

PIERWIASTKI ŚLADOWE W GLEBACH PARKU NARODOWEGO GÓR STOŁOWYCH

TRACE ELEMENTS IN SOILS IN THE STOŁOWE MOUNTAINS NATIONAL PARK

ANNA KARCZEWSKA, CEZARY KABAŁA

*Instytut Gleboznawstwa i Ochrony Środowiska Rolniczego
Akademia Rolnicza we Wrocławiu, ul. Grunwaldzka 53, 50-357 Wrocław*

Streszczenie: W tym rozdziale przedstawiono zawartości 7 pierwiastków śladowych: Pb, Cu, Zn, Mn, Cd, Cr i Ni oraz ich profilowe rozmieszczenie w 39 profilach gleb w odniesieniu do zróżnicowania typologicznego i litologicznego (różnych skał macierzystych). Analizowano 3 główne grupy gleb tworzące pokrywę glebową PNGS: gleby biellicowe wytworzone z piaskowców, gleby brunatne właściwe i kwaśne wytworzone z mułowców oraz gleby brunatne kwaśne wytworzone z granitu monzonitowego, a ponadto także gleby organiczne. Zawartości pierwiastków śladowych w glebach PNGS są silnie zróżnicowane i zależą przede wszystkim od rodzaju skały macierzystej. Jedyne dla Pb, oraz w mniejszym stopniu także Cd, stwierdzono, że o ich zawartościach w poziomach ściółek decydują inne czynniki, głównie topograficzne, co wskazuje na znaczenie depozycji zanieczyszczeń z atmosfery we wzbogaceniu gleb w te pierwiastki. Zawartości większości pierwiastków w poziomach skał macierzystych układają się w szeregu: piaskowce < mułowce < granit monzonitowy. Najuboższe we wszystkie pierwiastki są gleby biellicowe wytworzone z piaskowców, a ich profilowy rozkład odzwierciedla proces biellicowania.: z maksimum zawartości w poziomach ściółek, silnym zubożeniem poziomów eluwalnych Ees i wzbogaceniem poziomów iluwalnych B. W glebach wytworzonych z mułowców i granitu monzonitowego obserwuje się akumulację Pb i Cu w poziomach próchnicy nadkładowej, natomiast pozostałe pierwiastki występują w wyższych koncentracjach w poziomach mineralnych Bbr lub C. Analiza statystyczna potwierdziła istnienie korelacji między zawartościami w glebach Cu i Pb oraz między Zn, Cr i Ni, a także Mn. W glebach torfowych PNGS stwierdzono najwyższe zawartości pierwiastków śladowych w poziomach powierzchniowych oraz bardzo niskie - w środkowych częściach profili.

Abstract: In this chapter, presented are the concentrations and profile distributions of 7 trace elements: Pb, Cu, Zn, Mn, Cd, Cr, and Ni in 39 soil profiles as referred to typological and lithological (parent rocks) diversity. Analysed were 3 major soil groups which predominantly build a soil cover of PNGS, ie. Podzols developed of sandstones, Cambisols developed of siltstones, and Cambisols developed of monzonitic granite, as well as additionally organic soils. The concentrations of trace elements in PNGS soils differ broadly

and depend mainly on the kind of parent rock. Ot was only Pb, and to a lesser extent also Cd, with their concentrations in litter horizons determined evidently by other factors, first of all topographic ones, which indicates clearly the importance of air-borne depositions in soil enrichment in those two elements. The concentrations of all trace elements in parent rocks follow the same order: sandstone < siltstone < granite. The poorest in all elements are Podzols developed of sandstone, and the distributions of all elements examined in their profiles reflects well a podzolization process, with maximum concentrations in organic horizons (O), strong depletion in eluvial Ees and enrichment in illuvial B horizons. In the soils developed of siltstones and granite, Pb and Cd tend to accumulate strongly in the surface organic horizons, whereas other elements are present in much higher concentrations in deeper mineral horizons Bbr and C. Correlations between Cu and Pb concentrations in soils were confirmed statistically, and other strong correlations were found between Zn, Cr, Ni, and also Mn concentrations in soils. In the organic soils, the highest trace elements concentrations occur in the surface layers whereas in the central parts of peat profiles their concentrations are very low.

WSTĘP

Pierwiastki śladowe, mimo że występują w glebach w niewielkich ilościach, zazwyczaj znacznie poniżej 0,1 %, są jednak bardzo ważnymi składnikami współdecydującymi o troficznych bądź toksycznych właściwościach siedlisk. Niektóre pełnią funkcje mikroelementów niezbędnych dla roślin, np. Cu, Zn oraz Mn, a ich niedobory mogą być u roślin przyczyną zaburzeń fizjologicznych. Inne, w tym m.in. takie metale ciężkie jak Pb, Cd, Ni i Cr nie pełnią w organizmach roślin istotnych funkcji fizjologicznych. Nadmiary wszystkich pierwiastków śladowych mogą być toksyczne zarówno dla roślin jak i innych organizmów żywych.

Pierwiastki śladowe w glebach pochodzą zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych (Adriano 1986, Alloway 1995, Kabata-Pendias i Pendias 1999). Najważniejsze naturalne źródło tych pierwiastków w glebie, jakim jest skała macierzysta, dostarcza zróżnicowanych ich ilości, zależnie od rodzaju skały, jej składu mineralogicznego i pochodzenia. Skały magmowe zasadowe są bogatsze w większość metali ciężkich od skał kwaśnych, a szczególnie wysokie zawartości Cr i Ni występują w skałach magmowych ultrazasadowych oraz w serpentynitach (Alloway 1995, Kabata-Pendias i Pendias 1999, Roberts i Proctors 1992). Nieliczne natomiast metale, w tym m.in. Pb, obecne są w skałach kwaśnych (m.in. w granitach) w ilości wyższej niż w skałach zasadowych. Skały osadowe drobnziarniste (np. iłowce, łupki ilaste, a także mułowce) są bogatsze w pierwiastki śladowe niż skały grubookruchowe (np. piaskowce). Tak więc i gleby cięższe, zwięźlejsze, w sposób naturalny zawierają zwykle większe koncentracje tych pierwiastków niż gleby lekkie (Czarnowska, Gworek 1995, Czarnowska 1996, Dudka 1992, Kabata-Pendias i Pendias 1999). Powierzchniowe poziomy gleb, bogate w substancję organiczną, wykazują też zazwyczaj wyższe zawartości pierwiastków śladowych niż poziomy głębsze, co po części wynika z procesów naturalnej bioakumulacji (Alloway 1995, Ross 1994, Kabata-Pendias 1999), ale może być też związane z suchą i mokrą depozycją zanieczyszczeń z powietrza.

Wskutek intensywnego oddziaływania emisji przemysłowych, motoryzacyjnych i innych środowisko przyrodnicze zostało silnie wzbogacone w niektóre pierwiastki przemieszczane niekiedy na znaczne nawet odległości wraz z zanieczyszczonymi masami powietrza. W rezultacie zawartości wielu pierwiastków w glebach, a także w wodach powierzchniowych, mogą osiągać wartości fito- i ekotoksyczne. Mimo, że zasadniczo słabo ruchliwe w środowisku glebowym, pierwiastki śladowe metaliczne mogą w warunkach zakwaszenia gleby wykazywać znaczną mobilność i przechodzić do roztworu glebowego, stanowiąc źródło zagrożenia dla wód podziemnych, roślin oraz wyższych poziomów troficznych. W zasadzie problem nadmiernych zawartości pierwiastków śladowych w glebach ma w Polsce charakter lokalny, występuje zwłaszcza na obszarach silnie uprzemysłowionych, w sąsiedztwie ruchliwych traktów komunikacyjnych oraz w zasięgu miast (Kabata-Pendias i Pendias 1999, Szerszeń i in. 1995). Jednak także na obszarach odległych od aglomeracji miejskich i przemysłowych mamy niekiedy również do czynienia ze znaczną kumulacją w glebach metali ciężkich. Taka sytuacja występuje m.in. w rejonach górskich, które narażone są na znaczne depozycje zanieczyszczeń z atmosfery (Niemyska-Lukaszuk 1993, Skiba i in. 1994, 1995, Schwarz i in. 1999, Kocowicz 2000, Kabała, Szerszeń 2002).

Pierwotny rozkład profilowy pierwiastków śladowych w glebach ulega modyfikacji w wyniku zachodzących procesów glebowych (Dobrzański i in. 1970, Szczubińska 1978, Laskowski i in. 1983, Maciaszek 1986, McBride 1994, Alloway 1995). Wskutek reakcji chemicznych i biochemicznych zmieniają się formy, w jakich pierwiastki występują w glebie, a formy ruchliwe mogą być przemieszczane i albo wypłukiwane, albo unieruchomiane w głębszych poziomach genetycznych (Bloomfield 1981, Bergkvist 1986, Derome i Lindroos 1998, Johnson i Petras 1998, Blaser i in. 2000).

Przedmiotem niniejszych badań była ocena zawartości wybranych metali ciężkich w glebach PNGS, dokonana głównie pod kątem opisu stanu zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego tymi pierwiastkami, z uwzględnieniem aspektów ich profilowego rozmieszczenia w glebach oraz ruchliwości w środowisku glebowym. Z wcześniejszych opracowań znane są jedynie fragmentaryczne dane na temat zawartości metali ciężkich w glebach Parku (Kabata-Pendias 1965, Azzawi 1991, Kabała i in. 1996, 1998, Karczewska i in. 1998, Szopka 2000). W ramach niniejszej pracy analizowano występowanie siedmiu pierwiastków z grupy metali ciężkich: Pb, Cu, Zn, Mn, Cd, Cr i Ni w profilach gleb wytworzonych z różnych skał macierzystych i reprezentujących najważniejsze jednostki systematyczne na obszarze całego PNGS. Wobec faktu, że Góry Stołowe są usytuowane z dala od większych przemysłowych źródeł emisji zanieczyszczeń, można oczekiwać zawartości metali ciężkich w glebach na poziomie nieznacznie tylko podwyższonym w stosunku do zawartości naturalnych.

Uwadze poświęcono także profilowe rozmieszczenie metali ciężkich w glebach organicznych na przykładzie Torfowiska Batorowskiego. Torf, wykazujący silne zdolności sorpcyjne wobec metali, zwłaszcza Pb i Cu, kumuluje te pierwiastki intensywnie, stając się rodzajem „archiwum przyrodniczego”, w którym zapisane są nie tylko informacje o zmianach klimatu, warunków wodnych i szaty roślinnej, ale również

o zanieczyszczeniu środowiska (Strzyszcz, Chróst 1995, Martinezcortizas i in. 1997, Matuła i in. 1997, West i in. 1997).

METODYKA BADAŃ

Całkowite zawartości siedmiu metali ciężkich: Pb, Zn, Cu, Cd, Mn, Ni i Cr oznaczono w 37 profilach gleb, reprezentujących najważniejsze jednostki systematyczne gleb oraz główne skały macierzyste występujące na obszarze Parku Narodowego Gór Stołowych. W tab. 1 zestawiono numery tych profili glebowych, z uwzględnieniem zróżnicowania litologicznego i typologicznego. Próbkę gleb pobierane były ze wszystkich wyodrębnionych poziomów genetycznych, w tym także z poziomów ściółek leśnych. Po wysuszeniu próbek mineralizowano je w stężonym kwasie nadchlorowym (65% HClO₄), a zawartości metali ciężkich w uzyskanych roztworach oznaczano metodą płomieniową atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej AAS.

Tab. 1. Wykaz profili gleb, w których oznaczano zawartości pierwiastków śladowych.
The list of soil profiles in which the concentrations of trace element were examined.

