

JOLANTA KOMISAREK

Katedra Gleboznawstwa i Rekultywacji
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

PRZESTRZENNA OCENA ZAWARTOŚCI MIEDZI I CYNKU W LEŚNYCH GLEBACH PŁOWYCH BIELICOWANYCH POWIERZCHNI TESTOWEJ „WIGRY” ZINTEGROWANEGO MONITORINGU ŚRODOWISKA PRZYRODNICZEGO

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań nad zmiennością przestrzenną zawartości ruchomych i „labilnych” form miedzi i cynku w poziomie umbric w leśnych glebach płowych bielcowanych. Badania te przeprowadzono na glebowej powierzchni testowej „Wigry” wytypowanej do badań stacjonarnych w ramach Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego. Próby do badań laboratoryjnych pobrano z poziomu umbric, z głębokości od 0 do 20 cm z powierzchni 1600 m². Formy ruchome miedzi i cynku ekstrahowano z gleb 1-molowym roztworem kwasu solnego (ZALECENIA NAWOZOWE... 1985), natomiast formy „labilne” – 0,005-molowym roztworem DTPA (LINDSAY i NORVELL 1978). Zmienność przestrzenną zawartości miedzi i cynku w glebach określono metodami geostatystycznymi. Wykorzystując strukturę zmienności przestrzennej, wykreślono mapy izolinii zawartości badanych pierwiastków w poziomie umbric. Z przeprowadzonej analizy składowych głównych wynika, że miedź i cynk ekstrahowane z gleb najbardziej są związane z zawartością węgla organicznego i wielkością kationowej pojemności wymiennej. Pierwiastki te ekstrahowane roztworem DTPA wykazują większe zależności z zawartością węgla organicznego, natomiast ekstrahowane roztworem kwasu solnego – z kationową pojemnością wymienną. Na podkreślenie zasługuje fakt, że pomimo dużego natężenia badań na niewielkiej powierzchni zawartości miedzi i cynku w poziomie umbric wykazują dużą zmienność losową. Oznacza to, że na przestrzeni mniejszej niż odległość pomiędzy punktami pomiarowymi zawartość ta może różnić się nawet o 50%, stąd też pobranie z jakiejś gleby jednej czy dwóch prób i wnioskowanie na tej podstawie o stanie zanieczyszczenia lub zasobności gleb może być bardzo nieobiektywne.

Słowa kluczowe: miedź, cynk, zmienność przestrzenna, analiza składowych głównych, monitoring środowiska glebowego, gleby płowe bielcowane

Wstęp

Miedź i cynk są naturalnymi składnikami skorupy ziemskiej i z jednej strony należy je traktować jako niezbędne składniki wzrostu i rozwoju roślin, z drugiej zaś – kiedy dostają się do środowiska w nadmiernych ilościach – jako substancje je zanieczyszczające (metale ciężkie). Ocena ryzyka zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego metalami ciężkimi jest istotna na terenach wykorzystywanych zarówno na cele rolnicze, jak i pozarolnicze, bowiem duża aktywność ludzka w minionym wieku wyraźnie zmieniła bilans niektórych metali oraz ich biochemiczne i geochemiczne cykle, dlatego wraz ze wzrastającą ingerencją człowieka w środowisko przyrodnicze należy coraz uważniej rejestrować i analizować zmiany zachodzące w glebach i w ekosystemach terestrycznych (MARCINEK i KOMISAREK 2002, TERELAK i IN. 1999). Do tego celu, oprócz badań o charakterze jakościowym, niezbędne są badania ilościowe, zmierzające do uchwycenia zmian właściwości chemicznych i fizykochemicznych gleb w czasie i przestrzeni, a tym samym – do określenia trendów ewolucyjnych środowiska glebowego (MARCINEK i KOMISAREK 1998, 2002).

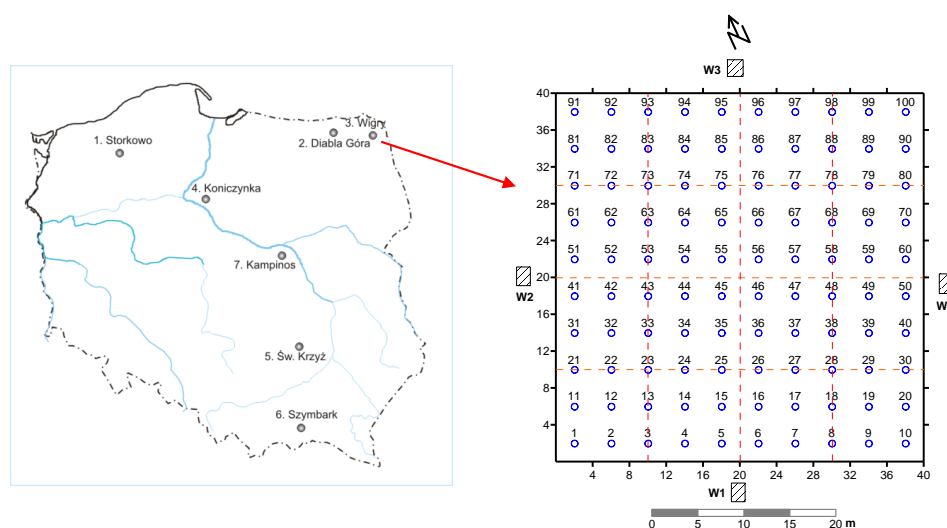
W pracy niniejszej przedstawiono wyniki badań nad przestrzennym zróżnicowaniem zawartości rozpuszczalnych oraz „labilnych” (dostępnych dla roślin) form miedzi i cynku w poziomie akumulacyjno-próchnicznym leśnych gleb płowych bielcowanych. Badania te przeprowadzono na stacjonarnej powierzchni testowej „Wigry” Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego, która została wytypowana do śledzenia krótko- i długookresowych zmian zachodzących w środowisku glebowym na skutek silnej antropopresji (MARCINEK 1995). Przestrzenne zróżnicowanie zawartości miedzi i cynku w badanych glebach określono z zastosowaniem metod geostatystycznych i analizy fraktalnej.

