

Hanna Jaworska\*, Agata Bartkowiak\*

**ZAWARTOŚĆ CYNKU W POZIOMACH POWIERZCHNIOWYCH  
GLEB O NATURALNEJ I ANTROPOGENICZNIE PODWYŻSZONEJ  
ZAWARTOŚCI WĘGLANU WAPNIA**

**THE CONTENT OF ZINC IN SURFACE HORIZONS OF SOILS WITH  
NATURAL AND ANTHROPOLOGICALLY INCREASED CONCENTRATION  
OF CALCIUM CARBONATES**

**Słowa kluczowe:** gleba, pH, cynk.

**Key words:** soil, pH, zinc.

*The contamination by zinc in some regions, especially those industrially affected, is high (increased, enhanced) and exceeds the value of thousands of  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . The zinc balance in agricultural soils indicates gradual increase in concentration in pace (speed) of  $1,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  per 10 years. Zinc in soils is sorbed by organic mater – mechanism dependent on soil reaction. In the pH 5.8 sorption of humic acids reached 60% of its cation concentration, while in lower values almost disappears.*

*The aim of the research was comparative assessment of total content of zinc in soils with natural and anthropologically increased concentration of calcium carbonates.*

*Analysed material was sampled from the area of natural  $\text{CaCO}_3$  content – Unisławski Basin and from the area in the vicinity of cement plant in Małogoszcz on Małopolska Upland. The samples were taken at two depths: 0–20 cm and 20–40 cm. The total content of zinc after mineralization in the mixture of acids HF and  $\text{HClO}_4$  using Crock and Severson's [1980] procedure were determined using ASA method.*

*In the analysed soils regardless of the region the concentration of  $\text{CaCO}_3$  determined neutral or slightly alkaline reaction. The total content of zinc in soils neighboured with cement plant*

---

\* *Dr inż. Hanna Jaworska, dr inż. Agata Bartkowiak – Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, 85-029 Bydgoszcz, ul. Bernardyńska 6; tel.: 52 374 95 12; 52 374 95 26; e-mail: hjawor@utp.edu.pl; bartkowiak@utp.edu.pl*

*ranged between 49,65–73,30 mg·kg<sup>-1</sup> in surface horizons and 24,15–43,80 mg·kg<sup>-1</sup> in sub-surface horizons. In samples from Unisław Basin its content was from 12,63 to 18,58 mg·kg<sup>-1</sup> and from 7,32 to 18,77 mg·kg<sup>-1</sup> respectively. Only in the soils in the vicinity of Małogoszcz cement plant a significantly higher zinc content in surface horizons was noticed.*

## 1. WPROWADZENIE

Czynniki antropogeniczne, takie jak chemizacja rolnictwa, uprzemysłowienie, a przede wszystkim opad pyłów atmosferycznych, znacząco wpływają na ilość metali ciężkich w glebach [Haygarth i Jones 1992], co szczególnie wyraźnie odnosi się do zawartości cynku [Kabata-Pendias i in. 1993]. Zanieczyszczenie cynkiem w niektórych rejonach, przede wszystkim na terenach przemysłowych, jest podwyższone i przekracza wartość kilkunastu tysięcy mg·kg<sup>-1</sup>. Z bilansu cynku w glebach użytkowanych rolniczo wynika, że następuje stopniowe zwiększanie się jego zawartości, w tempie ok. 1,5 mg·kg<sup>-1</sup> na 10 lat. Gleba, ze względu na swoje właściwości fizyczne i chemiczne, może przeciwdziałać bądź sprzyjać potencjalnej toksyczności mikroelementów [Brümmer i in. 1986]. Cynk jest metalem o dużej labilności, będącym powszechnym składnikiem pyłów [Stone i Marsalek 1999], a w glebach ulega sorpcji przez substancję organiczną, której intensywność zależy od odczynu. W warunkach pH 5,8 kwasy huminowe wiążą cynk w 60% jego stężenia kationowego, natomiast w warunkach mniejszych wartości wiązanie to prawie zanika, dlatego pojawia się konieczność monitorowania jego zawartości oraz rozmieszczenia w glebach.