Gru pa	Typ gleby Soil type	Skały macierzyste Parent rocks	N	Numery profili Profile numbers
GŁÓWNE TYPY GLEB PNGS				
I	Bielicowe	piaskowce ciosowe turonu górnego	8	25, 48, 58, 59, 62, 83, 101
		piaskowce ciosowe turonu środkowego		78
II	Brunatne właściwe typowe i wyługowane	mułowce kredowe	11	19, 41, 42
	Brunatne kwaśne typowe i opadowo-glejowe			11, 20, 29, 36, 44, 55, 69, 70, 88, 100, 102
III	Brunatne kwaśne typowe	granity monzonitowe karbońskie	7	3, 5, 6, 7, 14, 17, 18
INNE				
IV	Brunatne kwaśne	piaskowce permskie	1	89
	Deluwialne	osady deluwialne	2	28, 34
	Mady rzeczne	osady aluwialne	1	72
	Opadowo-glejowe	osady deluwialne	3	39, 49, 67
	Słabo wykształcone bezwęglanowe	różne	2	66, 93
V	Torfowe	torf	2	23, 27
ŁĄCZNIE			37	

N - liczba profili / the number of profiles

Dla głównych typów gleb tworzących pokrywę PNGS, tj. gleb bielcowych, brunatnych właściwych i brunatnych kwaśnych, wytworzonych z najważniejszych skał macierzystych: piaskowców ciosowych, margli i mułowców kredowych oraz granitów monzonitowych, obliczono średnie zawartości poszczególnych metali w charakterystycznych poziomach genetycznych budujących profile tych gleb. Uzyskano w ten sposób „wzorcowe” układy profilowego rozmieszczenia metali w glebach, a także typowe koncentracje tych pierwiastków w poszczególnych poziomach. Szczegółowej dyskusji poddano zwłaszcza wyniki dotyczące zawartości metali ciężkich w powierzchniowych poziomach organicznych oraz w poziomach skały macierzystej C.

Wyniki uzyskane w ramach prac nad kartografią gleb PNGS uzupełniono o dane dotyczące zawartości metali ciężkich w dwóch profilach (I i II) Wielkiego Torfowiska Batorowskiego, pochodzące z badań wykonanych w roku 1998. Próbkę torfu pobierano przy pomocy świdra puszkowego, ze wzrastających głębokości (w warstwach powierzchniowych co 10 cm, a głębiej co 20 cm) aż do mineralnego podłoża bądź do głębokości odpowiadającej możliwościom technicznym (tj. 360 cm). W przypadku jednego z profili (II), zlokalizowanego w centralnej części torfowiska, głębokość ta była zbyt mała aby osiągnąć poziom spągu złoża torfowego i skały podścielającej.

ZESTAWIENIE WYNIKÓW

Wyniki badań nad całkowitymi zawartościami metali zestawiono w zbiorczej tab. (tab. 2), w której dla poszczególnych grup gleb I-IV (wg opisu z tab. 1), podano wartości minimalne, maksymalne oraz średnie geometryczne dla wyodrębnionych poziomów genetycznych. Poziomy mieszane oraz wydzielone podpoziomy zostały w tym zestawieniu włączone do poziomów głównych, zgodnie z ich dominującymi cechami morfologicznymi oraz oznaczonymi właściwościami.

Zbiorcze informacje o zawartościach metali śladowych w glebach organicznych Parku Narodowego Gór Stołowych, przedstawiono w tab. 3 sporządzonej na podstawie wyników badań 2 profili opisanych w ramach prac kartograficznych (profile 23 i 27) oraz 2 profili torfu Wielkiego Torfowiska Batorowskiego. Wszystkie 4 profile reprezentowały torfowiska o charakterze przejściowym. Na potrzeby oceny zawartości pierwiastków śladowych wydzielono w nich charakterystyczne poziomy: powierzchniowy Otp1 (0-10 cm), podpowierzchniowy Otp2 (10-30 cm), poziom Otp(x) reprezentujący środkową część profilu oraz poziom skały podścielającej D. W tab. 3 podano średnie geometryczne zawartości pierwiastków śladowych oraz zakresy oznaczonych zawartości dla tak wyznaczonych poziomów. W dalszej części tego rozdziału przedstawione zostaną także szczegółowe wyniki ilustrujące profilową zmienność zawartości niektórych metali w torfie Wielkiego Torfowiska Batorowskiego.

Tab. 2. Zawartości całkowite metali ciężkich, mg/kg, w glebach mineralnych PNGS: podano zawartości minimalne i maksymalne oraz obliczone średnie geometryczne dla próbek reprezentujących wydzielone poziomy genetyczne najważniejszych typów gleb.

Total concentrations of heavy metals, mg/kg, in mineral soils within the PNGS. Given are the minimum and maximum values as well as calculated geometric means for the samples representing the main genetic horizons of major soil types.

Grupa	Poziom	N*	Pb	Cu	Zn	Mn	Cd	Cr	Ni	
I	O	10	<u>92-251</u>	<u>4,5-40</u>	<u>41-103</u>	<u>16-99</u>	<u>0,25-0,67</u>	<u>8,8-28</u>	<u>8,5-26</u>	
			153	19,4	72	41,0	0,37	18,0	16,9	
	A	6	<u>14,3-66</u>	<u>0,5-6,5</u>	<u>3,8-19,5</u>	<u>7,3-22</u>	<u>0,19-0,35</u>	<u>1,8-9,8</u>	<u>3,9-10,8</u>	
			24,8	2,4	9,6	11,4	0,25	5,5	6,2	
	Ees	8	<u>5,0-13</u>	<u>0,8-5,5</u>	<u>4,3-13,5</u>	<u>1,0-15</u>	<u>0,05-0,44</u>	<u>1,8-15,8</u>	<u>3,8-8,5</u>	
			7,7	2,0	7,4	5,4	0,24	4,2	5,1	
	Bhfe	13	<u>6,0-98</u>	<u>1,3-13,0</u>	<u>2,3-42,5</u>	<u>7,0-118</u>	<u>0,15-0,51</u>	<u>2,3-35,5</u>	<u>4,8-20</u>	
			22,7	4,4	16,0	29,3	0,32	12,2	9,8	
	C	3	<u>7,8-11</u>	<u>1,5-5,5</u>	<u>6,5-31</u>	<u>11,0-85</u>	<u>0,11-0,28</u>	<u>4,8-11,3</u>	<u>6,3-18,0</u>	
			9,2	2,5	14,1	31,1	0,18	7,6	12,3	
II	O	10	<u>28-208</u>	<u>18,3-41</u>	<u>41-117</u>	<u>39-331</u>	<u>0,03-0,49</u>	<u>17-38</u>	<u>14,8-30</u>	
			133	25,1	74,9	123	0,28	27,0	22,2	
	A	21	<u>15,3-92</u>	<u>3,5-19,0</u>	<u>32-84</u>	<u>48-844</u>	<u>0,16-0,44</u>	<u>17,5-39</u>	<u>8,5-28</u>	
			49,0	8,4	58,4	254	0,30	24,3	16,5	
	Bbr	28	<u>20-72</u>	<u>2,3-16,3</u>	<u>12-143</u>	<u>17-1003</u>	<u>0,13-1,11</u>	<u>10,8-56</u>	<u>4,9-58</u>	
			35,5	7,3	51,2	220	0,37	23,4	22,5	
	C	17	<u>24,5-66</u>	<u>3,3-12,0</u>	<u>34-100</u>	<u>124-733</u>	<u>0,10-0,97</u>	<u>10,3-45</u>	<u>21-48</u>	
			35,3	7,8	57,9	300	0,35	25,7	31,6	
	III	O	7	<u>72-310</u>	<u>17,1-39</u>	<u>58-113</u>	<u>111-422</u>	<u>0,20-0,51</u>	<u>15,4-45</u>	<u>13,6-29</u>
				114	23,6	76,6	248	0,29	24,1	18,8
A		7	<u>68-162</u>	<u>5,3-26,7</u>	<u>71-126</u>	<u>140-502</u>	<u>0,36-0,59</u>	<u>28-58</u>	<u>27-53</u>	
			115	13,6	97	289	0,43	36,3	37,7	
Bbr		11	<u>33-86</u>	<u>4,9-21</u>	<u>80-166</u>	<u>291-1260</u>	<u>0,38-0,61</u>	<u>35-69</u>	<u>47-80</u>	
			51,2	9,9	122	540	0,51	42,7	61,3	
C		7	<u>38-63</u>	<u>3,5-18,7</u>	<u>53-149</u>	<u>197-846</u>	<u>0,36-0,73</u>	<u>22-88</u>	<u>40-135</u>	
			47,5	6,6	94,7	494	0,54	41,2	69,3	
IV		O	6	<u>57-157</u>	<u>10,8-31</u>	<u>43-100</u>	<u>32-587</u>	<u>0,35-0,69</u>	<u>20,6-47</u>	<u>14,4-28</u>
				99,3	18,3	80,3	248	0,46	31,0	20,8
	różne	24	<u>13,5-102</u>	<u>2,0-17,1</u>	<u>13,3-120</u>	<u>6,3-975</u>	<u>0,18-0,80</u>	<u>6,8-45</u>	<u>6,8-56</u>	
			43,0	6,5	50,2	121	0,41	22,9	21,2	

* N - liczba próbek

Tab. 3. Zawartości całkowite metali ciężkich, mg/kg, w glebach organicznych PNGS. Podano zawartości minimalne i maksymalne oraz obliczone średnie geometryczne dla próbek reprezentujących zróżnicowane głębokości torfu oraz dla skał podścielających.

Total concentrations of heavy metals, mg/kg, in organic soils within the PNGS. Given are the minimum and maximum values as well as calculated geometric means for the samples representing differently deep peat layers and underlying rocks.

Poziom	Głębokość cm	N	Pb	Cu	Zn	Mn	Cd	Cr	Ni
Otp1	0-15	4	<u>171-231</u>	<u>17,6-42</u>	<u>48-81</u>	<u>17,1-53</u>	<u>0,30-0,70</u>	<u>10,5-33</u>	<u>9,6-20,3</u>
			199	28,1	67,0	31,7	0,48	18,6	15,0
Otp2	15-30	4	<u>81-167</u>	<u>6,0-11,2</u>	<u>28-59</u>	<u>5,2-26,5</u>	<u>0,27-0,70</u>	<u>4,5-6,8</u>	<u>5,8-9,8</u>
			112	7,3	42,1	14,7	0,49	5,5	7,3
Otp(x)	30-50	4	<u>33-153</u>	<u>4,2-11,5</u>	<u>10,8-85</u>	<u>5,8-15,0</u>	<u>0,27-0,46</u>	<u>3,0-6,5</u>	<u>5,0-15,3</u>
D	różna	3	53,2	6,5	26,7	8,0	0,37	4,4	7,1
			<u>9,8-38,5</u>	<u>1,1-32</u>	<u>3,0-26,5</u>	<u>2,2-30</u>	<u>0,22-0,47</u>	<u>0,5-0,8</u>	<u>3,2-17,3</u>
			16,8	3,6	6,8	7,1	0,29	0,6	6,5

OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA

Ołów

Ołów w glebach pochodzi częściowo ze źródeł naturalnych, jednak znaczne ilości tego pierwiastka docierają do gleb w wyniku opadu zanieczyszczeń z powietrza. Przeciętne zawartości ołowiu w glebach niezanieczyszczonych, podawane przez różnych autorów, mieszczą się zwykle w granicach 20-40 mg/kg (Alloway 1995, Kabata-Pendias, Pendias 1999). Gleby wytworzone ze skał magmowych kwaśnych zawierają większe ilości Pb niż gleby wytworzone z innych skał magmowych. Zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego ołowiem ma charakter powszechny, związane jest z szerokim zastosowaniem tego metalu w różnych dziedzinach życia i gospodarki, a znacznie podwyższone koncentracje Pb stwierdzone są w dalekiej odległości od źródeł emisji, np. w lodowcach Grenlandii (Boutron i in. 1995). Główne źródło zanieczyszczenia środowiska ołowiem stanowiły do niedawna spaliny motoryzacyjne, emitowane przez silniki spalające benzynę etylizowaną zawierającą czteroetyłek ołowiu (Adriano 1986, Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Ołów uważany jest za pierwiastek bardzo słabo ruchliwy w środowisku glebowym i słabo przyswajany z gleby przez rośliny. Podwyższone zawartości Pb w materiale roślinnym związane są zwykle z bezpośrednią depozycją pyłu na powierzchni części nadziemnych, a nie z intensywnym pobraniem ołowiu z zanieczyszczonej gleby. Zazwyczaj ołów podlega silnej kumulacji w powierzchniowych poziomach gleb, co wynika z jego powinowactwa do substancji organicznej (Kabata-Pendias 2000, Alloway 1995). Z niektórymi związkami organicznymi może jednak tworzyć rozpuszczalne połączenia kompleksowe typu chelatów, i w warunkach podażi takich związków może

przechodzić do roztworu glebowego i migrować w głąb profilu glebowego bądź być pobieranym przez rośliny. Fakt ten znalazł zastosowanie praktyczne do oczyszczania gleb silnie zanieczyszczonych tym pierwiastkiem (Peters 1999, Huang i Cunningham 1996). W obecności znacznych ilości kwasów fulwowych i innych prostych kwasów organicznych oraz związków polifenolowych, występujących w ściółkach pod drzewostanami iglastymi, można również oczekiwać kompleksowania Pb i jego migracji w głąb profilu (Bloomfield 1981, Friedland i in. 1985, Skłodowski i in. 1988, Johnson i Petras 1998, Blaser i in. 2000).

