aluminum concentration. In: Drablos D., Tollan A.: (eds), *Ecological impact of acid precipitation, SNSF_project*, Proc. Int. Conf. Sandefjord, Norway, 1980.
55. Gschwandtner G., Gschwandtner K., Eldrige K., Mann C., Mobley D.: Historic emissions of sulphur and nitrogen oxides in the United States from 1900 to 1980. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 36, 139-149, 1986.
56. Hartwell B.L., Pember F.R.: The presence of aluminum as a reason for the difference in the effect of so-called acid soil on barley and rye. *Soil Sci.*, 6, 259-279, 1918.
57. Henriksen A., Skogheim O.K., Rosseland B.O.: Episodic changes in pH and aluminum speciation kill fish in a Norwegian salmon river. *Vatten*, 40, 255-260, 1984.
58. Henriksen A.: Changes in base cation concentrations due to freshwater acidification. *Verth. Int. Verein. Limnol.*, 22, 692-698, 1984.
59. Hornung M.: Acidification of soils by trees and forests. *Soil Use Manag.*, 1, 24-28, 1985.
60. Johnson D.W., Simonim H.A., Colquhoun J.R., Flack F.M.: In situ toxicity test of fishes in acid waters. *Biogeochemistry*, 3, 181-208, 1987.
61. Johnson D.W., Cole D.W.: Sulphate mobility in an outwash soil in western Washington. *Water, Air and Soil Pollution*, 7, 489-495, 1977.

62. Johnson N.M., Driscoll C.T., Eaton J.S., Likens G.E., McDowell W.H.: Acid rain, dissolved aluminum and chemical weathering at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1421-1437, 1981.
63. Kabata-Pendias A.: Behavioral properties of trace metals in soils. *Applied Geochemistry*, 2, 3-9, 1993.
64. Kabata-Pendias A., Adriano D.C.: Trace metals. In: Rechcigl. J.E., (ed.) *Soil amendments and environmental quality*. Lewis Publishers, 139-167, 1995.
65. Kabata-Pendias A., Dudka S.: Baseline data for cadmium and lead in soils and some cereals in Poland. *Water Air Soil Pollut.*, 57-58, 723-731, 1991.
66. Kabata-Pendias H., Pendias H.: *Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym*, Wydaw. Geolog., Warszawa, s. 299, 1979.
67. Karlsson-Norrgrén L., Dickson W., Ljungberg O., Runn P.: Acid water and aluminum exposure: gill lesions and aluminum accumulation in farmed brown trout, Salomon trout L., *Journal of Fish Disease*, 9, 1-9, 1986.
68. Karlsson-Norrgrén L., Dickson W., Ljungberg O., Runn P.: Acid water and aluminum exposure: experimentally induced gill lesions trout, Salomon trout L., *Journal of Fish Disease*, 9, 11-25, 1986.
69. Kotowski M., Pawłowski L., Seip H.M., Vogt R.D.: Mobilization of aluminum in soil columns exposed to acids and salt solution. *Ecol. Engin.*, 3, 279-290, 1994.
70. Kotowski M., Pawłowski L.: Mobilization of aluminum in soil columns exposed to acids and salt solutions. *Ecol. Eng.*, 3: 279-290, 1994.
71. Kotowski M., Pawłowski L.: Ocena stopnia skażenia glinem wód powierzchniowych w Polsce. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 4(1), ss.583-597, 1994.
72. Kotowski M., Pawłowski L.: Aluminum in surface waters of Poland, *Journal of Ecological Chemistry*, 3(3), ss.313-324, 1994.
73. Kotowski M.: Soil and soil water chemistry at some Polish sites with acid podzol soils, In book: (ed. L. Pawłowski, et al. *Chemistry for the protection of the environment*), 283-295, 1998.
74. Kotowski M.: The role of organic matter and aluminum in zinc and copper transport through forest podsol soil profiles, In book: (ed. L. Pawłowski, et al. *Chemistry for the protection of the environment*), 255-263, 1998.
75. Krug E.C., Frink K.H.: Acid rain on acid soil: a new perspective. *Sci.*, 221, 520-525, 1983.
76. Krug E.C., Isaacson P.J.: Comparison of water and dilute acid treatment on organic and inorganic chemistry of leachate from organic rich horizons of an acid forest soil. *Soil Sci.*, 137, 370-378, 1984.
77. Lacroix G.L., Hood D.J., Belfry C.S., Rand T.G.: Plasma electrolytes, gill aluminum content, and gill morphology of juvenile Atlantic salmon (*Salmo salar*) and brook trout (*salvelinus fontinalis*) indigenous to acidic streams of Nova Scotia. *Can. J. Zoo.*, 68, 1270-1280, 1990.
78. Lacroix G.L., Townsend D.R.: Response of juvenile Atlantic salmon to episodic increases in acidity of Nova Scotia rivers. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 44, 1475-1484, 1987.
79. Lacroix G.L., Kan K.T.: Speciation of aluminum in acidic rivers of Nova Scotia supporting Atlantic salmon: a methodological evaluation. *Can. Tech. Rept. of Fish Aq. Sci.*, No. 1501, 1986.
80. Lee Y.H.: The linear plot: a new way of interpreting titration data, used determination of weak acids in lake water. *Water Air Soil Pollut.*, 14, 287-298, 1980.
81. Levy H.: Photochemistry of the troposphere. *Advance of Photochemistry*, 9, 369-522, 1974.
82. Lundström U.S.: The role of organic acids in the soil solution chemistry of a podzolized soil. *J. Soil Sci.*, 44, 121-133, 1993.