Celem przedstawionych badań była ocena całkowitych zawartości cynku w glebach o naturalnej i podwyższonej antropogenicznie zawartości węgla wapnia.

## 2. MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiły próbki gleb uprawnych o naturalnej zawartości CaCO<sub>3</sub> pochodzące z terenu Basenu Unisławskiego oraz z Wyżyny Małopolskiej, z obszarów sąsiadujących z cementownią w Małogoszczy, zlokalizowanych w różnej odległości od zakładów. Jest to obszar zbudowany z wapieni górnourajskich i kredowych piaskowców [Kondracki 2000]. Próbki glebowe pobrano z dwóch głębokości (0–20 i 20–40 cm), i oznaczono w nich uziarnienie, odczyn oraz zawartość C<sub>org.</sub> i CaCO<sub>3</sub> metodami powszechnie stosowanymi w laboratoriach gleboznawczych. Całkowite zawartości Zn oznaczono po mineralizacji w mieszaninie kwasów HF i HClO<sub>4</sub> metodą Crocka i Seversona [1980], z zastosowaniem ASA. Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach, w pracy przedstawiono średnie arytmetyczne wyników. W celu sprawdzenia poprawności wyników i dokładności pomiaru przeprowadzono analizę materiału certyfikowanego Till-3 i SV-M oraz wykonano tzw. próby zerowe, które poddano identycznej procedurze analitycznej, jak materiał glebowy.

### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

Badane gleby charakteryzują zróżnicowane właściwości fizyko-chemiczne oraz całkowita zawartość cynku. Próbkę glebowe pochodzące z okolic Cementowni „Małogoszcz” charakteryzowało podobne uziarnienie i zostały zaklasyfikowane do grupy granulometrycznej: piasek gliniasty i piasek słabo gliniasty [PTG 2009]. W kategoriach agrotechnicznych są to gleby lekkie, o zawartości frakcji piasku w zakresie 78–84%, pyłu – 11–17% i iltu koloidalnego – 4–8% [PTG 2009]. Gleby o takim uziarnieniu charakteryzują się niskimi właściwościami buforowymi i są wrażliwe na zanieczyszczenia [Dąbkowska-Naskręt i in. 2002]. Próbkę glebowe z Basenu Unisławskiego charakteryzowało duże zróżnicowanie zawartości frakcji o  $\phi < 0,002$  mm i zaklasyfikowano je do następujących grup granulometrycznych [PTG 2009]: glina lekka, glina ciężka, glina ciężka pylasta, ilt i ilt pylasty (tab.1).

**Tabela 1.** Uziarnienie analizowanych gleb

**Table 1.** Texture of analysed soils

Próbka	Poziom	Udział frakcji, %		
		2–0,05 mm	0,05–0,002 mm	< 0,002 mm
Cementownia „Małogoszcz”				
I	a	81,0	13,0	6,0
	b	86,0	11,0	3,0
II	a	83,0	12,0	5,0
	b	78,0	14,0	8,0
III	a	84,0	11,0	5,0
	b	91,0	6,0	3,0
Basen Unisławski				
IV	a	9,4	26,6	64,0
	b	7,3	32,4	60,3
V	a	16,2	43,2	40,6
	b	18,3	43,2	38,5
VI	a	22,5	26,5	51,0
	b	60,7	21,0	18,3
VII	a	10,2	29,8	60,0
	b	12,0	23,5	64,5
VIII	a	9,3	24,2	66,5
	b	1,6	69,1	29,3

**Objaśnienia:** a – poziom powierzchniowy; b – poziom podpowierzchniowy.

Wyraźnie mniejsza zawartość węgla organicznego cechowała próbki z okolic cementowni. Wynosiła ona 10,3–16,3 g·kg<sup>-1</sup> w poziomach powierzchniowych i 8,3–10,8 g·kg<sup>-1</sup> w poziomach podpowierzchniowych. W glebach uprawnych Basenu Unisławskiego zawartość węgla organicznego wynosiła odpowiednio: 50,2–80,3 g·kg<sup>-1</sup> i 5,1–78,0 g·kg<sup>-1</sup> (tab. 2). Duża zawartość C<sub>org</sub> jest jedną z cech wyróżniających te gleby na terenie badanego obszaru. Są one klasyfikowane jako mady próchniczne [Bartkowiak 2010].

