

KRZYSTYNA CZARNOWSKA, KRZYSTYNA KONECKA-BETLEY

## ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W GLEBACH I ZWIETRZELINACH RELIKTOWYCH WYTWORZONYCH ZE SKAŁ WĘGLANOWYCH

Instytut Gleboznawstwa i Chemii Rolnej Akademii Rolniczej w Warszawie

### WSTĘP

Warunki powstawania, właściwości fizykochemiczne i mikromorfologiczne zwietrzelin typu *terra rossa* i *terra fusca* są obecnie w świecie szeroko dyskutowane [1, 2, 8—12, 14, 17]. Jak dotąd jednak brak jest szerszych badań nad zawartością metali ciężkich w zwietrzelinach reliktowych, co skłoniło autorki do podjęcia tego tematu. Badań dotyczących metali ciężkich w rędzinach ściśle związanych genetycznie ze zwietrzelinami nie jest również zbyt wiele [3, 5—7, 15]. Wydaje się jednak, że ostatnie prace powinny być pracami wyjściowymi dla interpretacji wyników oznaczeń metali ciężkich w zwietrzelinach typu *terra rossa* i *terra fusca*.

### ZAKRES I METODY BADAŃ

Badaniami objęto zwietrzeliny występujące na powierzchni i pod pokrywą materiału allochtonicznego, jak również gleby wytworzone z materiału przeważnie czwartorzędowego, łącznie ze zwietrzeliną z obszaru Gór Świętokrzyskich i ich obrzeżenia. Dla porównania włączono do badań wyniki oznaczeń Mn, Zn i Cu w trzech profilach gleb czerwonych z Jugosławii. Są to gleby współczesne, wytworzyły się jednak ze zwietrzeliny *terra rossa* powstałej w śródziemnomorskich warunkach klimatycznych.

Ogólną zawartość metali ciężkich oznaczono w wyciągach stężonych kwasów ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) po uprzednim spaleniu substancji organicznej według metody Pejwe i Rinkisa. W roztworze tym oznaczono Zn, Cu, Pb i Cr metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej, zaś Fe i Mn — kolorymetrycznie.

### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Gleby zalegające nad zwietrzelinami ze względu na domieszkę materiału obcego różnią się właściwościami fizyczno-chemicznymi od zwie-

niektóre własności fizyczne i chemiczne gleb i zwierzelin  
Some physical and chemical properties of soils and weathered materials

miejsce i nr profilu Locality and profile No.	Głębokość Depth cm	Procent cząstek o średnicy - mm Percent of fraction in dia				pH		CaCO <sub>3</sub>	Próchnica Humus	Analiza rentgenograficzna X-ray diffraction analysis
		1-0,1	0,1-0,02	< 0,02	< 0,002	H <sub>2</sub> O	KCl	%		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Gleba i zwierzelina wapieni trzeciorzędowych - Soil and weathered materials of Tertiary limestones										
Jabłonica 4 Terra fusca	5-15	39,23	33,70	27,07	5,17	7,5	6,9	5,69	2,03	minerały ilaste nie występują no clayey minerals
	30-40	68,49	9,04	22,47	9,37	7,4	6,8	0,00	0,28	minerały ilaste nie występują no clayey minerals
	50-60	58,78	9,82	31,40	14,35	7,5	6,6	0,08	0,36	struktury mieszane /illit, kaolin- nit, montmorylonit/ mixed structures /illite, kaoli- nite, montmorillonite/
Gleba i zwierzelina wapieni jurajskich - Soil and weathered materials of Jurassic limestones										
Izba 19 Terra fusca	100-110	33,04	13,75	48,21	24,38	7,1	6,1	0,00	0,17	illit, kaolinit, chloryt, montmo- rylonit illite, kaolinite, chlorite, montmorillonite
	3-10	67,77	8,23	23,95	12,70	7,3	6,9	0,61	7,93	minimalne ilości illitu minimal amounts of illite
Leśna Góra Terra fusca	10-30	64,42	13,35	22,23	9,13	7,4	6,8	0,14	3,47	minimalne ilości illitu minimal amounts of illite
	25-50	81,42	8,60	9,93	3,30	7,6	6,7	0,00	0,57	drobne ilości montmorylonitu little amounts of montmorillonite
	60-85	72,76	22,03	4,21	2,65	7,5	6,9	0,00	0,22	
	125-140	63,05	17,90	19,05	11,87	7,5	6,8	0,13	0,48	
	150-165	36,76	18,41	44,83	25,29	7,6	6,7	4,64	0,74	szkielety mieszane: illit, montmo- rylonit mixed skeletons: illite, montmo- rillonite
Łokarnia 7	45-55	41,83	21,92	36,20	15,55	7,5	6,9	0,17	0,29	