83. **Lydersen E.:** The solubility and hydrolysis of aqueous aluminum hydroxides in dilute fresh water at different temperatures. *Nordic Hydro.*, 21, 195-204, 1990.
84. **Martin R.B.:** The chemistry of aluminum as related to biology and medicine. *Clin. Chem.*, 32, 1797-1806, 1986.
85. **Martyn C.N., Barker D.J.P., Osmond C., Harris E.C., Edwardson J.A., Lacey R.:** Geographical relation between Alzheimer's disease and aluminum in drinking water. *Lancet.*, 1, 59-62, 1989.
86. **McCahon C.P., Brown A.F., Poulton M.J., Pascoe D.:** Effects of acid, aluminum and lime addition on fish and invertebrates in a chronically acidic Welsh stream. *Water Air Soil Pollut.*, 45, 345-359, 1989.
87. **McColl J.G., Pohlman A.A., Jersak J.M., Tam S.C., Northup R.:** Organics and metal solubility in California forest soils. In: Gessel S.P., et al. (ed.), *Sustained productivity of forest lands. Proc. N. Am. For. Soils Conf. &th, Vancouver, British Columbia.* 178-195, 1990.
88. **McColl J.G., Pohlman A.A.:** Soluble organic acids and their chelating influence on Al and other metal dissolution from forest soils. *Water Air Soil Pollut.*, 31, 917-927, 1986.
89. **Mulder J., Breemen N.V., Eijck H.C.:** Depletion of soil Al by acid deposition and implications for acid neutralization. *Nature*, 337, 247-249, 1989.
90. **Mulder J., Stein A.:** The solubility of Al in acid forest soils: Long-term changes in acid water: the need for a reappraisal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 85-94, 1994.
91. **Mulder J., Van Grinsven J.J.M., Van Bremen, N.:** Impacts of acid atmospheric deposition on woodland soils in the Netherlands: III. Aluminum chemistry. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 1640-1646, 1987.
92. **Mulder J., Christophersen, N., Kopperud, K., Fjeldal, P.H.:** Water flow paths and the spatial distribution of soils as a key to understand differences in streamwater chemistry between three catchments (Norway). *Water Air Soil Pollut.*, 1994.
93. **Mulder J., Christophersen N., Haus M., Vogt R.D., Andersen S., Andersen D.O.:** Water flow paths and hydrochemical controls in the Birkenes catchment as inferred from a rainstorm high in seasalts. *Water Resour. Res.*, 26, 611-622, 1990.
94. **Mulder J., Pipers M., Christophersen N.:** Water flow paths and the spatial distribution of soils and exchangeable cations in an acid rain-impacted and a pristine catchment in Norway. *Water Resour. Res.*, 27, 2919-2928, 1991.
95. **Mulder J., Breemen N.V., Rasmussen L., Driscoll C.T.:** Aluminum chemistry of acidic sandy soils with various inputs of acidic deposition in the Netherlands and in the Denmark. In: *Environmental Chemistry and Toxicology of Aluminum*, (ed.), Lewis T.E., Lewis Publishers Inc., 171-194, 1989.
96. **Muniz I.P., Leivestad H.:** Acidification effects on fresh water fish. In: *Proceedings of an International Conference on Ecological Impact of Acid Precipitation.* Norway SNSP project. 1980.
97. **Muniz I.P., Leivestad H.:** Toxic effects of aluminum on brown trout spawners and post-spawners to acidic aluminum-rich stream water. *Water Air Soil Pollut.*, 36, 371-379, 1980.
98. **Muniz I.P., Andersen R., Sullivan T.J.:** Physiological response of brown trout spawners and post-spawners to acidic streamwater. *Water Air Soil Pollut.*, 36: 371-379, 1987.
99. **Muramoto S.:** Influences of copmplexans (NTA, EDTA) on the toxicity of aluminum chloride and sulphate to fish at high concentrations. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 27, 221-225, 1981.
100. **Nordstrom D.K., May H.M.:** Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminum species. In: *Sposito G., (ed.), The Environment Chemistry of Aluminum.* CRC Press, Boca Raton FL, 1989.