**Tabela 2.** Wybrane właściwości fizykochemiczne**Table 2.** Selected physicochemical properties

Nr próbki	Poziom	C <sub>org.</sub> , g·kg <sup>-1</sup>	pH		CaCO <sub>3</sub> , %
			H <sub>2</sub> O	1M KCl	
Cementownia „Małogoszcz”					
I	a	16,3	7,93	7,42	0,42
	b	10,3	7,95	7,14	0,38
II	a	11,0	8,31	7,73	1,05
	b	10,8	8,07	7,53	0,38
III	a	10,3	7,84	7,61	1,26
	b	8,3	7,90	7,87	0,8
Basen Unisławski					
IV	a	63,9	7,59	7,13	21,8
	b	65,9	7,68	7,15	27,2
V	a	60,9	7,84	7,41	24,2
	b	65,9	7,57	7,27	25,6
VI	a	59,4	7,60	7,30	26,5
	b	19,7	7,68	7,27	6,7
VII	a	80,3	7,60	7,33	23,6
	b	78,0	7,53	7,26	24,9
VIII	a	50,2	7,38	7,20	15,9
	b	5,1	7,37	7,30	69,3

**Objaśnienia:** a – poziom powierzchniowy; b – poziom podpowierzchniowy.

W analizowanych glebach, niezależnie od regionu, ilości CaCO<sub>3</sub> decydowały o obojętnym bądź słabo alkalicznym odczynie. Gleby z Wyżyny Małopolskiej można zaliczyć do gleb o odczynie zasadowym (tab. 2), podobnie jak badane mady, w których w poziomach powierzchniowych wartość kwasowości wymiennej była w zakresie pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub> 7,38–7,84 oraz pH<sub>KCl</sub> 7,13–7,41. Za alkaliczny odczyn w próbkach z okolic cementowni odpowiedzialna jest wieloletnia emisja pyłów cementowych [Świercz 2003]. Najwyższe pH wykazują próbki glebowe w najbliższym sąsiedztwie cementowni. Na podobne zależności odczynu od odległości od cementowni wskazują także inni autorzy [Szostka 1986, Świercz 2003, Jaworska i in.2008]. W próbkach z sąsiedztwa Cementowni najwyższe zawartości węglanu wapnia stwierdzono w poziomach powierzchniowych z punktu Zakrucze II – 1,26%, i Zakrucze I- 1,05%, które znajdują się najbliżej emitora (850 m od cementowni). W pozostałych próbkach zawartości te były < 1% (tab. 2). Największe wzbogacenie w CaCO<sub>3</sub> wierzchniej warstwy gleby oraz gleby w pobliżu cementowni zanotowali także inni badacze [Dobrzański i Uziak 1972, Faber i Jakubczyk 1976].

W glebach uprawnych Basenu Unisławskiego, największe zawartości węglanu wapnia odnotowano w poziomach podpowierzchniowych. Wynosiły one 24,9–69,3%, za wyjątkiem jednego przypadku, w których wartość ta wynosiła 6,7% (tab. 2). Przyczyną tak dużego nagromadzenia CaCO<sub>3</sub> w poziomach podpowierzchniowych, które zalegają na osadach gytio- wych, może być podsiąkanie wody gruntowej przesyconej jonami wapnia oraz częstotliwość wykonywania zabiegów agrotechnicznych [Meller 2006].

