

ANDRZEJ SAPEK, PIOTR SKŁODOWSKI

ZAWARTOŚĆ Mn, Z, Cu, Pb, Ni I Co W RĘDZINACH POLSKI

Instytut Melioracji i Użytków Zielonych w Falentach
Instytut Geodezji Gospodarczej Politechniki Warszawskiej

Badania przeprowadzone przez Strzemińskiego [10], Kuźnickiego [6], Dobrzańskiego i Turckiego [2] wskazują na różnice zachodzące między właściwościami rędzin w zależności od ich pochodzenia geologicznego. W poszczególnych okresach geologicznych osadzały się skały węglanowe, które w zależności od warunków sedymentacji różnią się między sobą pod względem składu chemicznego, jak również struktury i tekstury.

Celem przeprowadzonych badań było stwierdzenie, w jaki sposób pochodzenie geologiczne skały macierzystej wpływa na zawartość w rędzinach niektórych metali ciężkich, takich jak Mn, Zn, Cu, Pb, Ni i Co.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Badania przeprowadzono na 9 profilach glebowych. Badane gleby obejmowały rędziny utworzone z utworów trzeciorzędowych, utworów kredowych, utworów jurajskich, utworów permskich oraz utworów dewońskich. Próbkę do analiz pobrano z poszczególnych poziomów genetycznych, przy czym z poziomów próchnicznych A_1 analizowano tylko części ziemiste, z poziomów A_1/C lub $(B)C$ analizowano oddzielnie części ziemiste i części szkieletowe, a w poziomach C , C_1 i C_2 analizowano cały rozdrobniony materiał. Próbkę rozcierano na pył w moździerzu agatowym, a następnie trawiono z kwasem nadchlorowym. W otrzymanych roztworach metale ciężkie oznaczano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

M a n g a n. W badanych glebach obserwuje się wyraźne nagromadzenie manganu w poziomach próchnicznych i w poziomach wietrzeniowych w porównaniu ze skałami macierzystymi. Współczynnik wzboga-

Zawartość Mn, Zn, Cu, Pb, Ni i Co w rędzinach Polski
Content of Mn, Zn, Cu, Pb, Ni and Co in rendzinas of Poland

1	2	3	4	5	Zawartość metali ciężkich w p.s.m. gleby Content of heavy metals in air d.m. of soil						
					Mn	Zn	Cu	Co	Ni	Pb	
					ppm						
Rędziny z utworów kredowych Rendzinas developed from cretaceous limestone	Popów 1	A ₁	5-15	części particles <1 mm	257	60	10,1	3,5	9,2	23,5	
		A ₁	20-30	- " -	235	60	9,4	2,9	9,0	15,0	
		A ₁ /C	35-45	- " -	195	76	8,7	2,7	10,4	11,8	
		A ₁ /C	60-70	- " -	162	71	7,4	2,9	9,0	13,7	
		A ₁ /C	35-45	części particles >1 mm	149	80	7,3	2,5	10,8	16,8	
		A ₁ /C	60-70	- " -	119	68	6,7	2,1	8,5	11,2	
		C	100-120	- " -	70	59	4,4	1,2	6,5	7,3	
	Współczynniki wzbogacenia Enrichment coefficients A ₁ /C					3,69	1,01	2,27	2,90	1,42	3,22
	Annapol 2	A ₁	5-15	części particles <1 mm	255	51	6,5	2,2	7,5	18,5	
		A ₁	20-30	"	265	51	5,9	2,2	6,5	18,0	
		(B)C ₁	35-45	"	162	71	8,0	4,2	10,4	14,5	
		(B)C ₁	35-45	części particles >1 mm	63	46	4,5	2,1	8,0	9,5	
		C	60-70	- " -	161	82	11,2	5,7	13,5	13,5	
	Współczynniki wzbogacenia Enrichment coefficients A ₁ /C					1,58	0,62	0,58	0,33	0,55	1,37
	Mierzawa 6	A ₁	15-25	części particles <1 mm	460	88	11,4	5,1	13,0	22,5	
A ₁ /C		30-45	"	335	65	14,0	8,0	28,0	10,0		
A ₁ /C		30-45	części particles >1 mm	135	35	7,4	3,0	16,5	7,0		
C		80-90	"	152	41	9,3	3,2	20,5	11,4		
Współczynniki wzbogacenia Enrichment coefficients A ₁ /C					3,03	2,14	1,12	1,59	0,63	1,97	
Rędziny z utworów trzecio- rzędowych Rendzinas developed from Tertiary limestone	Jabłonica	A ₁	5-15	części particles <1 mm	480	81	10,3	5,4	11,0	21,5	
		A ₁ /C	25-35	"	385	61	5,5	2,9	10,0	10,6	
		A ₁ /C	25-35	części particles >1 mm	290	51	4,0	1,5	7,0	5,5	
		C ₁	55-70	"	245	49	3,2	1,4	6,2	4,8	
		C ₂	100-120	"	235	55	4,5	1,4	5,0	4,9	
		Współczynniki wzbogacenia Enrichment coefficients A ₁ /C ₁					2,08	1,47	2,28	3,85	2,20