Material i metody

Badania przeprowadzono na powierzchni testowej Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego zlokalizowanej w oddziale 85/158 w Wigierskim Parku Narodowym, w obrębie zlewni rzeki Czarna Hańcza, na odcinku Sobolewo – ujście rzeki do jeziora Wigry (rys. 1).

Powierzchnia ta występuje na granicy moreny martwego lodu i równiny sandrowej. Materiałami macierzystymi gleb powierzchni testowej są mało wysortowane utwory gruboziarniste – piaski i piaski słabogliniaste szkieletowate, przechodzące w głębszych partiach solum w utwory szkieletowe. Szkielet stanowią tutaj żwiry o różnej granulacji, a także dobrze obtoczone kamienie małe i średnie oraz gruz. Są to wszystkie utwory czwartorzędowe powstałe w okresie delatacyjnym lodowca fazy pomorskiej. Z utworów tych wytworzyły się gleby płowe bielcowane.

Wytypowana do badań stacjonarnych, w ramach Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego, powierzchnia testowa stanowi kwadrat o boku 40 m (1600 m²). Powierzchnię opróbowano metodą transektów. Odległość punktów w transektach oraz między transektami była stała i wynosiła 4 m (rys. 1 B). Z powierzchni pobrano 100 prób monolitycznych o strukturze naruszonej z głębokości od 0 do 20 cm według zasad opisanych w pracach MARCINKA (1995) oraz MARCINKA i KOMISAREK (1998, 2002).



Rys. 1. Lokalizacja powierzchni badawczej i schemat opróbowania
Fig. 1. Location of study area and scheme of sampling

W powietrznie suchych próbach glebowych oznaczono: skład granulometryczny, zawartość węgla organicznego, odczyn, kationową pojemność wymienną oraz skład kationów wymiennych – metodami opisanymi we wcześniejszej pracy (KOMISAREK 2000).

Zawartość miedzi i cynku w glebach oznaczono w 1-molowym roztworze kwasu solnego przy stosunku gleba : roztwór jak 1 : 10 (ZALECENIA NAWOZOWE... 1985) oraz w 0,005-molowym roztworze DTPA (LINDSAY i NORVELL 1978). DTPA jest kompleksorem naśladowującym naturalne kwasy organiczne, w związku z czym łatwo ekstrahuje rozpuszczalne i wymienne formy pierwiastków (tzw. formy labilne), co pozwala na oznaczenie aktualnie wymiennych i dostępnych dla roślin form metali. Z kolei kwas solny jest mocnym kwasem, pozwalającym na określenie potencjalnych ilości metali, które w określonych warunkach mogą być dostępne dla roślin lub migrować do wód gruntowych. Stężenia miedzi i cynku w roztworach po ekstrakcji określono metodą AAS.

Zmienność przestrzenną zawartości miedzi i cynku w badanych glebach określono metodami geostatystycznymi. Podstawową funkcją wykorzystywaną w praktyce jest funkcja semiwariancji (γ_k). Jest ona definiowana jako suma kwadratów różnic pomiędzy wartościami liczbowymi analizowanej charakterystyki glebowej Z , pomierzonej w punkcie x oraz w punkcie oddalonym o wektor odległości k ($x + k$) (WARRICK i IN. 1986):

$$\gamma_k = 1/2n_k \sum_{i=1}^{n(k)} (Z_x - Z_{x+k})^2 \quad (1)$$

gdzie:

n_k – liczba par obserwacji wziętych do analizy ($Z_x - Z_{x+k}$).

Po odłożeniu na osi rzędnych wartości γ_k , a na osi odciętych k , otrzymano semiwariogramy przedstawiające graficznie strukturę zmienności przestrzennej zawartości metali w badanych glebach. Struktura ta została wykorzystana do interpolacji wyników badań punktowych metodą Kriging:

$$Z_{x_0}^* = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot Z_{x_i} \quad (2)$$

gdzie:

$Z_{x_0}^*$ – wartość wyinterpolowana w punkcie x_0 ,

Z_{x_i} – wartości pomierzone w punktach $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$,

λ_i – współczynniki (ważone) uzyskane z semiwariogramu, gdy $\sum_{i=1}^n \lambda_i = 1$.

Wyliczone w ten sposób wagi pozwalają na uzyskanie wartości interpolowanej bez biasu, tj. wartość $Z_{x_0}^* - Z_{x_0} = 0$, a oszacowana wariancja jest minimalna.

Do oceny struktury zmienności przestrzennej zastosowano również analizę fraktalną, w której wykorzystuje się koncepcję samopodobieństwa lub powtarzalności obiektów. Analiza ta pozwala na ocenę zmienności obiektów w jednej skali i ich powtarzalność w innej. Przestrzenna struktura powierzchni fraktalnej może być opisana równaniem:

$$E[(Z_x - Z_{x+k})^2] \propto |k|^{2H}$$

gdzie:

Z_x i Z_{x+k} – jak w równaniu (1),

H – wykładnik Hursta ($0 < H \leq 1$).