Całkowite zawartości Zn w glebach sąsiadujących z cementownią kształtowały się w zakresie 49,65–73,30 mg·kg<sup>-1</sup> w poziomach powierzchniowych i 24,15–43,80 mg·kg<sup>-1</sup> w poziomach podpowierzchniowych. W glebach uprawnych Basenu Unisławskiego zawartości te wynosiły odpowiednio: 12,63–18,58 mg·kg<sup>-1</sup> i 7,32–18,88 mg·kg<sup>-1</sup> (tab. 3).

We wszystkich badanych próbkach niezależnie od regionu, stwierdzono wyraźnie wyższe zawartości tego pierwiastka w poziomach wzbogaconych w węgiel organiczny, co należy wiązać z tym, że substancja organiczna tworzy dość trwałe wiązania z cynkiem [Kabata-Pendias i Pendias 2010]. Zmiana odczynu gleby w znacznym stopniu wpływa na stężenie i ruchliwość cynku [Smal 1999]. Wzrastającemu pH gleby towarzyszy zmniejszenie stężenia cynku, które może być spowodowane zwiększonym wiązaniem tego pierwiastka przez tlenki żelaza i glinu, bądź też strącaniem ich do form mniej rozpuszczalnych [Simard i in. 1988]. Zwiększenie pH gleby o jednostkę w zakresie od 5,0 do 7,0 zmniejsza nawet 30-krotnie stężenie cynku w roztworze [McBride i Blasiak 1979]. W badanych glebach z sąsiedztwa cementowni stwierdzono podwyższone zawartości tego pierwiastka w stosunku do jego średniej zawartości w glebach piaszczystych Polski [Kabata-Pendias i Pendias 2010], nie są to jednak zawartości wykluczające te gleby z użytkowania rolniczego [Terelak i in. 2000]. Gleby uprawne z Basenu Unisławskiego należy uznać za niezanieczyszczone tym pierwiastkiem. Alkaliczny odczyn tych gleb może być przyczyną małej zawartości cynku, bliskiej dolnej granicy w glebach o uziarnieniu iłów [Kabata-Pendias i Pendias 2010].

**Tabela 3.** Całkowita zawartość cynku w analizowanych glebach

**Table 3.** Total content of Zn in analysed soils

Próbka	Poziom	Zawartość Zn, mg·kg <sup>-1</sup>
Cementownia „Małogoszcz”		
I	a	73,30
	b	35,70
II	a	49,65
	b	43,80
III	a	55,10
	b	24,15
Basen Unisławski		
IV	a	15,13
	b	15,83
V	a	18,58
	b	18,88
VI	a	12,63
	b	7,33
VII	a	14,23
	b	11,75
VIII	a	16,68
	b	9,90

**Objaśnienia:** a – poziom powierzchniowy; b – poziom podpowierzchniowy

#### 4. PODSUMOWANIE

Badane gleby odznaczały się zróżnicowanym uziarnieniem (piaski gliniaste w sąsiedztwie Cementowni Małogoszcz oraz glina i il na obszarze Basenu Unisławskiego) oraz zawartością węgla organicznego. Jedną z cech wyróżniających gleby Basenu Unisławskiego jest duża zawartość węgla organicznego. We wszystkich analizowanych próbkach stwierdzono obecność węglanu wapnia oraz alkaliczny odczyn. Wzbogacenie w węglan wapnia gleb z sąsiedztwa cementowni ma charakter antropogeniczny i jest spowodowane przez dominujący składnik pyłu cementowego, którym jest wapń, powodujący zmianę naturalnego odczynu gleb w kierunku alkalicznym. Pozostałe z badanych gleb charakteryzują się naturalną zawartością  $\text{CaCO}_3$ .

Całkowite zawartości cynku w glebach zanieczyszczonych pyłami cementowymi przyjmują wartości niewykluczające ich z użytkowania rolniczego. Alkaliczny odczyn gleb z Basenu Unisławskiego może być przyczyną małej zawartości cynku, bliskiej dolnej granicy w glebach o uziarnieniu ilów.