101. Nordstrom D.K.: The effect of sulphate on aluminum concentration in natural waters: some stability relations in the system $Al_2O_3 - SO_3 - H_2O$ at 298 K. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 681-692, 1982.
102. Nordstrom D.K., Valentine S.D., Ball J.W., Plummer L.N., Jones B.F.: Partial compilation and revision of basic data in the WATEQ programmes. USGA Water Resour. Invest. Res., 1984.
103. Nordstrom D.K., Ball J.W.: The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters. *Sci*, 232, 54-56, 1986.
104. Nowicki M., Jaworski W.: Materiały konferencji „Chemia w Ochronie Środowiska”, Lublin, s.7, 1993
105. Oden S.: The acidification of air and precipitation – its consequence in natural environments. Swedish Nat. Sci. Res. Council, Ecology Committee Bull., 1, 68-78, 1968.
106. Overrein N.O., Seip H.M., Tolloan A.: Acid precipitation – effects on forest and fish. Final report of the SNSF-project 1972-1980, Oslo, Norway, 1980.
107. Odegard S.: Forsurningsituasjonen og tungmetallkonsentrasjoner i polsk skogsjord. (acidity status and heavy metals in Polish forest soils.) Thesis, Dept. of Chemistry, University of Oslo, 1993.
108. Ochrona Środowiska, GUS, Warszawa 1992.
109. Paterson E., Goodman B.A., Farmer V.C.: The chemistry of aluminum, iron and manganese oxides in acid soils. In: Ulrich E., Sumner M.E., (eds), *Soil Acidity*, Springer-verlag, New York, 1990.
110. Pavan M.A., Bingham F.T., Pratt P.F.: Toxicity of aluminum to coffee in ultisols and oxisols amended with $CaCO_3$, $MgCO_3$ and $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 1201-1207, 1982.
111. Pawłowski L.: Chemical threat to the environment in Poland. *The Sci. Total Environ.*, 96, 1-21, 1990.
112. Pawłowski L., Dudzińska M.R.: Environmental problems of Poland during economic and political transformation. *Ecol. Eng.*, 3, 201-215, 1994
113. Penny C., Adams C.: Report of experiments made upon fish, and of observations in connection with alleged pollution of the river Leven by discharges from the dyeworks at Lavenbank, Lavenfield, Dillichip, and Dalmonock. River Pollution Commission: - Evidence: - Correspondence and Reports, Vol. 2, Part IV, Scotland, 377-391, 1963.
114. Playe R.C., Wood C.M.: Is precipitation of aluminum fast enough to explain aluminum deposition on fish gills? *Can. J. Fish. Aqu. Sci.*, 47, 1558-1561, 1990.
115. Pohlman A.A., McColl J.G.: Kinetics of metal dissolution from forestsoils by soluble organic acids. *Journal of Environmental Quality*, 15, 86-92, 1986.
116. Pohlman A.A., McColl J.G.: Soluble organics from forest litter and their role in metal dissolution. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 265-271, 1988.
117. Pohlman A.A., McColl J.G.: Organic oxidation and manganese and aluminum mobilization in forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 686-690, 1989.
118. Porębska G., Mulder J.: Effect of long term nitrogen fertilization on soil aluminum chemistry. *J. Ecol. Chem.*, 3, 269-280, 1994.
119. Reddy K.J., Wang L., Gloss S.P.: Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. *Plant and Soil*, 171, 53-58, 1995.
120. Reuss J.O., Walthall P.M., Roswall E.C., Hopper R.W.E.: Aluminum solubility, calcium-aluminum exchange and pH in acid forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 374-380, 1990.
121. Reuss J.O., Roswall E.C., Hopper R.W.E.: Aluminum solubility, calcium-aluminum exchange, and pH in acid forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 374-380, 1990.