Wykładniki H i D są zależne:

$$D = d + 1 - H$$

gdzie:

D – wymiar fraktalny,

d – odległość euklidesowa układu, w którego obrębie fraktalny rozkład jest opisywany.

Dla linii, powierzchni i objętości d przyjmuje odpowiednio wartości: 1, 2, 3. W niniejszym opracowaniu wymiar fraktalny obliczono według równania, które podają BIAN i WALSH (1993):

$$D = 3 - b/2$$

gdzie:

b – nachylenie prostej semiwariogramu przedstawionego w układzie współrzędnych logarytmicznych ($\log \gamma - \log k$).

Ponadto, w celu pełnego powiązania ekstrahowanych z gleb metali z właściwościami glebowymi, zastosowano analizę składowych głównych (PCA).

Wyniki i dyskusja

W obrębie powierzchni testowej dominują gleby płowe bielcowane wytworzone ze zwirowatych piasków gliniastych. Choć gleby te były krótko użytkowane rolniczo (około 100 lat), to jednak charakteryzują się obecnością dużej miąższości poziomu akumulacyjno-próchnicznego (15-20 cm). Najczęściej jest to poziom umbric, wykazujący uziarnienie piasków słabogliniastych, kwaśny odczyn, małe zdolności sorpcyjne oraz niewielką zawartość frakcji ilastej (tab. 1). Są to gleby w małym stopniu przekształcone przez człowieka i reprezentują obszar niezanieczyszczony metalami ciężkimi, dlatego też zagadnienie zawartości miedzi i cynku w analizowanych glebach należy rozpatrywać w aspekcie naturalnej ich zasobności w te pierwiastki. Zasobność ta wykazuje określoną zmienność przestrzenną uwarunkowaną zawartością i jakością materii organicznej, odczynem oraz składem granulometrycznym i mineralogicznym.

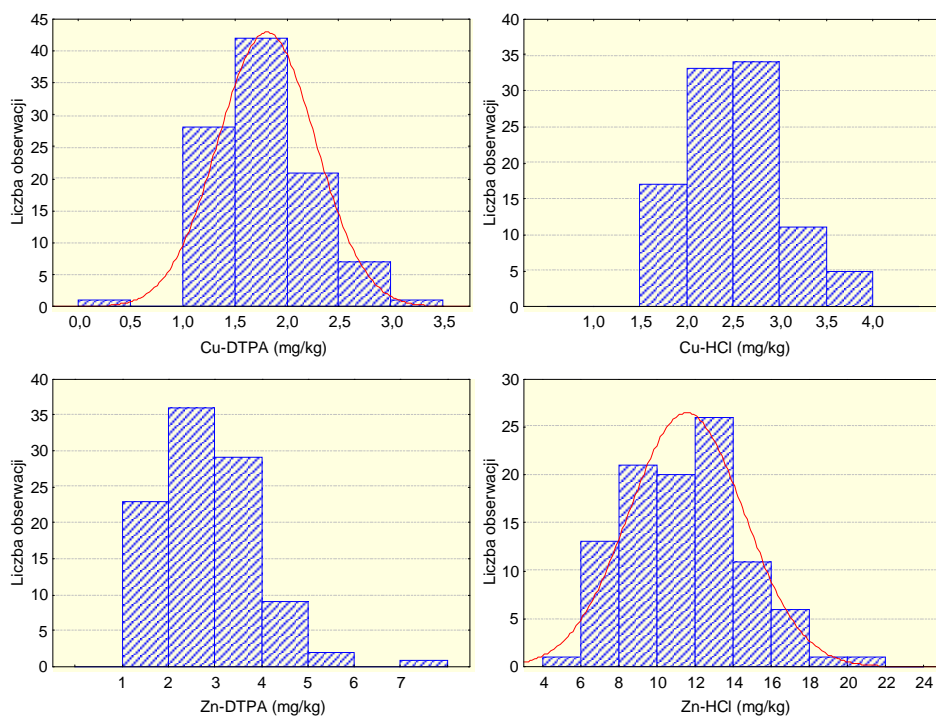
Tabela 1. Podstawowe statystyki właściwości badanych gleb
Table 1. Basic statistics of properties of investigated soils

Statystyka	C _{org}	H	KPW _s	H _w	pH	Cu-HCl	Zn-HCl	Cu-DTPA	Zn-DTPA
	%		cmol ₍₊₎ /kg			mg/kg			
Minimum	0,89	0	1,85	0,02	3,49	1,60	5,90	0,39	1,17
Maksimum	6,91	5	7,76	3,61	6,7	4,00	21,4	3,15	5,69
Średnia	2,78	2,45	3,98	1,67	4,10	2,54	11,45	1,71	2,77
Przedział ufności	±0,20	±0,27	±0,25	±0,19	±0,10	±0,11	±0,61	±0,12	±0,19
Odchylenie standardowe	0,97	1,34	0,99	0,97	0,51	0,57	3,09	0,62	0,94
Skośność	1,17	-0,11	0,71	-0,20	2,02	0,45	0,49	-0,02	0,45
Kurtoza	2,63	-1,11	1,88	-0,99	6,59	-0,11	-0,01	-0,002	-0,05
V (%)	36	55	25	58	12	23	27	36	34

KPW_s – kationowa pojemność wymienna określona jako suma kationów zasadowych i kwasowości wymiennej.

H_w – kwasowość wymienna.