cd. tabeli 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Zwierzeliny wapieni dewońskich					Weathered materials of Devonian limestones					
Kadzielnia 21 Terra rossa	lej krasowy karst funnel	20,35	24,35	54,80	32,95	7,4	6,7	0,55	0,28	kaolinit, getyt, podrzędnie illit kaolinite, goethite, less illite
Górno 9 Terra rossa	60-75	9,10	14,10	76,80	30,25	n.o	n.o	n.o	n.o	
Górno 9a Terra rossa	wypełnienie krasowe karst fill	16,28	20,85	68,85	33,95	7,5	6,7	0,00	0,07	kaolinit, illit, znaczne ilości getytu kaolinite, illite, considerable amounts of goethite
Górno 9b Terra rossa	lej krasowy karst funnel	31,48	10,20	57,72	27,45	7,5	6,4	0,00	0,16	illit, kaolinit illite, kaolinite
Bolechowice 10 Terra rossa	100-110	22,48	11,58	65,94	30,50	-	-	-	-	kaolinit, getyt, montmorylonit kaolinite, goethite, montmorillonite

trzelin. Glebę profilu 4 — Jabłonica zaliczono do rędziny inicjalnej, zalegającej na starej glebie brunatnej z domieszką *terra fusca*. Skład mechaniczny wierzchnich warstw wykazuje glinę lekką z domieszką szkieletu wapiennego. Rędzinę inicjalną wtórną na piasku, podścieloną zwietrzeliną *terra fusca*, reprezentuje profil 14 — Leśna Góra. Rędziny wytworzone z wapieni triasowych reprezentuje profil 16 — Wierzbie [18].

Analiza składu mechanicznego zwietrzelin dewońskich wskazuje na materiał ciężki o składzie ilów z dużą ilością ilu koloidalnego (18,12—33,95%). Zwietrzelina wapieni trzeciorzędowych i jurajskich wykazuje skład mechaniczny glin lekkich i średnich (frakcji koloidalnej od 14,35 do 25,23%). W glebach i zwietrzelinach obszaru Gór Świętokrzyskich  $pH_{H_2O}$  wynosi 7,0—7,6 i odpowiednio w ln KCl 6,1—6,9. Ilość  $CaCO_3$  waha się od 0,0 do 5,69% (tab. 1).

Zawartość metali ciężkich w badanych rędzinach zalegających nad zwietrzelinami różni się ilościowo od zwietrzelin (tab. 2). Gleby są na ogół uboższe w żelazo, miedź i cynk. Wyraźną akumulacją manganu obserwuje się w poziomach próchnicznych badanych rędzin. Podobne zależności w rozmieszczeniu tego pierwiastka w rędzinach uzyskali inni autorzy [3, 4, 6, 7, 13].

Zawartość miedzi w rędzinach inicjalnych waha się od 2,8 do 21,0 ppm. Szczególnie ubogie w miedź są warstwy podścielające o składzie mechanicznym piasków (profil 14). Ołów w poziomach wierzchnich występuje w większych ilościach niż w poziomach podścielających. Chrom jest na ogół równomiernie rozmieszczony w całym profilu rędzin i jego zawartość jest zbliżona do ilości tego pierwiastka w rędzinach trzeciorzędowych badanych przez Glińskięgo [5].