122. Reuss J.O., Johnson D.W.: Acid deposition and the acidification of soil and waters. Springer-Verlag, New York, 1986.
123. Rosseland B.O., Eldhuset T.D., Staurnes M.: Environment effect of aluminum. Environ. Geochem. Health, 12, 17-27, 1990.
124. Rosseland B.O., Skogheim O.K., Kroglund F., Hoell E.: Mortality and physiological stress of year-classes of landlocked and migratory atlantic salmon, brown trout and brook trout in acidic aluminum-rich soft water. Water Air Soil Pollut., 30, 751-756, 1986.
125. Rosseland B.O., Blakar I., Kroglund F., Kvellestad A., Lydersen E., Staurens M., Salbu B., Vogt R.D., Bulger A.: The mixing zone between limed and acidic river water: complex aluminum chemistry and extreme toxicity for salmonids. Environ. Pollut., 1991.
126. Rosseland B.O., Henriksen A.: Acidification in Norway – loss of fish populations and the 1000 – lake survey 1986. The Sci. Total Environ., 96, 45-56, 1990.
127. Rosseland B.O., Skogheim O.K.: A comparative study of salmonid fish species in acid aluminum-rich water. 2. Physiological stress and mortality of one and two-year-old fish. Inst. Freshwater Res. Report, 61, 186-194, 1984.
128. Rosseland B.O.: Physiological response to acidic water in fish. 2. Effects of acid water on metabolism and gill ventilation in brown trout and brook trout. In: Drablos D., Tollan A., (eds), Ecological Impact of Acid Precipitation, SNSF-project, Proc. Int. Conf. Sandefjord, Norway, 1980.
129. Shaug J.: Concentration in air deposition of acidic components in Poland. Ecol. Eng., 3: 217-224, 1994.
130. Shaug J., Pedersen U., Skjelmoen J.E.: EMEP Data Report 1989, EMEP / CCC-Report 2 / 91, Norwegian inst. Water Res., Lillestorm, Norway, 1991.
131. Schecher W.D., Driscoll C.T.: An evaluation of uncertainty associated with aluminum equilibrium calculations. Water Resour. Res., 23, 525-534, 1987.
132. Schofield C.L., Galloway J.N., Hendery G.R.: Surface water chemistry in the Ilwas basin. Water Air Soil Pollution, 26, 403-423, 1985.
133. Schofield C.L., Trojan J.R.: Aluminum toxicity to brook trout in acidified waters. In: Polluted Rain. Toribara T.Y., et al., (ed.), Plenum Press, New York, 341-366, 1980.
134. Schofield C.L., Trojan J.R.: Aluminum toxicity to brook trout in acidified waters. In: Proc. 12th Rochester Int. Conf. On Environ. Toxicity, Toribara T.Y., (ed.), University of Rochester, Rochester, NY, 1980.
135. Schofield C.L.: Acid snow-melt effects on water quality and fish survival in the Adirondack Mountains of New York state, USA. Research Technical Completion Report A-072-NY Office of Water Research and Technology, Dept of the Interior, Washington D.C., 1977.
136. Seip H.M., Blakar I., Christophersen N., Grip H., Vogt R.D.: Hydrochemical studies in Scandinavian catchments. In: Mason, B.J. (Ed.) The surface waters acidification programme. Cambridge University Press, pp. 19-29, 1990.
137. Seip H.M., Andersen O., Christophersen N., Sullivan T.J., Vogt R.D.: Variations in concentrations of aqueous aluminum and other chemical species during hydrological episodes at Birkenes, southern-most Norway. J. Hydrol., 108: 387-405, 1989.
138. Seip H.M., Andersen S., Henriksen A.: Journal of Hydrlogy, 116, 229-305, 1990.
139. Seip H.M., Muller L., Naas A.: Aluminum speciation: comparison of two spectrophotometric analytical methods and observed concentrations in some acidic aquatic systems in southern Norway. Water Air Soil Pollut., 23, 81-95, 1984.
140. Seip H.M., Andersen S., Halsvik B.: Snowmelt studied in a minicatchment with neutralized snow. SNSF-project, IR 65/80, Oslo, 1980.