Pomimo że próby gleb pobrano z niewielkiej powierzchni, zawartości w nich miedzi i cynku wykazują znaczne zróżnicowanie. Średnia zawartość miedzi ekstrahowanej z gleb za pomocą roztworu DTPA wynosiła 1,71±0,12 mg/kg i była mniej więcej o 50% mniejsza od ilości miedzi oznaczonej w roztworze kwasu solnego. Najczęściej jednak zawartość miedzi ekstrahowanej roztworem DTPA mieściła się w zakresie od 1 do 2 mg/kg, a roztworem kwasu solnego – od 2 do 3 mg/kg gleby (rys. 2). Nieco większe wartości współczynników zmienności obserwuje się w przypadku metali ekstrahowanych roztworem DTPA aniżeli kwasu solnego (tab. 1). Dzieje się tak dlatego, że 1-molowy roztwór kwasu solnego charakteryzuje się większą siłą jonową aniżeli DTPA,

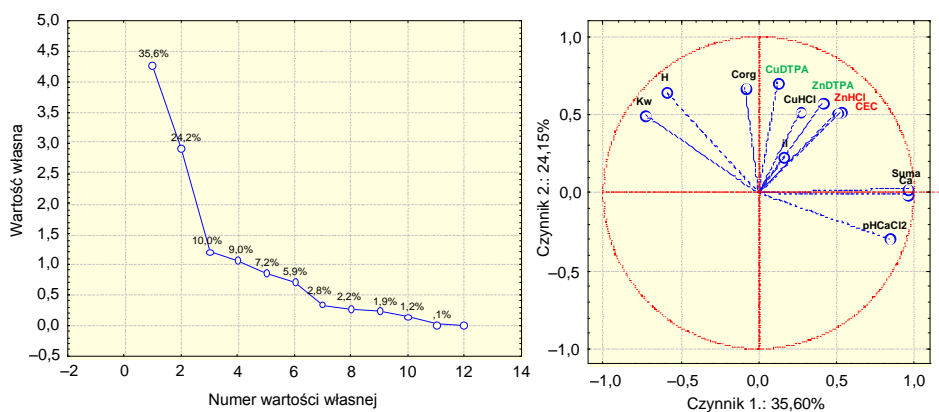


Rys. 2. Histogramy zawartości miedzi i cynku ekstrahowanych z gleb roztworami DTPA i HCl
 Fig. 2. Histograms of contents of copper and zinc extracted from soils by DTPA and HCl solutions

a ponadto miedź wykazuje tendencje do tworzenia silnych kompleksów z materią organiczną, przez co nie jest efektywnie ekstrahowana, szczególnie z poziomów akumulacyjno-próchnicznych, roztworem DTPA. Oceniając zasobność badanych gleb w miedź ekstrahowaną roztworem kwasu solnego, należy stwierdzić, że charakteryzują się one średnią i dużą zasobnością w ten pierwiastek.

Zawartości cynku ekstrahowanego z gleb roztworem DTPA mieściły się w zakresie od 1,17 do 5,69 mg/kg i były średnio około czterokrotnie mniejsze od ilości ekstrahowanych roztworem kwasu solnego (tab. 1). Najczęściej zawartość cynku ekstrahowanego z gleb roztworem DTPA wynosiła od 1 do 4 mg/kg, a roztworem kwasu solnego – od 8 do 14 mg/kg (rys. 2). Pomimo iż badane gleby pod względem agronomicznym należy zaliczyć do bardzo lekkich i lekkich, to charakteryzują się one dużą zasobnością w cynk; jest to związane przede wszystkim z zasobnością polodowcowych materiałów macierzystych i wytworzonych z nich gleb w ten pierwiastek. Ze względu na to, że badany obszar jest obszarem leśnym, a gleby były w XIX wieku, krótko użytkowane rolniczo, wpływ antropogeniczny należy ograniczyć do opadów pyłowych zawierających śladowe ilości miedzi i cynku. Na obszarach naturalnych lub słabo przekształconych przez człowieka zawartość metali jest ściśle związana z rodzajem materiałów macierzystych (KABATA-PENDIAS i PENDIAS 2001), ich stopniem przekształcenia przez

procesy pedogeniczne, warunkujące właściwości glebowe, a także z roślinnością, sposobem użytkowania, warunkami klimatycznymi i innymi czynnikami (WILSON i IN. 2008). Z danych literaturowych wynika, że największy wpływ na dynamikę i zawartość metali w glebach mają ich właściwości fizykochemiczne, takie jak odczyn pH (MCBRIDE i BLASIAK 1979, CAVALLARO i MCBRIDE 1980), kationowa pojemność wymienna, zawartość materii organicznej (ELLIOTT 1986) i skład mineralogiczny (CAVALLARO i MCBRIDE 1984, MARTINEZ i MOTTO 2000). W niniejszej pracy uzyskano istotne statystycznie zależności pomiędzy zawartością miedzi i cynku w glebach a ich odczynem, zawartością węgla organicznego, kationową pojemnością wymienną i zawartością frakcji ilastej, ale wartości te nie są duże. Może to być spowodowane niewielką ilością frakcji ilastej w glebach (tab. 1), bardzo kwaśnym odczynem i małą aktywnością grup funkcyjnych próchnicy, a także zmiennością przestrzenną każdej z tych właściwości. Sorpcja cynku przez substancję organiczną jest uzależniona od odczynu. Przy wartości pH około 5,8 cynk jest wiązany przez kwasy huminowe, natomiast przy mniejszych wartościach sorpcja prawie zanika (KABATA-PENDIAS i PENDIAS 2001). W celu określenia wzajemnych relacji pomiędzy ilościami ekstrahowanych z gleb metali a ich właściwościami fizykochemicznymi przeprowadzono analizę składowych głównych (PCA). Analiza ta pozwala na redukcję zmiennych, wykrycie struktury, ogólnych prawidłowości i powiązań między zmiennymi, a także opis i klasyfikację badanych obiektów w nowych (ortogonalnych) przestrzeniach, zdefiniowanych przez zmienne (GIRI 1996). Na rysunku 3 oraz w tabeli 2 zamieszczono wyniki analizy PCA. Ponieważ właściwości gleb wzięte do analizy są wyrażone w różnych jednostkach, składowe główne obliczono z wykorzystaniem macierzy korelacji. Na podstawie przeprowadzonej analizy PCA można przekształcić 11 zmiennych w trzy składowe ortogonalne, które łącznie wyjaśniają 70% ogólnej wariancji (rys. 3 A). Pierwsza składowa (czynnik 1), wyjaśniająca