Wyniki badań nad zawartością Pb w glebach PNGS pozostają w pełni zgodne z przedstawionymi powyżej uwagami dotyczącymi pochodzenia i zachowania się tego pierwiastka w środowisku glebowym. Najwyższe zawartości Pb stwierdzono w poziomach ściółek leśnych oraz darniowych poziomach organicznych (56,8 - 310 mg/kg), a geometryczna średnia uzyskanych wyników wynosiła 122 mg/kg. Zawartości ołowiu w podległych poziomach mineralnych były znacznie niższe, w zakresie 5,0 - 180 mg/kg, średnio 33 mg/kg. Maksymalną zawartość Pb zanotowano w powierzchniowym poziomie organicznym w profilu nr 3, tj. w glebie wytworzonej z granitu monzonitowego, na stoku Wyniosłej o wystawie zachodniej i znacznej wysokości (ok. 750 m n.p.m.). Zawartości Pb w ściółkach przekraczające wartość 200 mg/kg występowały w kilku punktach na wysoko usytuowanych stokach, także o wystawie zachodniej. Tak znaczne zawartości Pb w ściółce, w powiązaniu z faktem silnego zakwaszenia ($\text{pH} < 4,0$) mogą być jednym z czynników zaburzających równowagę mikrobiologiczną w przebieg procesów transformacji materii organicznej w glebie (Alloway 1995, Ross 1994). W miąższych ściółkach typu mor i moder-mor obserwuje się wzrost koncentracji Pb w ściółce wraz ze stopniem humifikacji substancji organicznej, tak że zawartości Pb w poziomach Oh są zazwyczaj 1,5- do ponad 2-krotnie wyższe niż w poziomach Of lub Olf. Przestrzenną zmienność zawartości Pb w poziomach organicznych gleb, a także w poziomach skały macierzystej, na tle budowy geologicznej Gór Stołowych, ilustruje rys. 1. Uwagę zwraca fakt, że zawartości Pb w ściółkach nie wykazują związku z zawartościami tego pierwiastka w skałach macierzystych, a zdają się odzwierciedlać raczej stopień ekspozycji danej gleby na napływające głównie z zachodu masy powietrza, dla których masyw Gór Stołowych może stanowić barierę orograficzną, co ma zasadnicze znaczenie dla wielkości depozycji zanieczyszczeń (Friedland, Johnson 1985, Haygarth, Jones 1992, Kabała 1998, Schwarzwald i in. 1999). Notowane tu zawartości Pb w ściółkach są niższe od maksymalnych zawartości stwierdzanych przez różnych autorów w Karkonoszach, Górach Izerskich oraz niektórych partiach Beskidów (Borkowski i in. 1993, Skiba i in. 1994, 1995, Kabała i in. 2000, Niemyska-Łukaszuk 1993), tj. pasm górskich jeszcze silniej ekspozowanych na napływ mas zanieczyszczonego powietrza, charakteryzujących się ponadto wyższą roczną sumą opadów oraz wolniejszym tempem rozkładu substancji organicznej. Natomiast znacznie niższe są zawartości Pb w ściółkach gleb bielcowych na obszarach nizinnych Polski, zwłaszcza w rejonach odalonych od źródeł emisji (Skłodowski i in. 1988, Malczyk 2000), a także w niektórych pasmach górskich, np. w Bieszczadach (Dobrzański, Gliński 1970), co

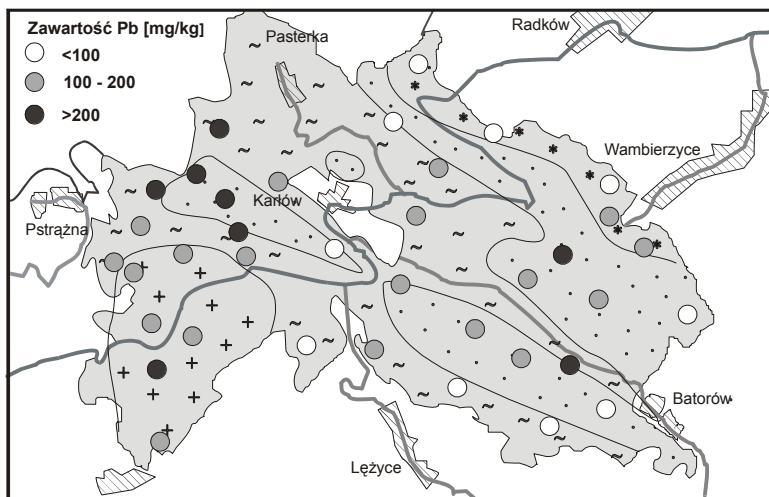
niewątpliwie należy tłumaczyć mniejszą depozycją tego pierwiastka z powietrza atmosferycznego.

W obowiązującym do 2002 r. Rozporządzeniu MOŚZNiL w sprawie dopuszczalnych stężeń substancji zanieczyszczających w powietrzu (Rozporządzenie MOŚZNiL 1998) określono wartości maksymalnego dopuszczalnego opadu ołowiu na powierzchnię terenu na poziomie $0,1 \text{ g/m}^2\text{rok}$. Przy założeniu, że ołów dociera z zanieczyszczeń atmosferycznych w tej właśnie ilości i podlega całkowitej kumulacji w poziomie organicznym gleby, a nie jest wymywany w głąb profilu, można szacować, że wzrost zawartości tego pierwiastka w ściółce o miąższości 10 cm w ciągu 10 lat wyniesie 50 mg/kg . Tymczasem w latach 1980-90 opad Pb w Polsce był znacznie wyższy i według niektórych autorów mieścił się w zakresie $2 - 20 \text{ g/m}^2$, a lokalnie osiągał nawet wartości 50 g/m^2 (Kabata-Pendias, 2000). Dane te, w powiązaniu z niewielką mobilnością Pb, dobrze tłumaczą jego wysokie koncentracje w ściółkach gleb leśnych. eksponowanych na zanieczyszczenia.

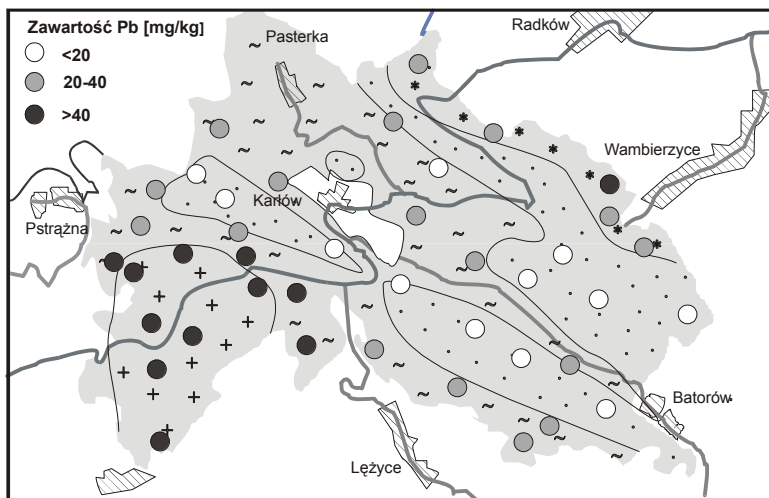
Poziomy skały macierzystej wykazują silne zróżnicowanie pod względem zawartości Pb, przy czym wyraźnie widoczny jest związek z rodzajem skały. Najbogatsze w ten pierwiastek są zwietrzliny granitów ($38 - 63 \text{ mg/kg}$, średnio 48 mg/kg) a także margle i mułowce kredowe ($24-65 \text{ mg/kg}$, średnio 35 mg/kg), podczas gdy poziomy skały macierzystej gleb bielcowych wytworzonych z piaskowców zawierają jedynie $7,8 - 11,0 \text{ mg/kg}$, średnio $9,2 \text{ mg/kg}$ ołowiu. Podobnie ubogie w Pb są - wytworzone ze zwietrzelin piaskowców - skały podścielające gleby torfowe, zawierające od $9,8$ do 19 mg/kg Pb. Ilustrację zawartości Pb w poziomach skały macierzystej, na tle budowy geologicznej Gór Stołowych, ilustruje rys. 1. Opisane zróżnicowanie zawartości Pb w skałach macierzystych jest zgodne z danymi w literaturowymi, choć wydaje się, że zwietrzliny kudowskiego granitu monzonitowego zawierają wyższe od innych granitów, np. karkonoskich czy tatrańskich, koncentracje tego pierwiastka. Przykładowo Kabata-Pendias i Pendias (1999) podają typowe dla granitów zawartości Pb na poziomie $15-25 \text{ mg/kg}$, a dla granitu karkonoskiego za wartości typowe uważa się zakres $24-30 \text{ mg/kg}$ (Kabata-Pendias 1965, Sachanbiński 1995).

Profilowe rozmieszczenie Pb w glebach potwierdza silną kumulację tego pierwiastka w poziomach powierzchniowych. Na rysunku 2 przedstawiono profilowe rozmieszczenie Pb w wydzielonych dominujących grupach gleb PNGS, tj w glebach bielcowych wytworzonych głównie z piaskowców ciosowych (grupa I), w glebach brunatnych właściwych i brunatnych kwaśnych wytworzonych z mułowców i margli kredowych (grupa II) oraz w glebach brunatnych kwaśnych wytworzonych z granitu monzonitowego (grupa III). W glebach brunatnych właściwych oraz kwaśnych zawartości Pb zmniejszają się wyraźnie wraz z głębokością w glebie (tab. 2, rys. 2).