cd. tabeli 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Rędziny z utworów trzęsiorzędowych Rendzinas developed from tertiary limestones	Jablonica 5	A ₁	10-20	części particles <1 mm	590	77	8,7	5,0	11,0	23,0
		A ₁ /C	30-40	- " -	560	66	8,6	3,8	11,5	18,0
		A ₁ /C	30-40	części particles >1 mm	405	60	5,4	2,6	7,5	7,9
		C ₁	70-80	- " -	332	55	4,1	1,5	6,5	4,7
		C ₂	100-150	- " -	230	53	3,8	6,0	8,0	3,3
		Współczynniki wzbogacenia Enrichment coefficient A ₁ /C ₁				2,54	1,40	2,12	3,32	1,70
Rędzina z utworu jurajskiego Rendzina developed from Jurassic limestones	Pockarnia 7	A ₁	0-10	części particles <1 mm	470	105	8,9	4,6	16,5	16,5
		A ₁ /C	10-20	- " -	610	98	12,5	6,2	21,5	24,5
		terra fusca	45-55	- " -	1600	155	22,5	24,0	30,5	38,5
		A ₁ /C	10-20	części particles >1 mm	395	51	6,8	2,2	13,6	5,2
		C	70-80	- " -	350	76	8,5	4,1	17,5	11,3
		Współczynniki wzbogacenia Enrichment coefficients A ₁ /C				1,19	2,05	1,31	2,08	1,21
Współczynniki wzbogacenia Enrichment coefficients t.f./C				4,60	2,04	2,65	5,80	1,74	3,40	
Rędziny z utworów dewońskich Rendzina developed from Devonian limestones	Górno 8	A ₁ /C	0-15	części particles <1 mm	1350	155	29,0	9,1	25,0	43,0
		A ₁ /C	0-15	>1 mm	1040	73	14,0	6,0	13,5	41,5
		C ₁	30-45	- " -	960	84	16,5	8,7	20,0	26,5
		C ₂	130-140	- " -	340	45	7,3	3,3	5,0	5,5
		Współczynniki wzbogacenia Enrichment coefficients A ₁ /C				3,96	3,45	3,95	2,75	5,00
	Czerwona Góra 11	A ₀	0-2	części particles <1 mm	400	140	11,0	3,7	11,0	46,0
		A ₁	2-12	- " -	420	78	6,8	3,4	11,5	26,5
		A ₁ /C	20-30	- " -	460	70	6,1	2,5	13,2	38,5
		A ₁ /C	20-30	części particles >1 mm	375	35	4,2	2,0	7,5	21,5
		C ₁	45-50	- " -	335	63	6,2	2,7	10,5	26,0
C ₂		120-130	- " -	225	33	5,0	2,0	4,4	13,3	
Współczynniki wzbogacenia Enrichment coefficients A ₀ /C ₂				1,78	4,25	2,20	1,85	2,50	3,55	
Współczynniki wzbogacenia Enrichment coefficients A ₁ /C ₂				1,87	2,36	1,36	1,70	2,65	2,04	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ilości z utworu permickiego found from Permian limestone	Czerwona Góra 13	A_0A_1	0-3	części particle < 1 mm	1360	235	17,0	5,3	18,2	102,0
		A_1	3-10	- " -	1440	190	17,0	4,6	17,0	31,0
		(B)C	15-25	- " -	1290	180	11,5	4,9	16,5	53,0
		(S)C	15-25	części particles > 1 mm	490	110	3,0	1,2	31,0	35,0
		C	45	- " -	150	32	1,6	0,8	12,5	22,0
		Współczynniki wzbogacenia enrichment coefficients A_0A_1/C			3,10	7,30	10,60	6,60	1,45	4,65