Rys. 3. Analiza składowych głównych: A – wykres wartości własnych macierzy korelacji (osypiska) przedstawiający udział poszczególnych składowych w wyjaśnieniu wariancji ogólnej, B – konfiguracja zmiennych w układzie dwóch pierwszych osi czynnikowych (składowych głównych)

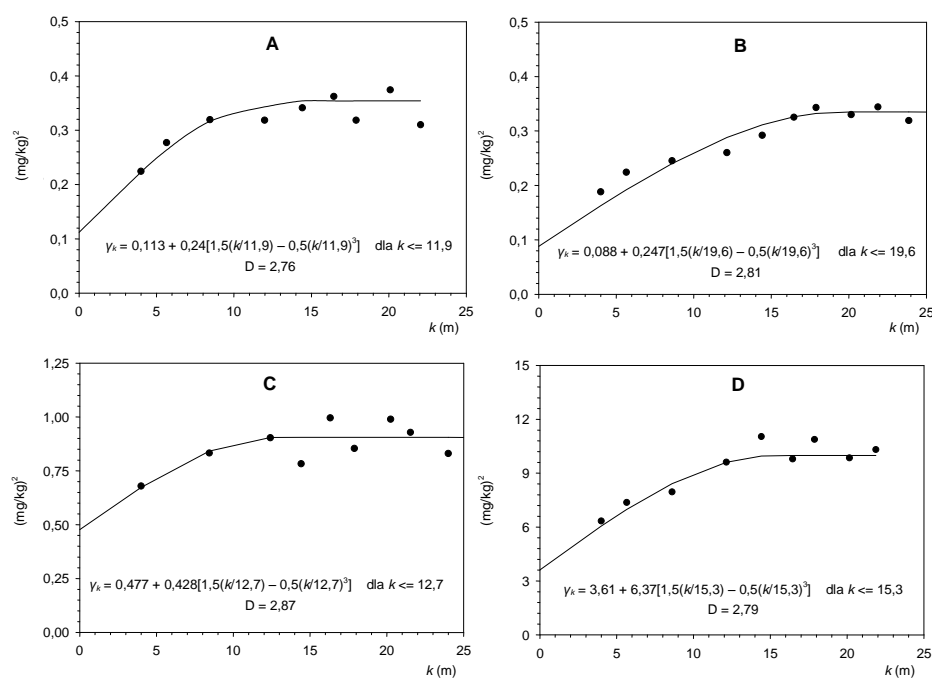
Fig. 3. PCA analysis: A – plot representing percentage of explained variance by each PC, B – projection of variables on the plane defined by factor 1 (PC1) and factor 2 (PC2)

Tabela 2. Ładunki czynnikowe dla pierwszych trzech składowych analizowanych właściwości
 Table 2. Values of the first three extracted factor loadings for the studied properties

Zmienna – oznaczenie	Czynnik 1.	Czynnik 2.	Czynnik 3.
Frakcja iłowa – ił	0,160	0,234	0,821
Wapń wymienny – Ca	0,957	-0,010	-0,126
Suma kationów zasadowych – Suma	0,962	0,029	-0,106
pH w CaCl ₂ – pH _{CaCl₂}	0,843	-0,294	-0,134
Kwasowość wymienna – K _w	-0,731	0,497	-0,139
Wodór wymienny – H	-0,597	0,648	-0,084
Węgiel organiczny – C _{org}	-0,086	0,674	-0,426
Kationowa pojemność wymienna – CECs	0,531	0,516	-0,269
Miedź oznaczona w roztworze DTPA – Cu-DTPA	0,123	0,705	0,146
Miedź oznaczona w roztworze HCl – Cu-HCl	0,270	0,523	0,375
Cynk oznaczony w roztworze DTPA – Zn-DTPA	0,413	0,576	-0,118
Cynk oznaczony w roztworze HCl – Zn-HCl	0,507	0,515	0,173
Wyjaśniona wariancja (%)	35,6	24,2	10,05