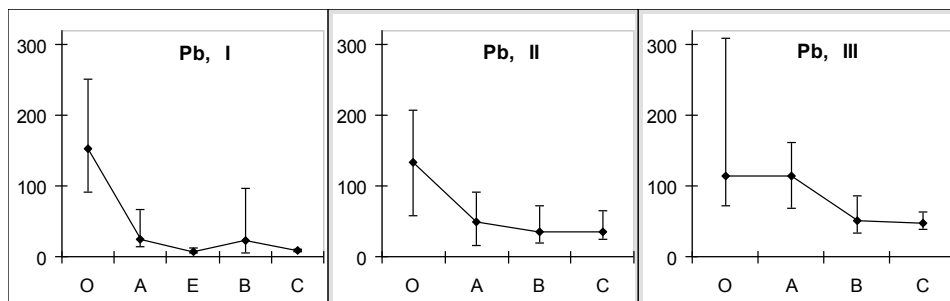
**Zawartość ołowiu w glebach PNGS - poziom O (próchnica nadkładowa)
na tle budowy geologicznej**



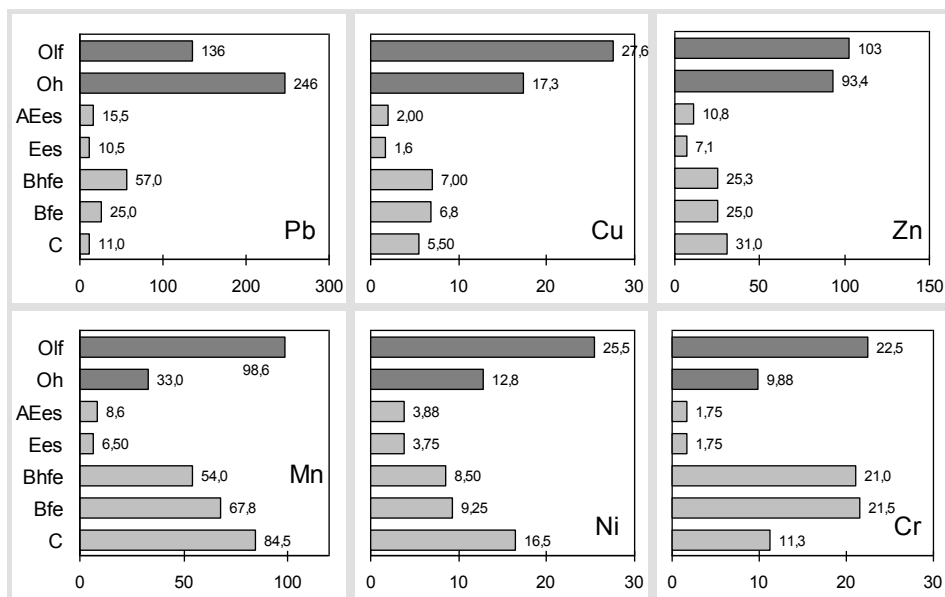
**Zawartość ołowiu w glebach PNGS - poziom C (skała macierzysta)
na tle budowy geologicznej**



Rys. 1. Rozkład przestrzenny zawartości Pb w poziomach ściółek (próchnicy nadkładowej) oraz poziomach skały macierzystej w glebach mineralnych PNGS. Dla kilkudzielnych poziomów ściółek wartości uśredniono. Spatial distribution of Pb concentrations in the forest litter and parent rock horizons in mineral soils of PNGS. For multi-layered litter horizons, the mean values were calculated.



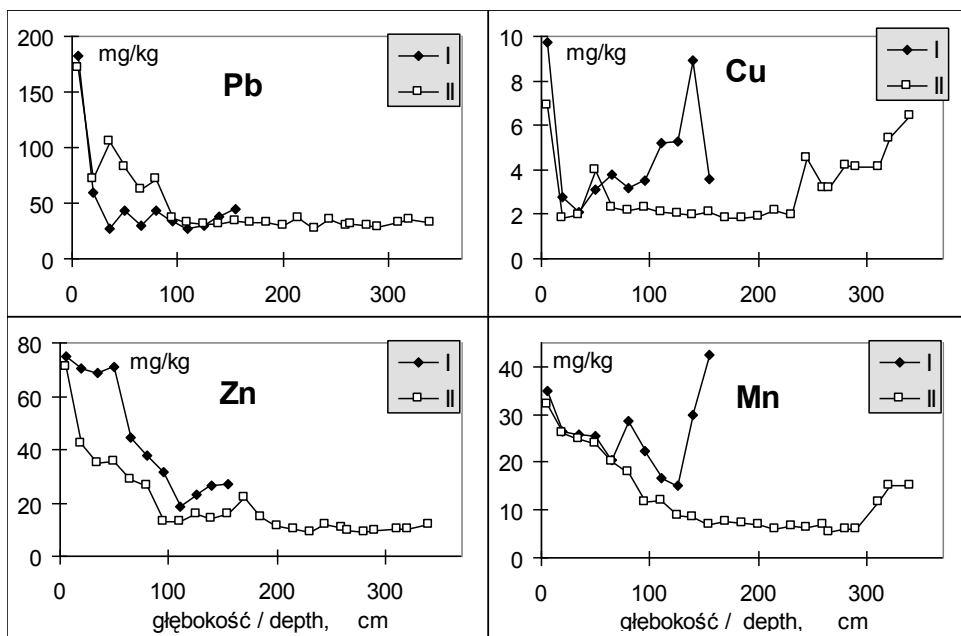
Rys. 2. Graficzna ilustracja rozkładu profilowego ołowiu w trzech głównych grupach gleb PNGS (grupy I, II, III, wg tab. 1). Przedstawiono wartości średniej geometrycznej oraz zakresy zawartości od minimalnej do maksymalnej, mg/kg. Illustration of lead distribution in the profiles of three main soil groups in PNGS (groups I, II, III, acc. to the table 1). Presented are the values of geometric means as well as the ranges: (minimum - maximum) of measured values, mg/kg.



Rys. 3. Rozkład zawartości pierwiastków śladowych, mg/kg, w typowym profilu gleby bielcowej (profil nr 83). Distribution of trace element concentrations, mg/kg, in a typical profile of Spodosol (profile No 83).

W profilach gleb bielcowych obserwuje się silne zubożenie w Pb poziomu eluwalnego oraz wyraźne wzbogacenie poziomów iluwalnych Bh i Bfe (a zwłaszcza Bh, co ilustrują zarówno dane uśrednione (tab. 2, rys. 2), jak i przykład pojedynczego profilu nr 83 (rys. 3). Stanowi to dowód zachodzącego procesu kompleksowania Pb i jego migracji w głąb profilu gleb bielcowych, co zgodne jest z danymi literaturowymi i opisywanym przez licznych autorów rozkładem profilowym Pb w tego typu glebach innych pasm górskich, (Bloomfield 1981, Skłodowski i in. 1988, Drozd i in. 1998, Johnson i Petras 1998, Kabała 1998, Blaser i in. 2000, Kabała, Szerszeń 2002).

Fakt silnego wiązania ołowiu przez substancję organiczną znajduje potwierdzenie także w profilowym rozmieszczeniu Pb w glebach organicznych. Ilustrują to zbiorcze (dla 4 profili) dane przedstawione w tab. 3, wskazujące, że powierzchniowe (0-10 cm) poziomy torfów są najsilniej wzbogacone w Pb. Na rysunku 4 przedstawiono zmienność zawartości Pb, a także Cu, Zn i Mn w profilach Wielkiego Torfowiska Batorowskiego. Zawartości Pb w torfie są najwyższe w warstwach powierzchniowych, wyraźnie zmniejszają się w warstwach nieco głębszych (20-60 cm), a poniżej tej głębokości pozostają praktycznie stałe, na poziomie zbliżonym do 25-30 mg/kg, który prawdopodobnie można uznać za poziom odpowiadający naturalnej bioakumulacji Pb, charakterystyczny dla tego siedliska, w warunkach braku dopływu Pb z zanieczyszczonego powietrza.



Rys. 4. Zmienność zawartości Pb, Cu, Zn i Mn w dwóch profilach torfu Wielkiego Torfowiska Batorowskiego. Variability in Pb, Cu, Zn, and Mn concentrations in two peat profiles of Wielkie Torfowisko Batorowskie

Miedź

Miedź należy do mikroelementów niezbędnych dla roślin. Przeciętna zawartość tego pierwiastka w skorupie ziemskiej wynosi około 50 mg/kg, przy czym różne skały wykazują znacznie zróżnicowane zawartości Cu. Najuboższe są zazwyczaj skały węglanowe, zawierające poniżej 10 mg/kg Cu, a także kwaśne skały magmowe - o średniej zawartości Cu wymonoszącej około 13 mg/kg (Adriano 1986, Alloway 1995, Kabata-Pendias i Pendias 1999). W glebach wytworzonych z piasków i piaskowców, a także w glebach węglanowych, często występują deficyty miedzi. Znany jest także fakt ograniczonej dostępności Cu dla roślin w glebach organicznych, co wiąże się z silnym, podobnie jak w przypadku Pb, powinowactwem do substancji organicznej, z którą miedź łączy się tworząc trwałe połączenia chelatowe. W odróżnieniu od Pb, Cu uważana jest za pierwiastek łatwo tworzący w środowisku glebowym formy rozpuszczalne, ruchliwe. Antropogeniczne zanieczyszczenie środowiska miedzią jest związane głównie z przemysłem hutniczym i metalurgicznym, i dotyczy przede wszystkim rejonów pozostających w bezpośrednim zasięgu oddziaływania tego typu przemysłu. Pewne ilości Cu migrują jednak w atmosferze na znaczne odległości i opadają na powierzchnię w ilościach od 2 do kilkudziesięciu mg/m² w ciągu roku, tj. kilkaset razy niższych od przeciętnego opadu Pb (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

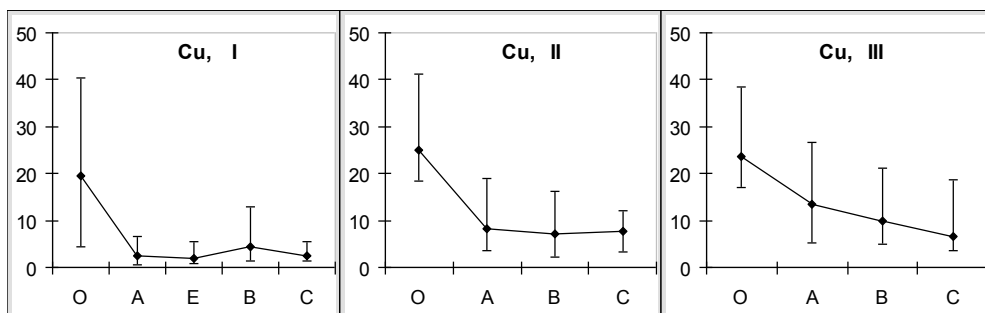
Gleby PNGS należą do ubogich w miedź, wykazują przy tym znaczne zróżnicowanie zawartości Cu zarówno w układzie przestrzennym, jak i profilowym. Podobnie jak w przypadku ołowiu - najwyższe koncentracje Cu stwierdza się w organicznych poziomach powierzchniowych, co niewątpliwie wiąże się z powinowactwem miedzi do substancji organicznej. Zawartości Cu w ściółkach i organicznych poziomach darniowych mieszczą się w zakresie 4,5 - 42,4 mg/kg, ze średnią geometryczną na poziomie 20,0 mg/kg. Nie stwierdzono istotnego zróżnicowania zawartości miedzi w poziomach organicznych w zależności od rodzaju skały macierzystej. Najwyższe koncentracje miedzi w poziomach organicznych, zbliżone do 40 mg/kg, zanotowano w profilach 3, 25, 29 i 44 gleb różnych typologicznie, wykazujących także najwyższe zawartości Pb. Może to wskazywać na znaczenie depozycji zanieczyszczeń atmosferycznych dla wzbogacania gleb PNGS w miedź. Inaczej niż w przypadku Pb, poziomy humifikacyjne Oh ściółek typu mor i moder-mor zawierają znacznie niższe ilości Cu od słabiej rozłożonych poziomów Ol i Of, co wskazuje na uwalnianie i wymywanie miedzi ze ściółki podczas postępującej humifikacji. Spośród analizowanych poziomów organicznych najniższą zawartość Cu, wynoszącą 4,5 mg/kg, wykazuje poziom Oh gleby bielcowej wytworzonej z piaskowców ciosowych górnych w rejonie Kręgielnego Traktu (profil 58). Poziom Olf tej gleby charakteryzuje się przy tym przeciętną zawartością Cu, choć zawartości Cu w poziomach mineralnych są tu bardzo niskie, poniżej 2 mg/kg.

Ogólnie, gleby bielcowe wytworzone z piaskowców zawierają w poziomach skały macierzystej C nieznaczne ilości Cu, w zakresie 1,5 - 5,5 mg/kg, ze średnią geometryczną 2,5 mg/kg (tab. 2). Poziomy skały macierzystej gleb wytworzonych z granitów są bogatsze w miedź (3,5 - 18,7 mg/kg, średnio 6,6 mg/kg), podobne zawartości Cu w poziomach skały macierzystej wykazują gleby wytworzone z

mułowców (3,3 - 12,0 mg/kg; średnio 7,8 mg/kg). Najwyższe koncentracje Cu w skałach macierzystych gleb, ponad 14 mg/kg, stwierdzono w glebach brunatnych kwaśnych typowych wytworzonych z granitów (profile 7 i 14) oraz permskiego piaskowca („czerwonego spągowca”), profil 89.