cenia manganu dla poziomów A_1 waha się w bardzo szerokich granicach, jest najmniejszy dla poziomu A_1 rędziny jurajskiej (profil 7, tab. 1), a największy dla poziomu A_0A_1 rędziny wytworzonej ze zlepieńca permickiego. Na ogół najmniejsze stężenie manganu jest w poziomach próchnicznych rędzin wytworzonych z odwapnionej opoki kredowej (profile 1, 2, 6). Prawie dwukrotnie więcej manganu zawierają rędziny wytworzone z wapieni trzeciorzędowych (profile 3, 5) oraz wapieni jurajskich i dewońskich (profile 7, 11). Szczególnie duże stężenie manganu znaleziono w dwu rędzinach (profile 8 i 13, tab. 1). Na podkreślenie zasługuje bardzo duże stężenie manganu w *terra fusca*, gdzie też jest wysoki współczynnik wzbogacenia (profil 7). Nie stwierdzono wyraźnej zależności między stężeniem manganu w skale macierzystej a jej pochodzeniem geologicznym, chociaż najmniej manganu znaleziono w odwapnionej opoce kredowej, a najwięcej w wapieniach jurajskich i dewońskich.

Cynk. Stwierdzono duże różnice pod względem zawartości cynku. Szczególnie duże stężenie cynku znaleziono w poziomie próchnicznym rędziny permickiej oraz w poziomach A_1 rędzin dewońskich (profile 8, 11, 13). Znacznie mniejsze jego ilości znaleziono w poziomach próchnicznych rędzin wytworzonych z odwapnionej opoki kredowej i wapieni trzeciorzędowych. W poziomach tych gleb nie obserwuje się lub obserwuje się bardzo słabe wzbogacenie w cynk w porównaniu do skał macierzystych. Natomiast wzbogacenie takie stwierdzono w poziomach akumulacyjnych rędzin wytworzonych z wapienia jurajskiego, wapieni dewońskich i wapienia permickiego.

Jest rzeczą charakterystyczną, że stężenie cynku w wapieniu permickim i wapieniach dewońskich jest znacznie mniejsze niż w odwapnionej opoce kredowej, wapieniu jurajskim czy wapieniach trzeciorzędowych.

Miedź. W poziomach próchnicznych znaleziono na ogół podobne stężenie miedzi. Wyjątek stanowią dwie gleby (profile 8 i 13), gdzie w poziomach próchnicznych stężenie było znacznie wyższe. Są to te same gleby, w których stwierdzono bardzo duże nagromadzenie manganu. W większości badanych gleb stwierdzono wyraźne wzbogacenie w miedź po-

ziomów akumulacyjnych w porównaniu ze skałami macierzystymi. Najniższe stężenie miedzi znaleziono w wapieniach trzeciorzędowych i w wapieniu permskim.

K o b a l t. W poziomach próchnicznych stężenie kobaltu waha się w stosunkowo niedużych granicach i nie obserwuje się żadnej zależności między jego zawartością w tych poziomach a stężeniem w skałach macierzystych. Poziomy próchniczne są na ogół znacznie bogatsze w kobalt niż pozostałe poziomy genetyczne, a zwłaszcza skały macierzyste. Nie stwierdzono również zależności między stężeniem kobaltu w skałach macierzystych a ich genezą. Na wyróżnienie zasługuje bardzo duże nagromadzenie tego pierwiastka w *terra fusca*.