#### PIŚMIENNICTWO

- BARTKOWIAK A. 2010. Morfologia i wybrane właściwości fizykochemiczne niejednorodnych osadów węglanowych na obszarze Basenu Unisławskiego. *Rocz. Glebozn.* 61(1): 5–12.
- BRÜMMER G. W., GERTH J., HERMS U. 1986. Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.* 149: 382–398.
- CROCK I.G., SEVERSON R.C. 1980. Four Reference Soil and Rock Samples for Measuring Element Availability from the Western Energy Regions. *Geological Survey Circular* 841: 1–16.
- DĄBKOWSKA-NASKRĘT H., JAWORSKA H., DŁUGOSZ J. 2002. Badania wpływu zmian odczynu na zawartość i mobilność miedzi i cynku w glebach płowych wokół Zakładów Lafarge – Cement Polska S.A. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 482: 113–119.
- DOBRAŃSKI B., UZIAK S. 1972. *Rozpoznawanie i analiza gleb*. PWN, Warszawa.
- FABER A., JAKUBCZYK Z. 1976. Wpływ pyłów emitowanych przez cementownie na niektóre składniki agrocenoz. Cz. I. Oddziaływanie na glebę. *Cement – Wapno – Gips* 12: 367–369.
- HAYGARTH P. M., JONES K. C. 1992. Atmospheric deposition of metals agricultural surfaces: an emphasis on principles and processes with case studies from the UK. In.: D.C. Adriano (eds) *Biogeochemistry of trace metals*. Lewis Publ. Co., Chelsea: 249–276.
- JAWORSKA H., DĄBKOWSKA-NASKRĘT H., RÓŻAŃSKI Sz. 2008. Total content of Mercury In arable soils In the vicinity of Lafarge – Cement Poland SA Plant („Kujawy”Bielawy). *Ecol. Chem. and Eng.* 16(10): 1299–1304.

- KABATA-PENDIAS A., MOTOWICKA-TERELAK T., PIOTROWSKA M., TERELAK H., WITTEK T. 1993. Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. IUNG, Puławy, Seria P 53: 7–10.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 2010. Trace Elements In Soils and Plants. CRC Press: 448.
- KONDRACKI J. 2002. Geografia regionalna Polski. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- MC BRIDE M. B., BLASIEK J. J. 1979. Zinc and copper solubility as a function of pH in acid soil. Soil Sc. Soc. Am. J. 43: 866–870.
- MELLER E. 2006. Płytkie gleby organogeniczno-węglanowe na kredzie jeziornej i ich przeobrażenia w wyniku uprawy. Rozprawy AR Szczec. 223: 116.
- PTG 2009. Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych – PTG 2008. Roczn. Glebozn. 60(2): 5–16.
- SIMARD R. R., EVANS L. J., BATES T. E. 1988. The effects of additions of  $\text{CaCO}_3$  and P on the soil solution chemistry of a Podzolic soil. Can. J. Soil Sci. 68: 41–52.
- SMAL H. 1999. Właściwości chemiczne roztworów glebowych gleb lekkich i ich zmiany pod wpływem zakwaszenia. Rozpr. Nauk. Akad. Roln. Lublin 230: 108.
- STONE M., MARSALEK J. 1999. Trace metal composition and speciation in street sediment. Water, Air and Soil Pollut. 87: 149–169.
- SZOSTKA M. 1986. Alkaliczacja gleb w rejonie oddziaływania Zakładów Cementowo-Wapienniczych „Rudnik”. Cement-Wapno-Gips 1: 10-12.
- ŚWIERCZ A. 2003. Wpływ pyłów cementowych na zmiany właściwości gleb bielicoziemnych. Roczn. Glebozn. 54(3): 61–72.
- TERELAK H., MOTOWICKA-TERELAK T., STUCZYŃSKI T., PIETRUCH C. 2000. Pierwiastki śladowe (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) w glebach użytków rolnych Polski. IUNG, Warszawa.