Tendencje zmian koncentracji miedzi w profilach gleb ilustrują diagramy na rysunku 5. Charakter rozkładu profilowego miedzi jest zbliżony do ołowiu. W glebach brunatnych właściwych i kwaśnych obserwuje się zmniejszanie zawartości Cu w głąb profilu glebowego, co jest tendencją odwrotną do opisywanej przez Dobrzańskiego i Glińskiego (1970) dla gleb bieszczadzkich. W niektórych profilach gleb PNGS (np. 61, 88, 89) w poziomach dolnych zaznacza się tendencja do nieznacznego ponownego wzrostu koncentracji Cu, co może wynikać albo z niskiego stopnia zwietrzenia skał, albo z wtórnego wzbogacania w ten pierwiastek poziomów najgłębszych, o stosunkowo małej przepuszczalności. Kabała (1998) również zwraca uwagę na wzrost koncentracji Cu na styku zwietrzliny i litej skały w profilach gleb Gór Izerskich, podobnie znacznie wcześniej Kabata-Pendias (1965) mówi o „wtórnym (dolnym) poziomie akumulacji”.

Profile gleb bielcowych PNGS wykazują natomiast typowy, związany z przebiegiem procesu bielcowania, rozkład zawartości Cu, w którym zaznacza się silne zubożenie poziomów eluwalnych i wzbogacenie poziomów iluwalnych (rys. 5).



Rys. 5. Graficzna ilustracja rozkładu profilowego miedzi w trzech głównych grupach gleb PNGS (grupy I, II, III, wg tab. 1). Przedstawiono wartości średniej geometrycznej oraz zakresy zawartości od minimalnej do maksymalnej, mg/kg. Illustration of copper distribution in the profiles of three main soil groups in PNGS (groups I, II, III, acc. to the tab. 1). Presented are the values of geometric means as well as the ranges: (minimum - maximum) of measured values, mg/kg.

Gleby organiczne PNGS wykazują najwyższe zawartości Cu w poziomach powierzchniowych, a zakres tych zawartości (17,6 - 42,4 mg/kg) jest zbliżony do koncentracji Cu w słabo shumifikowanych poziomach organicznych gleb mineralnych. Głębsze poziomy gleb torfowych (poniżej 20 cm) zawierają już znacznie niższe stężenia Cu, w zakresie 4,2 - 11,5 mg/kg (tab. 3). Przedstawione na rysunku 3 wykresy, ilustrujące rozkład zawartości Cu w profilach torfu Wielkiego Torfowiska Batorowskiego, wskazują na silny ubytek Cu w podpowierzchniowych warstwach torfu,

a następnie ponowny wzrost koncentracji Cu w głęb profilu, prawdopodobnie aż do poziomu mineralnego podłoża. Taki wzrost zawartości Cu wraz z głębokością można prawdopodobnie przypisywać transformacjom form Cu wymywanych z powierzchniowych poziomów torfu, jakie mogą zachodzić w warunkach pogłębiającego się deficytu tlenowego. Sprawdzenie tej hipotezy wymagałoby jednak dalszych badań.

Cynk

Cynk, podobnie jak miedź, należy do mikroelementów niezbędnych dla roślin. Poziom tła geochemicznego cynku wynosi około 75 mg/kg, a przeciętne zawartości cynku w różnych skałach są zróżnicowane i zwykle mieszczą się w zakresie 20-120 mg/kg (Adriano 1986, Kabata-Pendias, Pendias 1999). Najuboższe w cynk są skały węglanowe oraz grubookruchowe skały osadowe: piaski i piaskowce, w których zawartości Zn pozostają zwykle poniżej 30 mg/kg. Znaczne koncentracje tego pierwiastka, przekraczające 100 mg/kg, zawierają natomiast skały magmowe zasadowe oraz drobnookruchowe skały osadowe: ciężkie gliny, ily i łupki ilaste. Źródłem cynku w glebach, obok źródeł naturalnych, może być opad z atmosfery, jako że pierwiastek ten obecny jest w emisjach z hut i zakładów metalurgicznych, a w mniejszej ilości - także w emisjach z elektrowni ciepłych oraz innych obiektów. Dane dotyczące opadu cynku na powierzchnię gleby są silnie zróżnicowane. W rejonach odległych od okręgów przemysłowych roczny opad Zn w Polsce w latach 1980-90 szacowano na poziomie 0,05 g/m², ale na Górnym Śląsku notowano wartości 15-krotnie wyższe (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

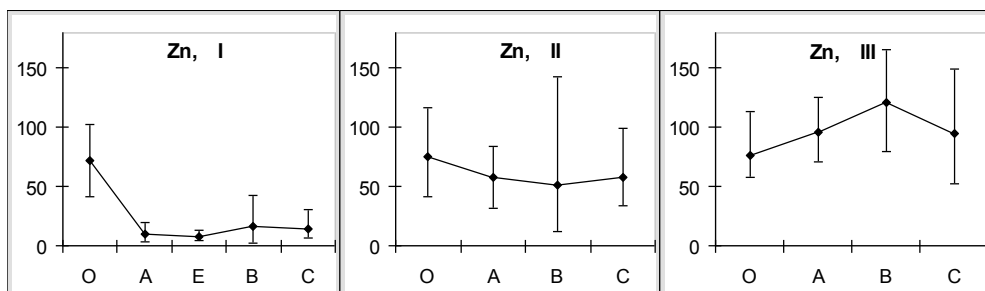
Cynk, obok kadmu, należy do najbardziej ruchliwych pierwiastków w glebie. Łatwo ulega wymyciu w głębi profilu glebowego, często natomiast może być wtórnie akumulowany w poziomach glebowych bogatych w tlenki żelaza, do których ma silne powinowactwo (Bloomfield 1981, McBride 1994, Alloway 1995, Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Zawartości cynku w glebach PNGS mieszczą się w granicach typowych dla gleb, przy czym poziomy mineralne gleb bielcowych wytworzonych z piaskowców zawierają niewielkie ilości tego pierwiastka. Poziomy ściółek, a także powierzchniowe poziomy gleb organicznych wykazują podobne zawartości Zn, niezależne od rodzaju skały macierzystej i typu gleby. Zakres Zawartości Zn w poziomach organicznych wszystkich badanych gleb mieszczą się w zakresie 41-126 mg/kg, ze średnią 77 mg/kg, podczas gdy średnie zawartości Zn w ściółkach w poszczególnych grupach gleb określono na poziomie od 72 mg/kg (grupa I: gleby bielcowe) do 80 mg/kg (grupa IV: inne). Najwyższe zawartości Zn w ściółkach, wynoszące ponad 100 mg/kg obserwowano w silnie rozproszonych punktach na obszarze całego PNGS (profile 7, 18, 36, 44, 83). Tak więc wydaje się, że zawartość tego pierwiastka w ściółkach uwarunkowana jest głównie rodzajem roślinności i kierunkiem przemian substancji organicznej, nie zależy natomiast w prosty sposób od skały macierzystej, typu gleby ani oddziaływania zanieczyszczeń.

Poziomy mineralne gleb PNGS wykazują natomiast silne zróżnicowanie zawartości cynku. Dane dotyczące poziomu C (skały macierzystej) wskazują, że najuboższe w cynk są piaskowce (zawierające 6,5 - 31 mg/kg, średnio 14,1 mg/kg Zn), natomiast najbogatsze - granity o zawartościach Zn w zakresie 53-149 mg/kg i średniej 95 mg/kg Zn. Znaczne zawartości Zn w skałach macierzystych oraz całych profilach gleb brunatnych kwaśnych wytworzonych z kudowskich granitów monzonitowych są prawdopodobnie specyficzną cechą uwarunkowaną składem tych skał, bowiem w innych granitach Zn występuje zazwyczaj w niższych koncentracjach, nie przekraczających 100 mg/kg (Alloway 1995, Kabata-Pendias 1965, Sachanbiński 1995, Kabała 1998, Niemyska-Lukaszuk i in. 1998, Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Profilowe rozmieszczenie Zn w glebach bielcowych PNGS układu się podobnie, jak to opisano wcześniej dla Pb i Cu. Poziomy Ees wykazują silne zubożenie w Zn, natomiast wtórna iluwalna akumulacja tego pierwiastka występuje w poziomach Bh i Bfe (tab. 2, rys. 6). W niektórych profilach gleb bielcowych obserwuje się stały wzrost zawartości Zn w głębszych poziomach profilu, tak że koncentracje w poziomach zwierzeliny skalnej C są niekiedy wyższe niż w Bh i Bfe (przykład profilu 83, rys. 3). Taką kumulację Zn (podobnie jak Cu) w dolnej części profilu glebowego Kabała (1998) opisuje także dla Gór Izerskich, tłumacząc to zjawisko zatrzymywaniem mobilnych form metali przy niewielkiej przepuszczalności gliniasto - skalnego podłoża.

Profilowy rozkład Zn w glebach brunatnych właściwych i brunatnych kwaśnych, zwłaszcza wytworzonych z granitów, odbiega znacznie od rozkładu Pb i Cu, i świadczy o znacznej ruchliwości cynku i jego przemieszczaniu w głąb gleby. W większości profili gleb brunatnych, zwłaszcza wytworzonych z granitów, stwierdzono oznaki wtórnej akumulacji Zn w poziomach Bbr. Obserwacje te są zgodne z danymi literaturowymi o znacznym powinowactwie cynku do tlenków żelaza.



Rys. 6. Graficzna ilustracja rozkładu profilowego cynku w trzech głównych grupach gleb PNGS (grupy I, II, III, wg tab. 1). Przedstawiono wartości średniej geometrycznej oraz zakresy zawartości od minimalnej do maksymalnej, mg/kg. Illustration of zinc distribution in the profiles of three main soil groups in PNGS (groups I, II, III, acc. to the tab. 1). Presented are the values of geometric means as well as the ranges: (minimum - maximum) of measured values, mg/kg.

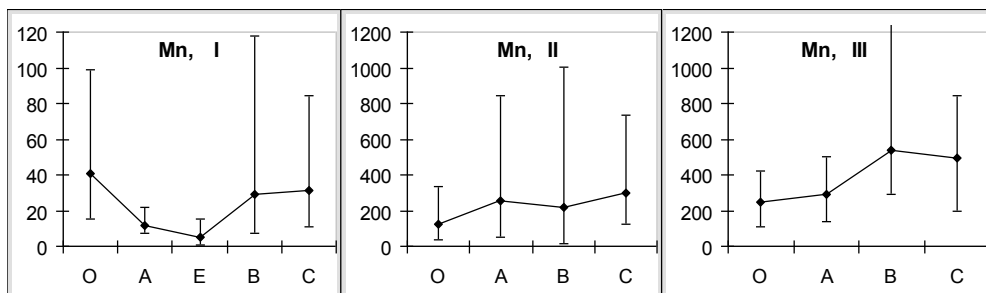
Rozmieszczenie Zn w profilach gleb organicznych (tab. 3, rys. 4) również dowodzi postępującego procesu uwalniania tego pierwiastka ze skały macierzystej, jaką jest tu materia organiczna, i jego migracji w głąb gleby. Zawartości Zn w poszczególnych poziomach torfów Wielkiego Torfowiska Batorowskiego stopniowo zmniejszają się wraz z głębokością, by - podobnie jak w przypadku Pb - na pewnej głębokości, wynoszącej około 100 cm, osiągnąć względnie stałe wartości w zakresie 12-20 mg/kg (rys. 4). W profilach torfów nie ma natomiast oznak wtórnej akumulacji cynku uwolnionego z poziomów powierzchniowych. Prawdopodobnie jako pierwiastek bardzo mobilny jest on wraz z wodą usuwany poza obręb torfowiska. Pewną rolę w obiegu cynku w ekosystemie torfowiska mogą także odgrywać rośliny (zwłaszcza drzewa), które wobec deficytu tego pierwiastka w piaskowcach tworzących podłoże torfowiska, korzystają z cynku uwolnionego podczas rozkładu powierzchniowych warstw torfu, a następnie dostarczają go ponownie do warstw powierzchniowych wraz z opadającym i powoli rozkładającym się listowiem i igliwem.