N i k i e l. Rozmieszczenie niklu w zbadanych profilach glebowych nie wykazuje większych prawidłowości, chociaż na ogół poziomy próchniczne zawierają więcej tego pierwiastka niż skały macierzyste. Brak jest również zależności między jego stężeniem w skałach macierzystych a geologicznym pochodzeniem tych skał.

O ł ó w. We wszystkich zbadanych glebach stwierdzono bardzo wyraźne nagromadzenie ołowiu w poziomach próchnicznych. Stężenie ołowiu w tych poziomach dla gleb wytworzonych z utworów: kredowych (profile 1, 2, 6), utworów trzeciorzędowych (profile 3, 5) i z wapienia jurajskiego (profil 7) było bliskie 20 ppm, dla gleb wytworzonych z wapieni dewońskich bliskie 45 ppm, a w poziomie A_0A_1 rędziny wytworzonej ze zlepieńca permskiego wynosiło aż 102 ppm. Należy podkreślić, że również same wapienie dewońskie, a zwłaszcza wapień permski, są znacznie bogatsze w ołów niż utwory trzeciorzędowe, utwory kredowe czy wapień jurajski.

DYSKUSJA

Stężenie i rozmieszczenie metali ciężkich w profilach glebowych uwarunkowane są szeregiem czynników procesu glebotwórczego. D o b r z a ń s k i i G l i ń s k i [3], K a b a t a - P e n d i a s [4, 5], S t a s z e w s k i i K o c i a ł k o w s k i [9] uważają, że jednym z najważniejszych czynników decydujących o zawartości mikroskładników w glebie jest skała macierzysta. W przeprowadzonych badaniach nie obserwowano wyraźnej zależności między wiekiem skał wapiennych a stężeniem w nich metali ciężkich, chociaż wapienie dewońskie i permskie były znacznie bogatsze w ołów i mangan niż utwory trzeciorzędowe i utwory kredowe, natomiast te ostatnie zawierały znacznie więcej cynku i miedzi niż wapienie permskie i dewońskie. Również stężenie metali ciężkich w skałach macierzystych nie wpłynęło w sposób wyraźny na ich zawartość w poziomach próchnicznych. Obserwuje się wprawdzie pewny, niewielki wpływ stężenia Mn i Pb w skałach macierzystych na ich zawartość w poziomach próchnicznych gleb, ale nie stwierdzono żadnego wpływu stężenia Ni i Co w skałach na ich zawartość w poziomach próchnicznych, natomiast najczęściej Zn i Cu stwierdzono w poziomach próchnicznych rędzin dewoń-

skich i permskich, mimo że wapienie, z których wytworzyły się te gleby, były najbardziej ubogie w te składniki.

Wielu autorów [1, 2, 4, 5, 8, 9, 10] przypisuje duże znaczenie stężeniu pierwiastków śladowych w glebach, a zwłaszcza w ich poziomach próchnicznych, procesowi kumulacji biologicznej oraz powstawaniu kompleksowych związków organiczno-mineralnych [4, 5]. Odnosi się to szczególnie do takich pierwiastków, jak miedź, cynk, mangan. Uważa się, że poziomy próchniczne gleb są strefą biologicznej akumulacji tych pierwiastków. Na podstawie otrzymanych wyników można przypuszczać, że kumulacja biologiczna jest jednym z ważniejszych, chociaż nie jedynym czynnikiem wpływającym na zagęszczenie metali ciężkich w poziomach próchnicznych rędzin. Gleby zawierające w poziomach wierzchnich znacznie większe ilości związków organicznych, na ogół o dużo mniejszym stopniu humifikacji, porośnięte roślinnością leśną lub trawiastą (odkrywki naturalne) odznaczają się znacznie wyższą koncentracją metali ciężkich, takich jak Mn, Zn, Cu, a często i Pb, niż gleby uprawne odznaczające się mniejszą zawartością związków organicznych w poziomach próchnicznych.