35,6% wariancji, najsilniej jest związana z zawartością wapnia wymiennego, sumą kationów zasadowych oraz odczynem gleby (tab. 2). Zależność tę wyraźnie prezentuje rysunek 3 B: im dłuższy wektor wewnątrz koła, tym większa współzależność ze składową. Długość wektorów kierunkowych łączących punkty reprezentujące zmienne z początkiem układu współrzędnych jest równa zasobom informacyjnym tych zmiennych przenoszonym przez dwie pierwsze główne składowe. Druga składowa (wyjaśniająca 24,2% wariancji) najsilniej jest związana z zawartością miedzi ekstrahowanej roztworem DTPA, z wodorem wymiennym i z zawartością węgla organicznego (tab. 2, rys. 3 B). Trzecia składowa, wyjaśniająca 10% wariancji ogólnej, jest związana z zawartością frakcji iłowej (tab. 2). Po przeanalizowaniu rozmieszczenia podstawowych właściwości gleb oraz ilości ekstrahowanych z nich metali na wykresie współrzędnych czynnikowych (rys. 3 B) można stwierdzić, że miedź i cynk ekstrahowane z gleb najsilniej są skorelowane z zawartością materii organicznej i wielkością kationowej pojemności wymiennej, przy czym wektory miedzi i cynku ekstrahowanych roztworem DTPA są położone bliżej wektora określającego zawartość węgla organicznego, natomiast metale ekstrahowane roztworem kwasu solnego wykazują dodatnią korelację z wielkością kationowej pojemności wymiennej (CECs). Jest to prawdopodobnie związane z tym, że roztwór DTPA naśladuje słabe kwasy organiczne, a ponieważ analizowane gleby wykazują bardzo kwaśny odczyn, istnieje niewielka ilość ładunków w glebie słabo wiążących analizowane pierwiastki. Z rysunku 3 B wynika również, że zawartość wapnia wymiennego i kationów zasadowych w glebach oraz ich odczyn są ujemnie skorelowane z kwasowością wymienną i wodorem wymiennym; wektory znajdują się niemal naprzeciw. Jeśli wektory są prostopadłe, to zmienne nie są skorelowane. Dotyczy to trzech zmiennych: wapnia wymiennego, sumy kationów zasadowych i odczynu, które nie są skorelowane z zawartością węgla organicznego.

Glebowe powierzchnie testowe do badań stacjonarnych w ZMŚP charakteryzują się dużym natężeniem badań na małych powierzchniach, co pozwala na wyeliminowanie błędów subiektywnych i ograniczenie błędów przypadkowych (MARCINEK 1995, MARCINEK i KOMISAREK 1998, 2002). Z drugiej strony duże natężenie badań pozwala na wykazanie znacznej heterogeniczności środowiska glebowego, a przez to zmienności losowej i systematycznej. Strukturę zmienności przestrzennej opisano za pomocą semiwariogramów empirycznych, do których dopasowano modele teoretyczne. Najlepsze dopasowanie danych empirycznych uzyskano dla modelu sferycznego, który opisuje postępujący (wraz ze wzrostem odległości między każdą parą punktów) spadek korelacji przestrzennych, aż do osiągnięcia pewnej odległości, po której przekroczeniu wartość korelacji jest równa zero. Z zamieszczonych na rysunku 4 semiwariogramów wynika, że zawartości miedzi i cynku w badanych glebach wykazują dużą zmienność losową w ogólnej strukturze zmienności przestrzennej. Obecność zmienności losowej świadczy o tym, że zmiana zawartości analizowanych pierwiastków może wystąpić na przestreni mniejszej aniżeli odległości pomiędzy punktami pomiarowymi. Zmienność losowa w przypadku miedzi ekstrahowanej roztworami DTPA i kwasu solnego wynosi odpowiednio 0,69 i 0,296 mg/kg, a w przypadku cynku – 0,69 i 1,91 mg/kg. Największą zmienność losową stwierdzono przy ekstrakcji cynku roztworem DTPA. Dużą zmienność losową zawartości analizowanych pierwiastków potwierdzają również obliczone

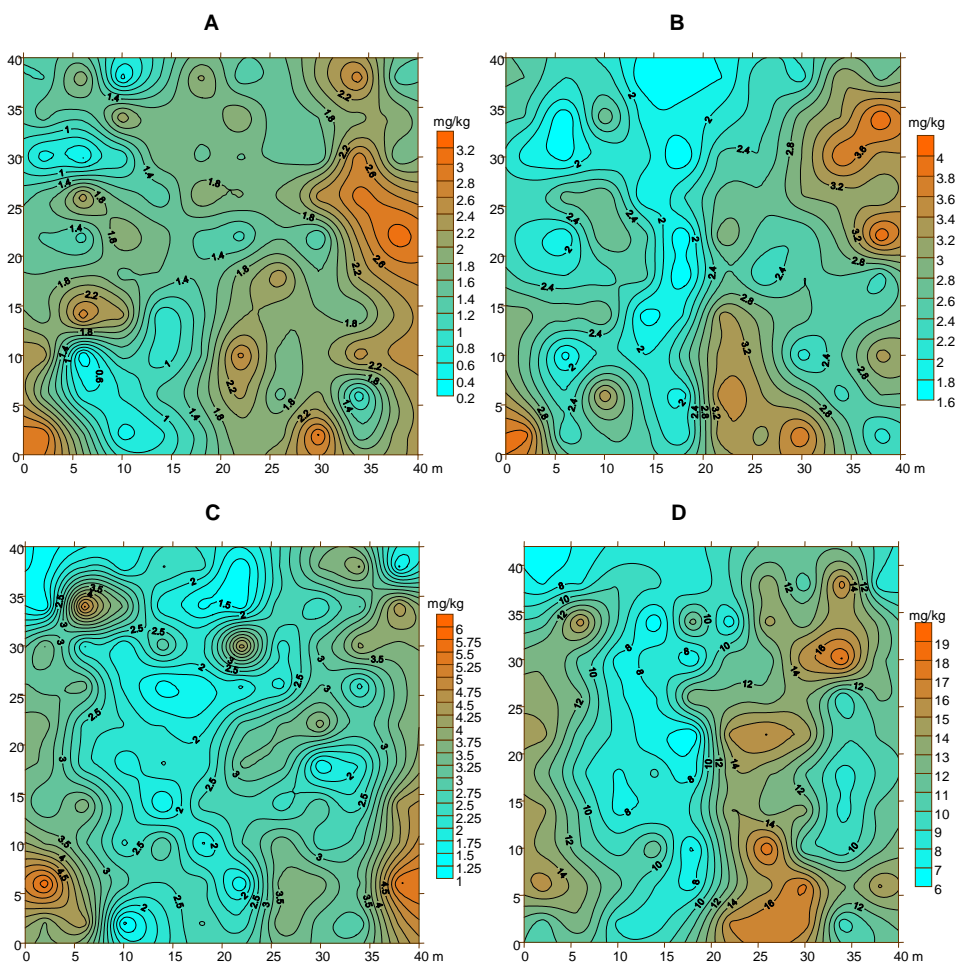


Rys. 4. Semiwariogramy zmienności przestrzennej zawartości miedzi (A, B) i cynku (C, D) ekstrahowanych z gleb roztworami DTPA (A, C) i HCl (B, D)