141. Skogheim O.K., Rosseland B.O.: Comparative study of salmonid fish species in acid aluminum-rich water. I. Mortality of eggs and alevins. *Inst. Freshwater Res. Report*, 61, 177-185, 1984.
142. Smith R.A.: *Mem. Lit. Phil. Soc. Manchester*, 10, Ser. 2, s 207, 1852.
143. Smith R.A.: The beginnings of a chemical climatology (R.A. Smith, ed.) Longmans, Green and Co., London, s.600, 1872.
144. Sposito G., Mattigod S.V.: *GEOCHEM: A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems*. The Kearney Foundation of Soil Science, University of California, Riverside, California: USA, 1980.
145. Stepniewski W., Dudzińska M.R., Pawlowski L.: Aluminum transport in soil with particular emphasis on the role of organic matter. *Journal of Ecological; Chemistry*, 3, 195-232, 1994.
146. Stigliani W.M.: *Chemical Time Bombs: definition, concepts and example*. International Institute for Applied Systems Analysis, Executive, 1991.
147. Stumm W., Morgan J.J.: *Aquatic Chemistry*. 2nd ed. Wiley-Interscience, New York, 1981.
148. Thomas A.: Effects of certain metallic salts upon fishes. *Amer. Fish. Soc. Trans.*, 44, 120-124, 1915.
149. Tipping E., Hurley M.A.: A model of solid-solution interactions in acid organic soils, based on the complexation properties of humic substances. *Journal of Soil Science*, 39, 505-519, 1988.
150. Tipping E., Woof C.: Humic substances in acid organic soils: Modeling their release to the soil solution in the terms of humic charge. *J. Soil Sci.*, 41, 573-586, 1990.
151. Tipping E., Woof C., Hurley M.A.: Humic substances in acid surface waters: Modeling aluminum binding, contribution to ionic charge balance, and control of pH. *J. Soil Sci.*, 41, 573-586, 1990.
152. Tipping E., Hurley M.A.: A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3627-3641, 1992.
153. Tipping E.: Modeling the competition between alkaline earth cations and trace metal species for binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 520-529, 1993a.
154. Tipping E.: Modeling ion-binding by humic acids. *Colloids Surf*, 73, 117-131, 1993b.
155. Tipping E.: WHAM – a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Comput. Geosci.*, 20, 973- 1023, 1994.
156. Tipping E., Berggren D., Mulder J., Woof C.: Modeling the solid-solution distributions of protons, aluminum, base cations and humic substances in acid soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 46, 77-94, 1995.
157. Ulrich B.R., Mayer C., Khanna P.K.: Chemical changes to acid precipitation in loess-derived soil in central Europe. *Soil Sci.*, 130, 193-199, 1980.
158. Ulrich B.: Effects of acid precipitation forest ecosystems in Europe. In: D.C. Adriano and A.H. Johnson (Eds.) *Acid Precipitation*, vol. 2: Biological and Ecological Effects. *Advances in Environ. Sci.*, Springer, Berlin, pp. 198-272, 1989.
159. Van Breemen N.: Dissolved aluminum in acid sulphate soils and in acid miner waters. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 37, 694-697, 1973.
160. Van Breemen N., Mulder J., Van Grinsven J.J.M.: Impacts of acid atmospheric deposition on woodland soils in the Netherlands. II. Nitrogen transformations. *Soil Sic. Soc. Am. J.*, 51: 1634-1640, 1987.
161. Veseley J.: Effects of acidification on trace metal transport in fresh waters. In: Steinberg, C.E.W. and Wright, R.F. (eds.) *Acidification of freshwater ecosystems: implications for future*. John Wiley & Sons Ltd., 1994