Należy podkreślić, że we wszystkich zbadanych glebach obserwuje się wyraźny wzrost stężenia metali ciężkich w porównaniu z wapieniami, z których powstały. Zawartości wszystkich metali ciężkich są parokrotnie podwyższone w poszczególnych poziomach rędzin w porównaniu z ich występowaniem w wapieniach (tab. 1). Dlatego należy uznać za słuszny pogląd Kobaty-Pendias [4, 5], że wzrost zawartości tych metali w rędzinach w porównaniu ze skałą macierzystą związany jest przede wszystkim z wylugowaniem węglanów i zwiększeniem się ilości minerałów krzemianowych i glinokrzemianowych. Dobitnym potwierdzeniem tego poglądu jest bardzo wysokie stężenie wszystkich metali ciężkich w zwierzelinie *terra fusca* (tab. 1, profil 7).

Nie można również wykluczyć wpływu różnego rodzaju zanieczyszczeń dostających się do gleby z atmosfery na zawartość niektórych metali ciężkich, a zwłaszcza ołowiu.

Szczególnie wysoką koncentrację ołowiu stwierdzono w glebach pobranych z odkrywek naturalnych położonych obok ruchliwych dróg publicznych (profile 8, 11, 13).

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski.

1. Stężenie rozpatrywanych metali ciężkich jest większe w poziomach wierzchnich rędzin w porównaniu z ich występowaniem w skałach macierzystych. Można przypuszczać, że zachodzi to przede wszystkim w wyniku procesów glebotwórczych, które powodują znacznie wylugowanie węglanów wapnia z gleby przy jednoczesnym wzroście ilości wszystkich pozostałych składników chemicznych.

2. Nie stwierdzono wyraźnej zależności między wiekiem skał wapiennych a stężeniem w ich metali ciężkich, chociaż wapienie permskie i dewońskie były znacznie bogatsze w ołów i mangan niż utwory trzeciorzędowe i utwory kredowe, natomiast te ostatnie zawierały znacznie więcej cynku i miedzi.

3. Również stężenie metali ciężkich w skale macierzystej nie wpłynęło w sposób wyraźny na ich zawartość w poziomach próchnicznych.

4. Można przypuszczać, że jednym z ważniejszych czynników wpływającym na stężenie metali ciężkich w poziomach próchnicznych rędzin jest kumulacja biologiczna.

LITERATURA

- [1] Czarnowska K.: Zawartość mikroelementów w glebach wytworzonych z opoki odwapnionej okolic Józefowa n. Wisłą. Roczn. glebozn., w tym zeszyt s. 149.
- [2] Dobrzański B., Turski R.: Rędziny Wyżyny Lubelskiej wytworzone ze skał węglanowych okresu kredowego. Roczn. Nauk rol. 148-D, 1972.
- [3] Dobrzański B., Gliński I.: Aktualny stan i dalsze kierunki badań nad zawartością mikroelementów w glebach Polski. Roczn. glebozn. 23, 1972, 2, 5—24.
- [4] Kabata-Pendias A.: Niektóre pierwiastki śladowe w rędzinach województwa kieleckiego. Roczn. glebozn. dod. do t. 15, 1965, 251—260.
- [5] Kabata-Pendias A.: Badania geochemiczno-mineralogiczne dwóch rędzin z woj. kieleckiego. Roczn. Nauk rol. 92-A-3, 1966, 349—374.
- [6] Kuźnicki F.: Właściwości i typologia gleb wytworzonych z kredowej opoki odwapnionej Roztocza w nawiązaniu do charakterystyki i genetycznego podziału rędzin. Roczn. glebozn. 15, 1965, 2.
- [7] Musierowicz A.: Niektóre mikroelementy w glebach (Mo, Cu, Zn, B, Mn, Ti). Roczn. glebozn., dod. do t. 9, 1960.
- [8] Roszyk E.: Zawartość wanadu, chromu, manganu, kobaltu, niklu i miedzi w niektórych glebach Dolnego Śląska wytworzony z glin pylastych i utworów pyłowych. Roczn. glebozn. 19, 1968, 2.
- [9] Staszewski T., Kociałkowski Z.: Badania nad zawartością Mn, Zn, Ci i B w czarnych ziemiach zastoiska szamotulskiego. Roczn. glebozn. 25, 1974, 101—114.
- [10] Strzemski M.: Rędziny węglanowe woj. kieleckiego. Roczn. Nauk rol. 81-D, 1958, 5—115.