Zawartość metali ciężkich w badanych zwietrzelinach jest zróżnicowana. *Terra fusca* wytworzona z wapieni trzeciorzędowych, jurajskich i dewońskich jest na ogół uboższa w żelazo, mangan i cynk w porównaniu ze zwietrzeliną *terra rossa*, co prawdopodobnie wiąże się ze składem mechanicznym, składem mineralnym oraz wiekiem zwietrzeliny.

Należy również podkreślić, że niektóre wapienie obszaru Gór Świętokrzyskich mogą być kruszczośne.

Spośród zwietrzelin dewońskich szczególne wzbogacenie w metale ciężkie stwierdzono w materiale z leja krasowego (Górno 9a) i szczelinie krasowej (Kadzielnia 21). W zwietrzelinie z Górna występuje ponad 10-krotne nagromadzenie manganu i kilkakrotne wzbogacenie w cynk, ołów, miedź i żelazo. Duże nagromadzenie manganu powstało prawdopodobnie w wyniku procesu utleniania tego pierwiastka i osadzania się w postaci kongrecji piroluzytu, spotykanych w lejach krasowych.

Pewne nagromadzenie cynku i ołowiu w zwietrzelinach głównie typu *terra rossa* należy wiązać z występowaniem wodorotlenków żelaza i manganu oraz minerałów ilastych. Pozostałe badane zwietrzeliny *terra rossa* zawierają również więcej żelaza, manganu, cynku i ołowiu w porównaniu ze zwietrzeliną *terra fusca*.

Tabela 2

Zawartość metali ciężkich

Content of heavy metals

Miejsce i nr profilu Locality and profile No.	Głębokość Depth cm	Fe %	Mn	Zn	Cu	Pb	Cr
			ppm				
Gleba i zwietrzelina wapieni trzeciorzędowych Soil and weathered material of Tertiary limestones							
Jabłonica 4 Terra fusca	5-15 30-40 50-60	1,50 1,45 2,53	280 140 580	21,0 18,0 88,0	12,0 16,5 17,8	22,0 10,0 16,0	40 40 58
Gleba i zwietrzeliny wapieni jurajskich Soil and weathered materials of Jurassic limestones							
Leśna Góra 14 Gleba - soil	3-10 10-30 35-50 60-85 125-140	1,43 1,49 1,42 0,55 1,86	612 512 120 88 324	59,0 80,5 29,0 13,2 48,6	7,0 4,0 2,8 3,2 7,7	52 40 18 17 34	40 50 42 42 70
Terra fusca	150-165	3,85	668	112,2	21,0	58	116
Leśna Góra Terra fusca	300-320 340-360	2,22 1,46	708 352	139,6 225,8	18,6 42,5	45 48	86 86
Ilża 19 - terra fusca	100-110	2,42	620	122,0	26,0	18	74
Tokarnia 7 Terra fusca	45-55	2,30	920	150,0	21,0	76	65
Gleba i zwietrzeliny wapieni triasowych Soil and weathered materials of Triassic limestones							
Wierzbie 16 Gleba - soil	2-10 10-20 20-30 40-50	2,01 1,65 1,93 2,73	800 505 732 520	151,0 201,6 141,0 100,0	15,9 11,0 8,3 15,7	52 n.o. n.o. 23	50 n.o. n.o. 60
Terra fusca	85-95	2,93	1144	240,5	34,4	46	66
Zwietrzeliny wapieni dewońskich Weathered materials of Devonian limestones							
Kadzielnia 21 Terra rossa	szczelina krasowa karst crack	7,46	1220	1514,0	98,4	317	96
Górno 9 - terra rossa	60-75	4,43	2680	246,0	57,6	98	150
Górno 9a - terra rossa	wypełnienie krasowe karst fill	8,06	14920	842,0	169,0	420	56
Górno 9b - terra fusca	lej krasowy karst funnel	1,76	800	58,0	15,0	38	38
Bolechowice 10 Terra rossa	100-110	4,17	1520	175,0	61,2	194	78

*Terra rossa* z Jugosławii zawiera od 1575 do 3750 ppm manganu (tab. 3). Mangan w badanych glebach jest na ogół równomiernie rozmieszczony w całym profilu. Mniej manganu stwierdzono w profilu 101, zaś zbliżone ilości tego pierwiastka zawierają profile 102 i 103. W profilu 102 występują duże konkretce manganowe.