162. Vogt R.D., Seip H.M, Pawlowski L, Kotowski M., Odegard S., Horvath A., Andersen S.: Potential acidification of soil and soil water: a monitoring study in the Janów Forest, south-eastern Poland. *Ecol. Engin.*, 3, 255-266, 1994.
163. Vogt R.D., Godzik S., Kotowski M., Niklińska M., Pawłowski L., Seip H.M., Sienkiewicz J., Skotte G., Staszewski T., Szarek G., Tyszka J., Aagaard P.: Soil, soil water and stream water chemistry at some Polish sites with varying acid deposition. In: Pawlowski, L., Seip, H.M. & Sullivan, T.J., (eds.), *Aluminum in the environment*, Special issue of *J. Ecol. Chem.*, 3, 325-356, 1994.
164. Vogt R.D., Ranneklev S.B., Mykkelbost T.C.: The impact of acid treatment on soilwater chemistry at the HUMEX site. *Environ. Int.*, 20,277-286, 1994.
165. Vogt T.: *Water quality and healthy: study of a possible relation between aluminum in drinking water and dementia*. Oslo: Central Bureau of Statistics of Norway, 1986.
166. Wagatsuma T., Akiba R.: Low surface negativity of root protoplasts from aluminum-tolerant plant species. *Soil Sci. Plant Nutri.*, 35, 443-452, 1989.
167. Wagatsuma T., Ezoe Y.: Effect of pH on ionic species of aluminum in medium and on aluminum toxicity under solution culture. *Soil Sci. Plant Nutri.*, 31, 547-561, 1985.
168. Wagatsuma T.: Effect of non-metabolic conditions on the uptake of aluminum by plant roots. *Soil Sci. Plant Nutri.*, 29, 323-333, 1983.
169. Wagatsuma T.: Characteristics of upward translocation of aluminum in plants. *Soil Sci. Plant Nutri.*, 30, 345-358, 1984.
170. Wagatsuma T., Kaneko M.: High toxicity of hydroxy-aluminum polymer ions to plant roots. *Soil Sci. Plant Nutri.*, 33, 57-67, 1987.
171. Walker W.J., Cronan C.S., Patterson H.H.: A kinetic study of aluminum adsorption by aluminosilicate clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 55-62, 1988.
172. Walker W.J., Cronan C.S., Bloom P.R.: Aluminum solubility in organic soil horizons from northern and southern forested watersheds. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 369-374, 1990.
173. Warfvinge P., Svedrup H.: Calculating critical loads of acid deposition with PROFILE - a steady-state soil chemistry model. *Water, Air and Soil Pollution*, 63, 119-143, 1992.
174. Weigelt C., Saare O., Schwab L.: Die Schodigung von Fischerei und Fischzucht durch Industrie - und Haus Abwasser. *Archiv fur Hygiene*, Bd. 3, Munchen und Leipzig, 39-117, 1985.
175. Wesselink L.G.: *Time trends & mechanisms of soil acidification*. Doctor Thesis, Wageningen - The Netherlands, 1994.
176. Wesselink L.G., Mulder J.: Modeling Al-solubility controls in an acid forest soil, Solling,Germany. *Ecol. Modell.*, 1582, 1-9, 1995.
177. Wilkinson K.J., Campbell P.G.C., Conture P.: Effects of fluoride complexation on aluminum toxicity towards juvenile Atlantic salmon. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 47, 1446-1452, 1990.
178. Wondrausch A.: *Glin ruchomy w glebach fliszu karpackiego*. UMCS, 1950.
179. Wright R.J., Baligar V.C., Weight S.F.: Estimation of phytotoxic aluminum in soil solution using three spectrophotometric methods. *Soil Sci.*, 144, 224-232, 1987.
180. Wright R.F., Conroy N., Dickson W.T., Harriman R., Henriksen A., Schofield C.L.: Acidified lake districts of the world: a comparison of water chemistry of lakes in southern Norway, southern Sweden, southwestern Scotland, the Adirondack Mountains of New York, and southwestern Ontario. In: *Ecological Impacts of Acid Precipitation*, SNSF-project, Proc. Inc. Conf., Sandefjord, Norway. Drablos D., Tollan S., (ed), 1980.
181. Wright R.J., Baligar V.C., Ritchey K.D., Wright S.F.: Influence of soil solution aluminum on root elongation of wheat seedlings. *Plant Soil.*, 113, 294-298, 1989.