А. САЛЕК, П. СКЛОДОВСКИ

СОДЕРЖАНИЕ Mn, Zn, Cu, Pb, Ni и Co В РЕНДЗИНАХ ПОЛЬШИ

Институт мелиорации и зеленых угодий, Фаленты Лаборатория почвоведения,
Институт геодезии, Варшавская политехника

Резюме

Исследования были проведены на 9 почвенных разрезах. Испытывались рендзины сформированные из: 1) третичных образований, 2) меловых образований, 3) юрских образований, 4) пермских образований и 5) девонских образований. Тяжелые металлы были обозначены в растворах полученных путем обработки почвенных проб хлорной кислотой. Определения проводились по методу атомной абсорбционной спектроскопии.

Во всех испытанных почвах обнаруживается отчетливое обогащение гумусовых горизонтов свинцом и магнием, по сравнению с материнской породой. Особенно много свинца и марганца содержат аккумуляционные горизонты рен-

дзин образованных из девонских известняков и, рендзин образованных из пермского конгломерата. Знаменательно, что в гумусовых горизонтах названных рендзин очень четко обнаруживается тоже накопление цинка, меди, кобальта и никеля, по сравнению с материнскими породами.

В общем в гумусовых горизонтах большинства исследованных почв констатируются значительно большие количества меди, кобальта и никеля, чем в материнских породах. Однако в аккумуляционных горизонтах рендзин сформированных из меловых образований не отмечается обогащения цинком.

Материнские породы исследованных почв преимущественно содержат наименьшее из всех генетических горизонтов количество тяжелых металлов. Трудно установить четкую зависимость между содержанием тяжелых металлов в материнской породе и ее геологическим происхождением, хотя девонские и пермские известняки значительно богаче свинцом и марганцем от третичных образований и от меловых образований, при чем последние содержат заметно больше цинка и меди, чем пермские и девонские известняки.

Есть основание предполагать, что одним из самых важных факторов влияющих на концентрацию тяжелых металлов в гумусовых горизонтах рендзин является биологическая аккумуляция.

A. SAPEK, P. SKŁODOWSKI

Mn, Zn, Cu, Pb, Ni AND Co CONTENT IN RENDZINA SOILS IN POLAND
Institute for Land Reclamation and Grassland Farming at Falenty Pedological
Laboratory, Institute of Applied Geodesy Technical University of Warsaw

Summary

The respective investigations were carried out on 9 soil profiles. The soils investigated comprised rendzinas developed from Tertiary, cretaceous, Jurassic, Permian and Devonian formations. All heavy metals were determined in solutions obtained by treating soil samples with perchloric acid. The determinations were carried out by the atomic absorption spectrometry method.

In all soils investigated a very distinct lead and manganese accumulation in humus horizons as compared with parental rock has been found. Particularly high lead and manganese amounts were contained in accumulation horizons of rendzinas developed from Devonian limestones and in those developed from Permian conglomerate. As a characteristic phenomenon a very distinct zinc, copper, cobalt and nickel accumulation in humus horizons as compared with parental rock deserves mentioning.

On the whole, in the humus horizon of soils investigated much higher copper, cobalt and nickel amounts were contained than in parental rock, while in the accumulation horizon of rendzinas developed from cretaceous formations no enrichment in zinc was observed.

Parental rocks of the soils investigated contained usually the lowest amounts of heavy metals in all genetic horizons. It was difficult to find any distinct relationship between the content of heavy metals in parental rocks and their geological origin, although Devonian and Permian Limestones are much richer in lead and manganese than Tertiary and cretaceous formations, the latter containing much more zinc and copper than Permian and Devonian limestones.

It is to presume that one of the most important factors affecting the content of heavy metals in humus horizons of rendzinas would be the biological cumulation.