Fig. 4. Semivariograms of copper (A, B) and zinc (C, D) extracted from soils by DTPA (A, C) and HCl (B, D) solutions

wymiary fraktalne (rys. 3). Najmniejszą wartością wymiaru fraktalnego charakteryzuje się zawartość miedzi „labilnej”, natomiast największą – zawartość cynku „labilnego”. Uzyskane duże wartości wymiaru fraktalnego ($D > 2,5$) wskazują jednocześnie, że zawartości miedzi i cynku w badanych glebach płowych bielcowanych charakteryzują się zmiennością krótkiego zasięgu (ang. *short range*) z dużym udziałem składnika losowego.

Z zamieszczonych semiwariogramów wynika, że pomimo znacznego udziału zmienności losowej w ogólnej strukturze zmienności przestrzennej badane pierwiastki wykazują określoną prawidłowość w rozmieszczeniu przestrzennym; zawartość miedzi na powierzchni testowej „Wigry” jest skorelowana w zakresie od 12,9 do 19,6 m, a cynku – od 12,6 do 15,3 m (rys. 4).



Rys. 5. Mapy izolinii zawartości miedzi (A, B) i cynku (C, D) ekstrahowanych z gleb roztworami DTPA (A, C) i HCl (B, D)

Fig. 5. Maps of copper (A, B) and zinc (C, D) extracted from soils by DTPA (A, C) and HCl (B, D) solutions

Wykorzystując dopasowane modele semiwariancji, opisujące strukturę zmienności przestrzennej, wykreślono mapy izolinii zawartości ruchomych i labilnych form miedzi i cynku (rys. 5). Z zamieszczonych map wynika, że przestrzenne zróżnicowanie zawartości miedzi i cynku ekstrahowanych roztworem kwasu solnego wykazuje pewną anizotropię. Z przeprowadzonej analizy PCA wynika, że zarówno ekstrahowane z gleby metale, jak i inne jej właściwości charakteryzują się dużą złożonością, trudno jest jednoznacznie wyjaśnić taki rozkład zawartości w poziomie umbric badanych pierwiastków. Pewnych informacji mogłaby dostarczyć analiza *cross*-wariancji.

Analizując zagadnienie zmienności przestrzennej zawartości miedzi i cynku, należy podkreślić, że duża zmienność tych pierwiastków, jak również innych właściwości glebowych, nie jest niczym nadzwyczajnym: jest swoistą i nieuniknioną cechą materiałów glebowych związaną ze zróżnicowaniem czynników i wzajemnie nakładających się procesów naturalnych i sztucznie wymuszonych przez człowieka (MARCINEK 1992, KOMISAREK 1994, WILDING i DREES 1983). Należy mieć to na uwadze przy pobieraniu prób glebowych, na których podstawie określa się zasobność lub zanieczyszczenie gleb.

Wnioski

1. Badane gleby wykazują umiarkowaną i dużą zasobność w ruchome i „labilne” formy miedzi i cynku.
2. Pomimo dużego natężenia badań na małej powierzchni zawartości miedzi i cynku w poziomie umbric gleb płowych bielcowanych wykazują dużą zmienność losową w ogólnej strukturze zmienności przestrzennej. Skorelowane są one w przestrzeni do odległości wynoszącej od 12,6 do 19,9 m.
3. Z przeprowadzonej analizy składowych głównych wynika, że miedź i cynk ekstrahowane z gleb są najbardziej związane z zawartością węgla organicznego i wielkością kationowej pojemności wymiennej. Pierwiastki te ekstrahowane roztworem DTPA wykazują większą korelację z zawartością węgla organicznego, natomiast ekstrahowane roztworem kwasu solnego wykazują większą zależność od kationowej pojemności wymiennej.

Literatura

- BIAN L., WALSH S.J., 1993. Scale dependencies of vegetation and topography in a mountainous environment of Montana. Prof. Geogr. 45: 1-11.
- CAVALLARO N., MCBRIDE M.B., 1980. Activities of Cu^{+2} and Cd^{+2} in soil solutions as affected by pH. Soil Sci. Soc. Am. J. 44: 729-732.
- CAVALLARO N., MCBRIDE M.B., 1984. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 48: 1050-1054.
- ELLIOTT H.A., LIBERATI M.R., HUANG C.P., 1986. Competitive adsorption of heavy metals by soils. J. Environ. Qual. 15: 214-219.
- GIRI N.C., 1996. Multivariate statistical analysis. Dekker, New York.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 2001. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton.

Komisarek J., 2008. Przestrzenna ocena zawartości miedzi i cynku w leśnych glebach płowych bielcowanych powierzchni testowej „Wigry” Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego. *Nauka Przyr. Technol.* 2, 3, #22.