Mangan

Mangan występuje w środowisku przyrodniczym w znacznej ilości, jego przeciętna zawartość w skorupie ziemskiej wynosi około 950 mg/kg (Alloway 1995). Zawartości Mn w różnych skałach są zróżnicowane, najuboższe w ten pierwiastek są skały magmowe kwaśne oraz piaskowce (zawierające około 400 mg/kg Mn, podczas gdy skały magmowe zasadowe zawierać mogą ponad 1500 mg/kg Mn (Kabata-Pendias, Pendias 1998). Zanieczyszczenie powietrza manganem, nawet jeśli występuje, nie ma większego znaczenia dla bilansu tego pierwiastka w środowisku glebowym. Mangan jest niezbędny dla roślin, ale zawartości w glebie na poziomie 10-25 mg/kg Mn zwykle całkowicie pokrywają to zapotrzebowanie. W glebach mangan charakteryzuje się znaczną mobilnością i zmiennością form, warunkowaną nie tylko zmianami odczynu, ale przede wszystkim procesami o charakterze reakcji redox. Uruchomienie i strącanie manganu zwykle związane są ze zmianą warunków natlenienia gleby (Bloomfield 1981, McBride 1994). W odróżnieniu od dotąd omawianych metali mangan wykazuje niewielkie powinowactwo do substancji organicznej, przez którą jest bardzo słabo wiązany w glebach.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zawartości manganu w glebach PNGS są silnie zróżnicowane i zależą w pierwszym rzędzie od rodzaju skał macierzystych. Szczególnie ubogie w mangan są gleby bielcowe wytworzone z piaskowców kredowych, natomiast najwyższe zawartości Mn wykazują gleby wytworzone z granitów monzonitowych (z maksimum wynoszącym 1260 mg/kg w profilu 14), a także gleby wykazujące cechy oglejenia opadowego (profile 29, 49, 69) wytworzone bądź z mułowców bądź z osadów deluwialnych. Gleby brunatne właściwe i kwaśne wytworzone z mułowców charakteryzują się bardzo dużą rozpiętością zawartości Mn - i to zarówno pomiędzy poszczególnymi profilami, jak też i w obrębie pojedynczych profili gleb.

W odróżnieniu od Pb, Cu i Zn, mangan zasadniczo nie podlega kumulacji w poziomach organicznych i próchnicznych gleb mineralnych. Jednak w przypadku ekstremalnie ubogich w ten pierwiastek gleb bielcowych wytworzonych z piaskowców organiczne poziomy powierzchniowe wykazują wyższe zawartości Mn (w zakresie 15,6 - 99 mg/kg) niż poziomy głębsze, zawierające średnio od 5,4 mg/kg Mn (poziomy eluwalne Ees) do 31 mg/kg Mn (poziomy C), co ilustruje tab. 3 oraz rys. 7. Zawartości Mn w poziomach organicznych pozostałych typów gleb PNGS mieszczą się w szerokim zakresie 32 - 587 mg/kg, są więc znacznie wyższe od notowanych w glebach bielcowych, choć zwykle pozostają poniżej koncentracji Mn w mineralnych poziomach tych gleb. W niektórych odgórnie oglejonych glebach wytworzonych z mułowców, np. w profilach 37 i 69, w poziomach próchnicznych stwierdzono szczególnie wysokie koncentracje Mn (powyżej 600 mg/kg), które można tłumaczyć zwiększoną podażą form rozpuszczalnych tego pierwiastka w warunkach oglejenia i luksusowym, zwiększonym jego pobraniem przez rośliny (Ross 1994), co w rezultacie prowadzi do wzbogacenia w mangan poziomów akumulacji próchnicy. Zróżnicowanie całkowitych zawartości Mn w glebach wytworzonych z tych samych skał macierzystych ilustrują zestawione w tab. 2 wartości minimalne i maksymalne w poszczególnych grupach. Jednoznaczne wyjaśnienie tak dużego zróżnicowania nie jest możliwe w oparciu o dotychczasowe rozpoznanie właściwości gleb. Niewątpliwie jednak profilowy rozkład Mn w glebach, silnie zróżnicowany na obszarze objętym badaniami, potwierdza znaczną mobilność tego pierwiastka w środowiskach geochemicznych, w tym w środowisku glebowym. W wielu profilach gleb brunatnych (zarówno właściwych, jak przede wszystkim - brunatnych kwaśnych) obserwuje się efekt kumulacji manganu w poziomach Bbr. Jednak w licznych profilach występuje zależność odwrotna - zawartości Mn w poziomach skały macierzystej C są znacznie wyższe niż w poziomach Bbr, podobnie jak to opisywano dla Cu oraz Zn. Nie stwierdzono także jednoznacznego związku zawartości i rozmieszczenia Mn w badanych glebach z występowaniem w glebie cech oglejenia świadczących o trwałych lub okresowych stanach anaerobiozy.



Rys. 7. Graficzna ilustracja rozkładu profilowego manganu w trzech głównych grupach gleb PNGS (grupy I, II, III, wg tab. 1). Przedstawiono wartości średniej geometrycznej oraz zakresy zawartości od minimalnej do maksymalnej, mg/kg. Illustration of Mn distribution in the profiles of three main soil groups in PNGS (groups I, II, III, acc. to the tab. 1). Presented are the values of geometric means as well as the ranges: (minimum - maximum) of measured values, mg/kg.

Gleby organiczne PNGS są mało zasobne w mangan. Poziomy powierzchniowe tych gleb zawierają 17-53 mg/kg Mn, co jest zakresem zbliżonym do zawartości Mn w ściółkach ubogich gleb bielcowych. W głębszych poziomach torfów stwierdza się jeszcze niższe koncentracje Mn. Profilową zmienność zawartości Mn w torfie Wielkiego Torfowiska Batorowskiego ilustruje rys. 4. Zawartości Mn zmniejszają się wraz ze wzrostem głębokości i w profilu zlokalizowanym w centralnej części torfowiska (profil II), podobnie jak w przypadku Zn, stabilizują się na głębokości około 100 cm i w znacznej części złoża torfowego pozostają na bardzo niskim poziomie około 5,5-6,0 mg/kg. W spągowych częściach torfowiska następuje jednak ponowny wyraźny wzrost zawartości Mn, który wiązać można prawdopodobnie z oddziaływaniem skały podścielającej.

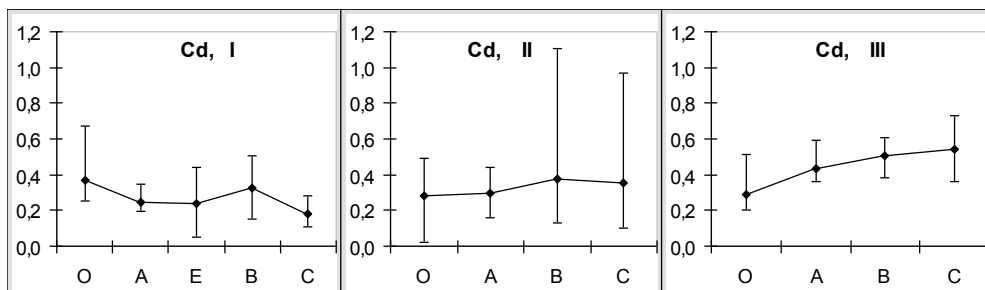
Kadm

Kadm jest pierwiastkiem silnie rozproszonym w środowisku przyrodniczym, o przeciętnej zawartości w skorupie ziemskiej wynoszącej 0,1 mg/kg. Pierwiastkowi temu poświęca się sporo uwagi ze względu na silną toksyczność dla człowieka, a także dużą mobilność w środowisku i łatwość pobierania z gleb przez rośliny (Ross 1994, Kabata-Pendias, Pendias 1999). Do 2002 roku kadm był drugim, obok ołowiu, pierwiastkiem, dla którego w Polsce określono maksymalne dopuszczalne wartości opadu z atmosfery, które zostały ustalone na poziomie 0,01 g/m²rok (Rozporządzenie MOSZNiL, 1998).

W skałach magmowych kwaśnych, piaskowcach oraz skałach węglanowych zawartości Cd są zazwyczaj bardzo niskie, znacznie poniżej 0,1 mg/kg, podczas gdy wzbogacone w ten pierwiastek mogą być skały osadowe typu ilów i łupków ilastych, zawierające niekiedy ponad 1 mg/kg Cd.

Zawartości Cd we wszystkich badanych glebach PNGS, z wyjątkiem 1 próbki, pozostają na poziomie poniżej 1,0 mg/kg. Poziomy organiczne gleb zawierają kadm w ilościach 0,03-0,75 mg/kg (średnio 0,35 mg/kg). W glebach bielcowych poziomy organiczne wykazują zawartości Cd wyższe niż poziomy mineralne, natomiast w przypadku gleb brunatnych kwaśnych wytworzonych z granitów poziomy ściółki są uboższe w Cd od poziomów mineralnych, co ilustruje rys. 8. Jednocześnie średnie zawartości Cd w poziomach organicznych gleb bielcowych (0,37 mg/kg Cd) są nieznacznie wyższe niż w glebach brunatnych kwaśnych wytworzonych z granitów (0,29 mg/kg) i glebach wytworzonych z mułowców (0,28), co przedstawiono w tab. 2. Zawartości Cd w ściółkach powyżej 0,50 mg/kg stwierdzano w profilach gleb wytworzonych z różnych skał macierzystych, w tym m.in. w tych samych punktach, w których w ściółkach zanotowano także wysokie koncentracje Pb (m.in. profile 3, 36 i 83). Taka zależność wskazywać może na znaczenie czynników geomorfologicznych i imisji zanieczyszczeń z atmosfery w kształtowaniu się zawartości Cd w glebach. Najwyższą koncentrację Cd, wynoszącą 1,11 mg/kg, stwierdzono w poziomie Bbr profilu 36, zlokalizowanego na zachodnim stoku Ostrej Góry.

Profilowe rozmieszczenie Cd w glebach bielicych wykazuje podobne zależności, jak rozmieszczenie innych metali, choć efekty zubożenia poziomów eluwalnych i wzbogacenia poziomów iluwalnych są w tym przypadku słabiej zaznaczone (rys. 8). W glebach brunatnych kwaśnych i właściwych obserwuje się z reguły wzrost zawartości Cd w głąb profilu



Rys. 8. Graficzna ilustracja rozkładu profilowego kadmu w trzech głównych grupach gleb PNGS (grupy I, II, III, wg tab. 1). Przedstawiono wartości średniej geometrycznej oraz zakresy zawartości od minimalnej do maksymalnej, mg/kg. Illustration of Cd distribution in the profiles of three main soil groups in PNGS (groups I, II, III, according to the tab. 1). Presented are the values of geometric means as well as the ranges: (minimum - maximum) of measured values, mg/kg.

W glebach organicznych występuje słabo zaznaczona tendencja obniżania zawartości Cd wraz ze wzrostem głębokości w profilu torfu, choć spadek ten jest niewielki, średnio około 20% w stosunku do zawartości Cd w poziomach powierzchniowych. Z powodów technicznych nie oznaczono profilowego rozmieszczenia Cd w torfie Wielkiego Torfowiska Batorowskiego.