182. Zhao X.J., Sucoff E., Stadelmann E.J.: Al^{3+} and Ca^{3+} alteration of membrane permeability of *Quercus rubra* cortex cells. *Plant Physiol.*, 83, 159-162, 1987.
183. Zhu X.P.: Environmental behavior of aluminum chemistry due to acidification. Doctor thesis, Technical University of Lublin.
184. Zhu X.P., Kotowski M., Pawlowski L.: Aluminum mobilization by sulfuric and nitric acids from some Polish soils. In book: (ed. L. Pawlowski, et al. Chemistry for the protection of the environment), 265-282, 1998.

10. SUMMARY

MOBILIZATION AND TRANSPORT OF ALUMINUM, ZINC, COPPER,
AND LEAD IN ACIDIFIED PODZOLIC SOILS

Studies of chemical and physicochemical processes of aluminium, zinc, copper, and lead mobilization and their transport in profiles of podzolic soils are presented.

It was found that the main parameters influencing aluminum, zinc, copper, and lead mobilisation is a constant supply of acidifying substances (wet and dry deposition, fertilisers) as well as a formation of organic substances (mainly low-molecular organic acids).

Both mobilization and transport of Zn, Cu, and Pb through soil profile depend on concentration of various forms of Al including its colloidal species and suspended particles.

Key words: acidification, aluminium, zinc, copper, lead, mobilization, transport, podzolic soils.

11. STRESZCZENIE

UWALNIANIE I MIGRACJA GLINU, CYNKU, MIEDZI I OŁOWIU
W GLEBACH BIELICOZIEMNYCH

W pracy przedstawiono wyniki badań procesów chemicznych i fizykochemicznych warunkujących uwalnianie oraz przemieszczanie się glinu, cynku, miedzi i ołowiu w glebach bielicoziemnych.

Stwierdzono, że głównym czynnikiem powodującym uwalnianie glinu, cynku, miedzi i ołowiu jest stały dopływ do gleby substancji zakwaszających (mokra i sucha depozycja, nawozy mineralne) jak również substancje organiczne, a zwłaszcza międzycząsteczkowe kwasy organiczne.

Uwalnianie i migracja cynku, miedzi i ołowiu przez profil glebowy zależy w dużym stopniu od obecności różnych form glinu włączając formy koloidalne i cząstki w formie zawiesin.

Słowa kluczowe: glin, cynk, miedź, ołów, uwalnianie, przemieszczanie, gleby bielicoziemne, zakwaszanie

Adresy autorów:

Marek Kotowski

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Politechnika Lubelska
ul. Nadbystrzycka 40.
20-618 Lublin
tel. (81)5381406

Urszula Kotowska

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk
ul. Doświadczalna 4
20-290 Lublin
tel. (81)7445061, fax (81)7445067
e-mail: ukot@demeter.ipan.lublin.pl