- KOMISAREK J., 1994. Zmienność przestrzenna czarnych ziem i gleb płowych falistej moreny dennej Równiny Kościańskiej. *Rocz. AR Pozn.* 268, *Melior. Inż. Środ.* 15, cz. 2: 205-217.
- KOMISAREK J., 1997. Spatial variability of content and accumulation of mobilisable forms of Cu, Zn, Mn, Fe and Pb in soils of Kościan Plain. *Rocz. AR Pozn.* 294, *Melior. Inż. Środ.* 19, cz. 1: 21-30.
- KOMISAREK J., 2000. Kształtowanie się właściwości gleb płowych i czarnych ziem oraz chemizmu wód gruntowych w katenie falistej moreny dennej Pojezierza Poznańskiego. *Rocz. AR Pozn. Rozpr. Nauk.* 307.
- LINDSAY W.L., NORVELL W.A., 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421-428.
- MARCINEK J., 1992. Parametryzacja środowiska glebowego w aspekcie gospodarki wodnej gleb. *Probl. Agrofiz.* 67: 20-52.
- MARCINEK J., 1995. Badania gleboznawcze w programie Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego. W: ZMŚP – Zasady organizacji, system pomiarowy, metody badań. Red. A. Kostrzewski, M. Mazurek, A. Stach. *Bibl. Monit. Środ.*: 197-211.
- MARCINEK J., KOMISAREK J., 1998. Badania gleboznawcze nad zróżnicowaniem pokrywy glebowej w obrębie powierzchni testowej Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego w Storkowie. *Bibl. Monit. Środ.*
- MARCINEK J., KOMISAREK J., 2002. Metodyczne problemy stacjonarnych badań gleboznawczych nad zmianami w czasie i przestrzeni chemicznych i fizykochemicznych właściwości gleb. *Rocz. AR Pozn.* 342, *Melior. Inż. Środ.* 23: 299-310.
- MARTINEZ C.E., MOTTO H.L., 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environ. Pollut.* 107: 153-158.
- MCBRIDE M.B., BLASIAK J.J., 1979. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43: 866-870.
- TERELAK H., MOTOWICKA-TERELAK T., PONDEL H., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., PIETRUCH C., 1999. Monitoring chemizmu gleb ornich. *Bibl. Monit. Środ.*
- WARRICK A.W., MEYERS D.E., NIELSEN D.R., 1986. Geostatistical methods applied to soil science. *Agron. Monogr.* 9 (Methods of soil analysis. P. 1. Physical and mineralogical methods. Red. R.A. Klute): 53-82.
- WILDING L.P., DREES L.R., 1983. Spatial variability and pedology. *Dev. Soil Sci.* 11 A (Pedogenesis and soil taxonomy. I. Concept and interaction. Eds. L.P. Wilding, N.E. Smeck, G.F. Hall): 83-116.
- WILSON M.A., BURT R., INDORANTE S.J., JENKINS A.B., CHIARETTI J.V., ULMER M.G., SCHEYER J.M. 2008. Geochemistry in the modern soil survey program. *Environ. Monit. Assess.* 139: 151-171.
- ZALECENIA NAWOZOWE. Cz. I. Liczby graniczne dla wyceny zawartości w glebach makro- i mikroelementów. 1985. IUNG Ser. P.

SPATIAL ANALYSIS OF THE COPPER AND ZINC CONTENT IN FOREST HAPLIC LUVISOLS (ARENIC, SPODIC) OF “WIGRY” SAMPLE AREA OF INTEGRATED MONITORING

Summary. In this work the spatial variability of the mobile and available forms of copper and zinc content in umbric horizon in the forest Haplic Luvisols (Arenic, Spodic) is presented. The research was carried out on the “Wigry” soil sampling area chosen for stationary investigations within the framework of the Environmental Integrated Monitoring. One hundred soil samples

Komisarek J., 2008. Przestrzenna ocena zawartości miedzi i cynku w leśnych glebach płowych bielcowanych powierzchni testowej „Wigry” Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego. *Nauka Przyr. Technol.* 2, 3, #22.

were collected from the umbric horizon (0-20 cm) from the surface of 1600 m². Mobile forms of copper and zinc were extracted from soil by 1 M hydrochloric acid and available forms were estimated in 0.005 M DTPA solution, according to LINDSAY and NORVELL (1978) procedure. Spatial variability of copper and zinc content in soil was estimated by geostatistical methods. The spatial distribution maps of the investigated metals were drawn by using the semivariogram analysis. Principal component analysis showed, that copper and zinc extracted from soil were controlled by organic carbon content and cation exchange capacity (CEC). These trace elements extracted with the DTPA solution showed greater relation with the organic carbon content unlike copper and zinc extracted by hydrochloric acid solution with the CEC. The results revealed that in spite of the large intensity of research on the small area, contents of copper and zinc in the umbric horizon showed large random variability; it means that copper and zinc content can differ at the space smaller than the distance between sampling points. The findings presented here indicate that deduction concerning soil abundance or soil pollution on the basis of one or two samples can be very nonsubjective.

Key words: copper, zinc, spatial variability, PCA, environmental soil monitoring, Haplic Luvisols (Arenic, Spodic)

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Jolanta Komisarek, Katedra Gleboznawstwa i Rekultywacji, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Piątkowska 94 E, 60-649 Poznań, Poland, e-mail: jolakom@up.poznan.pl

Zaakceptowano do druku – Accepted for print:

12.12.2008

Do cytowania – For citation:

*Komisarek J., 2008. Przestrzenna ocena zawartości miedzi i cynku w leśnych glebach płowych bielcowanych powierzchni testowej „Wigry” Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego. *Nauka Przyr. Technol.* 2, 3, #22.*