Chrom i nikiel

Chrom i nikiel pozostają zazwyczaj w geochemicznej asocjacji i dlatego często omawiane są wspólnie. Przeciętne zawartości w skorupie ziemskiej wynoszą dla Cr 100 mg/kg, a dla Ni 80 mg/kg. Zawartości tych pierwiastków w skałach silnie zależą od rodzaju skał. Spośród skał magmowych najuboższe w Cr i Ni są skały kwaśne, zawierające zwykle poniżej 10 mg/kg tych pierwiastków, podczas gdy w skałach zasadowych zawartości Cr i Ni sięgają zwykle kilkuset mg/kg. Szczególnie bogate w oba pierwiastki są skały ultrazasadowe oraz serpentynity, zawierające ponad 1000 mg/kg Cr i Ni (Adriano 1986, Roberts, Proctors 1992). Wśród skał osadowych piaski i piaszkowce oraz skały węglanowe wykazują niskie zawartości tych pierwiastków, zwykle poniżej 20 mg/kg Ni i poniżej 40 mg/kg Cr (Adriano 1986, Alloway 1995, Kabata-Pendias, Pendias 1999). Głównym źródłem obu pierwiastków w glebach jest skała

macierzysta, a dopływ z atmosfery w rejonach oddalonych od przemysłu, zwłaszcza metalurgicznego, ma niewielkie znaczenie (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

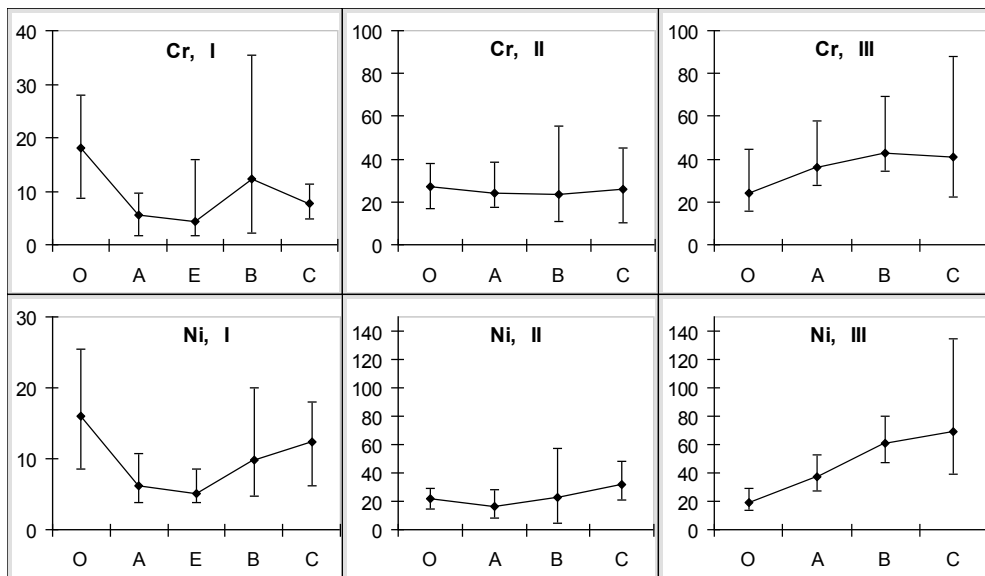
Nikiel i chrom nie pełnią funkcji fizjologicznych w organizmach roślin, są jednak niezbędnymi mikroelementami dla mikroorganizmów glebowych, a także dla zwierząt i człowieka. Mimo geochemicznej asocjacji zachowanie obu pierwiastków w glebach jest zróżnicowane. Nikiel wykazuje wysokie powinowactwo do substancji organicznej, tworzy łatwo połączenia chelatowe i jest dość ruchliwy, podobnie jak miedź. Chrom natomiast w formie zredukowanej Cr(III) pozostaje w glebach stabilny i w tej postaci trudno ulega uruchomieniu.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że zawartości Cr i Ni w glebach PNGS pozostają na poziomie zawartości niskich i średnich, wykazując przy tym znaczną zależność od rodzaju skał macierzystych. Najuboższe w Cr i Ni są gleby bielcowe wytworzone z piaskowców. Średnia zawartość Cr w poziomach skały macierzystej tych gleb (tj. piaskowca ciosowego górnego) wynosi 7,6 mg/kg i jest niższa od podawanych w literaturze przeciętnych zawartości Cr w skałach tego typu (Skłodowski, Maciejewska 1986, Kabata-Pendias, Pendias 1999), podczas gdy średnia zawartość Ni w skałe macierzystej, wynosząca tu 12,3 mg/kg, pozostaje w zakresie typowym dla piaskowców. Bogatsze w Cr i Ni są poziomy skały macierzystej gleb wytworzonych z mułowców kredowych, które zawierają odpowiednio: Cr w zakresie 10,3 - 45 mg/kg (średnio 26 mg/kg) oraz Ni w zakresie 21 - 48 mg/kg (średnio 32 mg/kg). Poziomy skały macierzystej gleb wytworzonych z granitów zawierają Cr i Ni w jeszcze wyższych koncentracjach, wynoszących średnio 41 mg/kg Cr (zakres: 22-88 mg/kg) oraz 69 mg/kg Ni (zakres: 40-135 mg/kg). Tak więc i gleby brunatne kwaśne wytworzone z granitów monzonitowych są najbogatsze w Cr i Ni i wykazują znaczne zawartości obu pierwiastków w całych profilach (rys. 9).

Poziomy organiczne gleb bielcowych zawierają zarówno Cr, jak i Ni, w ilościach większych niż poziomy mineralne tych gleb, a profile rozmieszczenie obu pierwiastków odzwierciedla efekty procesu bielicowania, tj. wykazuje silne zubożenie poziomów eluwalnych Ees oraz wyraźne (w stosunku do poziomu skały macierzystej) iluwalne wzbogacenie poziomów B. Zawartości Cr i Ni w ściółkach gleb bielcowych są niskie, odpowiednio do geochemicznych właściwości skał macierzystych gleb. Średnie zawartości Cr i Ni w poziomach organicznych wynoszą tu odpowiednio 18,0 i 15,9 mg/kg i pozostają niższe od zawartości tych metali w poziomach organicznych gleb brunatnych właściwych i brunatnych kwaśnych wytworzonych ze skał bogatszych w Cr i Ni (rys. 9).

Poziomy organiczne gleb wytworzonych z mułowców i granitów zawierają zbliżone ilości Cr i Ni (średnio 27 i 24 mg/kg Cr oraz 22 i 19 mg/kg Ni), co nie odzwierciedla wyższej zasobności w oba pierwiastki poziomów mineralnych gleb wytworzonych z granitów. W profilowym rozmieszczeniu Cr i Ni w glebach brunatnych, zarówno brunatnych kwaśnych wytworzonych z granitów jak i brunatnych właściwych i kwaśnych wytworzonych z mułowców, występuje wyraźna tendencja wzrostu koncentracji obu pierwiastków wraz ze wzrostem głębokości, najbogatsze w Cr i Ni są w tych glebach poziomy skały macierzystej C, niekiedy zaznacza się pewne wzbogacenie,

zwłaszcza w chrom, poziomów Bbr. Charakterystyczne dla głównych grup gleb tendencje zmian zawartości Cr i Ni w profilach gleb ilustruje rys. 9.



Rys. 9. Graficzna ilustracja rozkładu profilowego chromu i niklu w trzech głównych grupach gleb PNGS (grupy I, II, III, wg tab. 1). Przedstawiono wartości średniej geometrycznej oraz zakresy zawartości od minimalnej do maksymalnej, mg/kg. Illustration of Cr and Ni distribution in the profiles of three main soil groups in PNGS (groups I, II, III, acc. to the tab. 1). Presented are the values of geometric means and the ranges: (minimum - maximum) of measured values, mg/kg.

Gleby organiczne PNGS są zasadniczo ubogie w Cr i Ni. Powierzchniowe poziomy tych gleb (0-10 cm) zawierają oba pierwiastki w ilościach zbliżonych do zawartości w poziomach organicznych gleb bielcowych, jednak w głębszych warstwach torfu koncentracje wyraźnie maleją, do wartości znacznie poniżej 10 mg/kg. W profilach torfu Wielkiego Torfowiska Batorowskiego stwierdzono dla niklu, analogiczną jak dla miedzi, tendencję ponownego powolnego wzrostu koncentracji Ni w głębszych warstwach złoża torfowego. Jednoznaczna interpretacja przyczyn takiego wzrostu zawartości Ni w głębszych warstwach torfu nie jest jednak możliwa bez bliższej analizy warunków decydujących o przebiegu procesów geochemicznych i biochemicznych w torfowisku.

PODSUMOWANIE.

Analiza statystyczna, którą przeprowadzono dla wszystkich próbek gleb mineralnych, nie wykazała związku zawartości badanych metali z odczynem gleb. Dla Pb i Cu stwierdzono natomiast silną korelację ich zawartości w glebie z zawartością substancji organicznej. Odpowiednie współczynniki korelacji, istotne na poziomie $p < 0,001$, wynoszą 0,768 dla Pb oraz 0,642 dla Cu (tab. 4). Tak silna korelacja wynika z faktu wzbogacenia w Pb i Cu poziomów organicznych wszystkich typów gleb w stosunku do poziomów mineralnych

Tab. 4. Współczynniki korelacji między zawartościami badanych pierwiastków śladowych w glebach oraz ich związek z odczynem gleb pH i zawartością substancji organicznej (SO, %). Correlation coefficients between the concentrations of trace metals in soils as well as their relations to soil pH and organic matter content (SO, %)

Wartości współczynnika korelacji								
	Cu	Zn	Mn	Cd	Cr	Ni	pH	SO
Pb	0,680 ***	0,440 ***	(- 0,038)	0,199 **	0,190 **	(0,046)	(- 0,088)	0,768 ***
Cu		0,561 ***	0,168 *	0,180 *	0,374 ***	0,272 ***	(- 0,086)	0,643 ***
Zn			0,667 ***	0,449 ***	0,736 ***	0,760 ***	(- 0,020)	0,221 **
Mn				0,233 **	0,573 ***	0,589 ***	(0,001)	-0,190 **
Cd					0,358 ***	0,520 ***	(- 0,011)	(- 0,029)
Cr						0,755 ***	(0,031)	(- 0,051)
Ni							(0,024)	-0,179 *

Korelacje istotne na poziomie: *** $p < 0,001$, ** $p < 0,01$, * $p < 0,05$

Współczynniki korelacji podane w tab. 4 wykazują istnienie współzależności występowania i profilowego rozmieszczenia niektórych pierwiastków między sobą. Znajduje tu statystyczne potwierdzenie związków i podobieństwo między Pb i Cu ($R=0,680$), a także - związek między zawartościami i rozmieszczeniem w glebach Zn, Cr i Ni ($R: 0,736-0,760$) oraz Cd i Mn (choć korelacje są tu łabsze).

Gleby Parku Narodowego Gór Stołowych, wytworzone z różnych skał macierzystych, zawierają pierwiastki śladowe w ilościach uwarunkowanych przede wszystkim składem geochemicznym tych skał. Jedynie w przypadku ołowiu, a w pewnej

mierze także kadmu, zaznacza się wpływ antropogenicznego zanieczyszczenia środowiska, polegający na wzbogaceniu poziomów organicznych w metale pochodzące z depozycji atmosferycznych. Znaczne zawartości ołowiu w ściółkach w warunkach silnie kwaśnego odczynu mogą być czynnikiem wpływającym na aktywność mikrobiologiczną, zwłaszcza w glebach biellicowych utworzonych z piaskowców ciosowych, dla których udowodniono możliwość uruchomienia ołowiu (a także wszystkich innych badanych pierwiastków), ich przechodzenia w formy rozpuszczalne i migracji w głąb profilu glebowego. Stwierdzono ponadto, że uruchomione metale w profilach gleb biellicowych w znacznym stopniu podlegają wtórnej akumulacji w poziomach iluwalnych tych gleb. Profilowe rozmieszczenie wszystkich badanych metali w glebach biellicowych wykazuje ten sam układ, odzwierciedlający przebieg procesu biellicowania.

Ogólnie można stwierdzić, że gleby biellicowe utworzone z piaskowców ciosowych są ubogie we wszystkie badane pierwiastki śladowe, a w przypadku niezbędnych dla roślin mikroelementów, zwłaszcza Cu i Zn, mogą tu występować ich deficyty. Podobnie ubogie w Cu i Zn są gleby organiczne PNGS, co wiąże się prawdopodobnie w znacznej mierze z rodzajem skał podścielających, na których zalegają warstwy torfu. W badanych profilach gleb torfowych skałami podścielającymi były zwietrzliny piaskowców ciosowych.

Najbogatsze we wszystkie badane pierwiastki okazały się gleby brunatne kwaśne utworzone z granitów monzonitowych. Zwietrzliny tych skał charakteryzują się znacznymi, w porównaniu do innych granitów, zawartościami Zn, Mn, Cr oraz Ni. Profilowe rozmieszczenie metali w glebach brunatnych utworzonych z granitów i mułowców wykazuje zróżnicowane tendencje. W przypadku tych pierwszych stwierdza się wyraźne wzbogacenie poziomów Bbr w metale, zwłaszcza w Pb, Cu, Zn i Mn. Natomiast w glebach utworzonych z mułowców większość metali często wykazuje maksymalne zawartości w poziomach skały macierzystej, prawdopodobnie wtórnie wzbogaconej. Dotyczy to zwłaszcza metali łatwo rozpuszczalnych i ruchliwych w środowisku glebowym tj. Zn, Mn, i Ni.