Zawartość Mn, Zn, Cu w glebach - terra rossa /Jugosławia/  
Content of Mn, Zn, Cu in soils - terra rossa /Yugoslavia/

Miejscze i nr profilu Locality and profile No.	Głębokość Depth cm	Mn	Zn	Cu
		ppm		
Terra rossa na wapieniu kredowym - Terra rossa developed from cretaceous limestone				
Začun nr 101 nad Adriatykiem	10-20	1750	103	46,0
	50-60	1575	103	40,0
	90-100	1580	89	60,0
Terra rossa z wapieni triasowych - Terra rossa developed from Triassic limestones				
Teran Jahoriny /1600 m n.p.m./ k/Sarajewa - nr 102	0-15	3750	155	40,0
	30-40	3000	105	38,0
	90-100	3580	103	40,0
Teran - 24 km od Mostaru - nr 103	5-20	3600	71	56,0
	30-35	3600	85	48,0
	60-70	3644	85	56,0

Większa zawartość manganu w glebach z terenu Jugosławii związana jest prawdopodobnie z zasobnością skał macierzystych w mangan i warunkami powstawania gleb. Savić badając gleby górskie regionu Treskovicze stwierdziła również znaczne ilości manganu (1294—2256 ppm) [16]. Gleby *terra rossa* są także zasobniejsze w cynk (71—155 ppm) i miedź (40—88 ppm).

#### PODSUMOWANIE

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że zwietrzliny *terra rossa* są bogatsze w metale ciężkie w porównaniu ze zwietrzelinami *terra fusca*. Nie można jednak na podstawie posiadanych wyników dać jednoznacznej odpowiedzi, który z metali ciężkich jest pierwiastkiem diagnostycznym dla rozdzielenia badanych dwóch typów zwietrzelin. Wydaje się jednak, że takim metalem może być mangan, dlatego też rozpoczęte badania należy kontynuować.

#### LITERATURA

- [1] Ćirić M.: One type of litogenous soil in east Serbia. The Inst. of Soil Sci., Faculty of Agriculture, Zemun, Belgrad 1953.
- [2] Ćirić M., Aleksandrovic D.: An observation on the genesis of *terra rossa*. Belgrad 1959.
- [3] Czarnowska K.: Zawartość mikroelementów w glebach wytworzonych z opoki odwapnionej okolic Józefowa n. Wisłą. Roczn. glebozn. w tym zeszycie, str. 149.
- [4] Dobrzański B., Turski R., Borowiec J., Gliński J., Domżał H.:

- Zróznicowanie pokrywy lessowej Roztocza na przykładzie gleb okolic Parnasówki. Ann. UMCS Sec. E. 23, 1968, 3, 25—44.
- [5] Gliński J.: Wpływ niektórych czynników glebotwórczych na zawartość i rozmieszczenie mikroskładników w profilach glebowych. Cz. II. Rozmieszczenie składników w glebie w zależności od jej użytkowania. Ann. UMCS Sec. E, 22, 1967, 4, 37—68.
- [6] Kabata-Pendias A.: Niektóre pierwiastki śladowe w rędzinach woj. kieleckiego. Roczn. glebozn., dod. do t. 15, 1965, 251—260.
- [7] Kabata-Pendias A.: Badania geochemiczno-mineralogiczne dwóch rędzin woj. kieleckiego. Roczn. Nauk rol. 98-A-3, 1966, 339—347.
- [8] Konecka-Betley K.: Gleby reliktowe wytworzone ze skał węglanowych na obszarze Gór Świętokrzyskich i ich obrzeżenia. Roczn. glebozn. w tym zeszycie, str. 49.
- [9] Konecka-Betley K., Mazurek A.: Badania mikromorfologiczne zwierzelin reliktowych wytworzonych z wapieni obszaru Gór Świętokrzyskich i ich osłony. Roczn. glebozn., w tym zeszycie, str. 101.
- [10] Leszczyńska E.: Gleby typu czerwonoziemnego i rędziny jurajskie. Roczn. Nauk rol. Ser. D, 120, 1966.
- [11] Mückenhausen E.: The fossil soils (paleosoils) of central Europe. Ann. de Edafologia y Agrobiologia 32, 1973, 1—2.
- [12] Musierowicz A.: Gleby i regiony przyrodnicze Serbii, Chorwacji, Słowenii oraz Bośni-Hercegowiny. PWRiL, Warszawa 1962.
- [13] Musierowicz A., Czarnowska K.: Mangan w ważniejszych gleban woj. łódzkiego. Roczn. Nauk rol. 84-A-4, 1962, 563—592.
- [14] Pedro G.: Les sols développés sur roches calcaires. Nature, originalité et cadre général de leur évolution à la surface du globe. Sci. du sol 1, 1972.
- [15] Sapek A., Skłodowski P.: Zawartość Mn, Zn, Cu, Pb, Ni i Co w rędzinach Polski. Komunikat na Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego, Warszawa—Kielce—Kraków 1974, s. 49.
- [16] Savič B.: Sadržaj mikroelementa i nekih rijetkih metala u zemljištu planskog produkcija Treskavive. Radova poljoprivrednog Fakulteta 13, 15, 227—231, Sarajewo 1964.
- [17] Smolikova H.: Stratigraphical significance of terrae calcis soils. INQUA, Abstract of Paper, Łódź 1961, 34—35.
- [18] Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego. Przewodnik, Warszawa—Kielce—Kraków 1974, s. 56.

К. ЧАРНОВСКА, К. КОНЕЦКА-БЕТЛЕЙ

#### СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ И РЕЛИКТОВЫХ ВЫВЕТРЕЛОСТЯХ ОБРАЗОВАННЫХ ИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Институт почвоведения и агрохимии, Сельскохозяйственная академия в Варшаве

#### Резюме

Исследовались выветрелости различных известняков выступающих на территории Свентокшиских Гор, а также почвы залегающие над выветрелостями. В этом материале определяли содержание тяжелых металлов: Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, и Cr. Почвы находящиеся над выветрелостями, вследствие примеси инородного материала различаются от выветрелостей по физическим свойствам. Выветрелости *terra rossa* сильнее обогащены тяжелыми металлами, чем вывет-

релости *terra fusca*. Особенно высокую концентрацию железа, марганца, цинка, меди и свинца установлено в карстовых заполнениях воронках с выветрелостями *terra rossa* из девонского известняка.

K. CZARNOWSKA, K. KONECKA-BETLEY

CONTENT OF HEAVY METALS IN SOILS AND IN RELIC WEATHERING MATERIALS, DEVELOPED FROM CARBONATE ROCKS

Department of Soil Science and Agricultural Chemistry, Agriculture University of Warsaw

Summary

Investigations comprised weathering materials from various limestones occurring on the area of the Świętokrzyskie mountains as well as soils occurring under weathering materials. In this material the total content of heavy metals: Fe, Mn, Zn, Cu, Pb and Cr, was determined. The soils underlying the weathering materials differ with regard to physico-chemical properties from weathering materials due to an admixture of a foreign material. Weathering materials of the *terra rossa* type are richer in heavy metals than those of the *terra fusca* type. A particularly high iron, manganese, zinc, copper and lead concentration was found in a karst fill in the weathering materials of *terra rossa* from the Devonian limestone.

Dr Krystyna Czarnowska  
Instytut Gleboznawstwa i Chemii Rolnej AR  
Warszawa, ul. Rakowiecka 26