LITERATURA

- ADRIANO D.C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer, Berlin Heidelberg New York: 533.
- ALLOWAY B.J. (red.), 1995. Heavy metals in soils. John Willey, New York.
- AZZAWI J. 1991. Badania składu i właściwości oraz klasyfikacja gleb utworzonych ze skał czerwonego spągowca w Sudetach. Rozprawa doktorska, AR Wrocław (maszynopis).
- BERGVIST B., FOLKESON L., BERGGREN D. 1989. Fluxes of Cu, Pb, Cd, Cr and Ni in temperate forest ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution*, 47: 217-286.
- BLASER P., ZIMMERMANN S., LUSTER J., SHOTYK W. 2000: Critical examination of trace element enrichments and depletion in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Swiss forest soils. *Science of the Total Environment*, 249, 1-3: 257-280.

- BLOOMFIELD C. 1981. The translocation of metals in soils. W: Greenland D.J. and Hayes M.H.B. (eds.) The chemistry of soil processes. John Wiley and Sons Ltd, 463-499.
- BORKOWSKI J., DIETRYCH A., KOCOWICZ A., SZERSZEN L. 1993. Zawartość metali ciężkich w glebach i roślinach Karkonoskiego Parku Narodowego. W: Geoekologiczne Problemy Karkonoszy, Wyd. Uniw. Wrocławskiego: 131-136
- BOUFRON C.F., HONG S., CANDELON J.P. 1995. History of the large scale atmospheric pollution of the northern hemisphere with heavy metals as documented in Greenland snow and ice. W: Heavy metals in the environment, 1: 28-33.
- CZARNOWSKA K. 1997. Ogólna zawartość metali ciężkich w skałach macierzystych gleb jako tło geochemiczne gleb. Roczn. Gleb., XLVII, Suplement: 42-50.
- Czarnowska K., GWOREK B. 1995: Metale ciężkie w skałach osadowych okruszowych jako punkt odniesienia zanieczyszczenia gleb. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 418, 1: 87-90.
- DEROME J., LINDROOS A.J. 1998: Copper and nickel mobility in podzolic forest soils subject to heavy metal and sulphur deposition in western Finland. Chemosphere, 36: 1131-1136.
- DOBRAŃSKI B., GLIŃSKI J., 1970. Występowanie mikroskładników w glebach Bieszczadów. Roczn. Gleb. 21, 2: 365-376.
- DOBRAŃSKI B., GLIŃSKI J., UZIAK S.: Występowanie niektórych pierwiastków w glebach województwa rzeszowskiego w zależności od rodzaju skały macierzystej i typologii gleb. Ann. UMCS, sec. E, 24, 1970: 115-127.
- DROZD J., LICZAR M., WEBER J., LICZAR S.E., JAMROZ E., DRADRACH A., MASTALSKA-CETERA B., ZAWERBNY T. 1998. Degradacja gleb w niszczonej ekosystemach Karkonoszy i możliwości jej zapobiegania. Wyd. PTSH, AR Wrocław.
- DUDKA S. 1992. Ocena całkowitych zawartości pierwiastków głównych i śladowych w powierzchniowej warstwie gleb Polski. Rozprawa hab. IUNG, Puławy.
- FRIEDLAND A.J., JOHNSON A.H.: 1985, Lead distribution and fluxes in a high-elevation forest in Northern Vermont, J. Environ. Qual. 14, 3: 332-336.
- HAYGARTH P.M., JONES K.C., 1992. Atmospheric deposition of metals to agricultural surfaces. W: Adriano D.C. (red.) Biogeochemistry of trace metals, CRC, Boca Raton: 249-276.
- HUANG J.W., CUNNINGHAM S.D. 1996: Lead phytoextraction: species variation in lead uptake and translocation. New Phytologist, 134: 75-84.
- JOHNSON C.E., PETRAS R.J. 1998. Distribution of zinc and lead fractions within a forest spodosol. Soil Sci. Soc. Am J., 62: 782-789.
- KABAŁA C., KARCZEWSKA A., SZERSZEŃ L., 1996. Wstępne badania nad zawartością pierwiastków śladowych w glebach Parku Narodowego Gór Stołowych. Sympozjum Naukowe „Środowisko przyrodnicze PNGS”, Wyd. PNGS „Szczeliniec” 87-90.
- KABAŁA C. 1998. Pierwiastki śladowe w glebach Gór Izerskich. ZN AR we Wrocławiu, Rolnictwo LXXIII, 347: 95-106

- KABAŁA C., SZERSZEŃ L. 2002, Profile distributions of lead, zinc, and copper in Dystric Cambisols developed from granite and gneiss of the Sudety Mountains, Poland. *Water, Air and Soil Pollution*, 138: 307-317
- KABAŁA C., SZERSZEŃ L., KARCZEWSKA A., 2000. Całkowita zawartość i formy ołowiu w glebach leśnych Sudetów, W: „Ołów w środowisku - problemy ekologiczne i metodyczne” ZN PAN „Człowiek i Środowisko”, 21: 25-32.
- KABAŁA C., WALKIEWICZ A., KARCZEWSKA A., 1998. Pierwiastki śladowe w profilach torfów z Wielkiego Torfowiska Batorowskiego w Górach Stołowych. Seria “Szczeliniec”, wydawnictwo Parku Narodowego Gór Stołowych, 2: 15-21.
- KABATA-PENDIAS A., 1965. Badania geochemiczno-mineralogiczne gleb wytworzonych z granitów i bazaltów Dolnego Śląska, *Rocz. Nauk Roln.*, t. 90-A-1: 1-55.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa.
- KARCZEWSKA A., KABAŁA C., SZAFlicka B., 1998. Metale ciężkie w glebach Parku Narodowego Gór Stołowych wzdłuż Szosy 100 Zakrętów. Seria “Szczeliniec”, wydawnictwo Parku Narodowego Gór Stołowych, 2: 9-14.
- KOCOWICZ A., 2000. Zawartość ołowiu w wybranych glebach leśnych i darniowych Karkonoskiego Parku Narodowego, W: „Ołów w środowisku - problemy ekologiczne i metodyczne” ZN PAN „Człowiek i Środowisko”, 21: 33-40.
- LASKOWSKI S., SZERSZEŃ L., ROSZYK E. 1983. Mikroelementy w różnych rodzajach i kategoriach gleb wietrzeniowych Sudetów. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 242: 43-50.
- LEE B.D., CARTER B.J., BASTA N.T., WEAVER B. 1997. Factors influencing heavy metals distribution in six Oklahoma benchmark soils, *Soil Sci. Soc. Am J.* 61: 218-223.
- MACIASZEK W. 1986. Studia dotyczące akumulacji metali ciężkich w glebach Puszczy Niepołomickiej. *Zesz. Nauk. AR, Kraków, Rozprawa* 102.
- MARTINEZCORTIZAS A., PONTEVEDRAPOMBAL X, MUNOZ JCN, GARCJARODEJA E., 1997. Four thousand years of atmospheric Pb, Cd and Zn deposition recorded by the ombrothropic peat bog of Penido Vello (northwestern Spain). *Water, Air and Soil Pollution*, 100, 3-4: 387-403.
- MATUŁA J., WOJTUŃ B., TOMASZEWSKA K., ŻOŁNIERZ L. 1997, Charakterystyka ekologiczna niektórych zespołów roślinnych torfowisk Sudetów. W: *Geoekologiczne Problemy Karkonoszy*. Wyd. Acarus, Poznań: 277-287.
- MCBRIDE M.B. 1989. Reaction controlling heavy metal solubility in soils. W: *Advances in soil science*, vol.10, Springer-Verlag New York Inc.: 1-56.
- MCBRIDE M.B.: 1994. *Environmental chemistry of soils*, Oxford Univ. Press, New York, Oxford.
- NIEMYSKA-ŁUKASZUK J. 1993, Formy cynku, ołowiu i kadmu w glebach wybranych regionów Karpat Zachodnich. *Zesz. Nauk. AR, Kraków, Rozprawy* nr 187.
- NIEMYSKA-ŁUKASZUK J., MIECHÓWKA A., CIARKOWSKA K. 1998. Całkowita zawartość cynku w profilach Rankerów Tatrzańskiego Parku Narodowego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 464: 303-310.

- PETERS R.W. 1999. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *J. Hazardous Materials*, 4, 66, 1-2: 151-210.
- ROBERTS B.A., PROCTORS J. (red.). 1992. The ecology of areas with serpentinized rocks: a world view, Kluwer, Dordrecht.
- ROSS S. M. (red.), 1994. Toxic metals in soil-plant system. John Wiley and Sons Ltd., London.
- ROZPORZĄDZENIE MOŚZNIŁ 1998. Rozporządzenie MOŚZNIŁ w/s dopuszczalnych stężeń substancji zanieczyszczających w powietrzu, Dz. U. 1998, 55, 355
- SACHANBIŃSKI M. 1995. Środowisko geochemiczne Karkonoszy. W: Problemy ekologiczne wysokogórskiej części Karkonoszy. Instytut Ekologii Pan, Dziekanów Leśny: 11-34.
- SCHWARZ A., WILCKE W., KOBZA J., ZECH W.: 1999, Spatial distribution of heavy metal concentrations as indicator of pollution sources at Mount Krizna (Great Fatra, central Slovakia), *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 162: 421-428.
- SKIBA S., DREWNIK M., SZMUC R., 1994. Metale ciężkie w glebach wybranych rejonów Karkonoszy, w: Karkonoskie Badania Ekologiczne, II Konferencja, Dziekanów Leśny, 17-19 I 1994, Ofic. Wyd. IE PAN: 125-134.
- SKIBA S., DREWNIK., SZMUC R. 1995. Zawartość metali ciężkich w powierzchniowych poziomach gleb Karkonoszy. *Zesz. Probl. Post. Nauk. Roln.*, 418, 1: 353- 360.
- SKŁODOWSKI P., MACIEJEWSKA A., 1986. Pierwiastki śladowe w glebach wytworzonych z piaskowców triasowych. *Rocz. Glebozn.*, 37, 1: 67-77.
- SKŁODOWSKI P., MACIEJEWSKA A., SZAFRANEK A., 1988. Wpływ procesu bielcowania na rozmieszczenie pierwiastków śladowych w profilach gleb bielcowych. *Rocz. Glebozn.*, 39, 4: 113-128.
- STRZYSCZ Z., CHRÓST L., 1995. Okreslenie depozycji niektórych metali ciężkich na przykładzie torfowiska wysokiego na Hali Izerskiej. W: problemy ekologiczne wysokogórskiej części Karkonoszy. Instytut Ekologii Pan, Dziekanów Leśny: 123-130.
- SZCZUBIAŁKA Z. 1978. Badania nad rozmieszczeniem Al, Fe, Mn, Zn, Cu w glebach leśnych pod drzewostanem sosnowym. *Rocz. Glebozn.*, 39, 3: 79-89.
- SZERSZEŃ L., CHODAK T., BORKOWSKI J., BOGDA A., KARCZEWSKA A. 1995: Stan środowiska glebowego Dolnego Śląska. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 418, 1: 61-74.
- SZOPKA K. 2000. Całkowita zawartość oraz profilowe rozmieszczenie ołowiu w glebach bielcowych i brunatnych wytworzonych z piaskowców na terenie Gór Stołowych. *Zesz. Probl. Roln.*, 471, 1: 1159-1166
- WEST S., CHARMAN D.J., GRATTAN J.P., CHERBURKIN A.K., 1997. Heavy metals in Holocene peats from south west England: Detecting mining impacts and atmospheric pollution, *Water Air and Soil Pollution*, 100, 3-4: 343-353.
- WOŹNIAK L. 1996. Biogenne pierwiastki metaliczne i niektóre metale ciężkie w glebach i roślinach Bieszczadów. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie, Rozprawy*, 216.