PRACA
DOKTORSKA

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
im. J. J. ŚNIADECKICH w BYDGOSZCZY
WYDZIAŁ ROLNICZY
KATEDRA GLEBOZNAWSTWA I OCHRONY GLEB

Szymon Różański

RTĘĆ W PROFILACH GLEB UPRAWNYCH ZRÓŻNICOWANYCH POD WZGLĘDEM TYPOLOGII I GENEZY WYBRANYCH REGIONÓW POJEZIERZA POŁUDNIOWOBAŁTYCKIEGO

Praca doktorska przygotowana pod opieką naukową:

***prof. dr hab.* Haliny Dąbkowskiej-Naskręt**

Biblioteka Główna ATR w Bydgoszczy
000000126354

Bydgoszcz 2006

Biblioteka Główna Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy
D284

06D57/1

Pani Profesor Halinie Dąbkowskiej-Naskręt
składam serdeczne podziękowania
za poświęcony mi czas, cierpliwość oraz
wyczerpującą dyskusję podczas powstawania tej
pracy.
Dziękuję również wszystkim pracownikom
Katedry Gleboznawstwa i Ochrony Gleb,
na których zawsze mogę liczyć.

Spis treści:

I. ***Wstęp i cel badań*** 4

II. ***Przegląd literatury*** 7

II.1. *Podstawowe właściwości rtęci* 7

II.2. *Rtęć w środowisku* 10

II.2.1. *Naturalne źródła rtęci* 10

II.2.2. *Antropogeniczne źródła rtęci* 11

II.3. *Rtęć w glebach* 16

III. ***Materiał i metody badań*** 24

III.1. *Lokalizacja i charakterystyka badanych regionów* 24

III.2. *Opis badanych gleb na podstawie profili* 27

III.3. *Metody badań* 36

IV. ***Wyniki badań i dyskusja*** 38

IV.1. *Skład oraz wybrane właściwości fizykochemiczne badanych gleb* 38

IV.1.1. *Skład granulometryczny gleb* 38

IV.1.2. *Zawartość węgla organicznego oraz całkowita zawartość siarki* 41

IV.1.3. *Odczyn, zawartość węglanów, kationowa pojemność sorpcyjna oraz zawartość całkowita żelaza i tlenków żelaza* 42

IV.1.4. *Zawartość całkowita wybranych metali w glebach* 48

IV.2. *Zawartość rtęci w badanych glebach* 51

IV.2.1. *Zawartość całkowita rtęci* 51

IV.2.2. *Formy rtęci rozpuszczalne w wodzie* 58

IV.2.3. *Formy rtęci ekstrahowane DTPA* 60

IV.2.4. *Połączenia rtęci ekstrahowane 1M NaOH* 62

IV.2.5. *Rtęć na tle zawartości innych metali oraz składu badanych gleb* 64

V. ***Wnioski*** 67

VI. ***Bibliografia*** 68

VII. ***Tabele i rysunki*** 78

I. Wstęp i cel badań

Podwyższona zawartość pierwiastków śladowych w środowisku jest jednym z czynników stanowiących zagrożenie dla organizmów żywych. Działalność człowieka, z uwagi na wzrastające zużycie pierwiastków śladowych, prowadzi do zachwiania proporcji między ich wprowadzeniem do środowiska (wydobycie i przetwarzanie), a ponownym odkładaniem we współczesnych utworach geologicznych. Na podstawie bilansu tych dwóch procesów Bowen [1979] wyznaczył współczynniki kumulacji dla poszczególnych pierwiastków śladowych. Zgodnie z tym podziałem, do grupy o najwyższym współczynniku kumulacji w środowisku należy rtęć. Aktualnie zawartość rtęci w środowisku jest 2-3 krotnie wyższa w porównaniu z okresem „przedprzemysłowym" [Monteiro i Furness 1995].

Rtęć jest jednym z metali ciężkich o największej toksyczności dla organizmów żywych. Nawet niewielkie jej ilości prowadzą do poważnych zmian chorobowych, a nawet śmierci (stężenie Hg^{2+} od 3 $\mu g \cdot dm^{-3}$ stanowi dawkę letalną dla ryb słodkowodnych w stanie larwalnym). Do najbardziej wrażliwych na obecność Hg w środowisku należy większość mikroorganizmów, bezkręgowców oraz ptaków. W organizmach ssaków (w tym ludzi) rtęć swobodnie przenika z krwi i gromadzi się w komórkach nerwowych prowadząc do ich uszkodzeń, a jej zawartość w stosunku do zawartości we krwi może być nawet 100 razy większa [Boening 2000, Schroeder i Munthe 1998]. Nawet niewielkie ilości Hg w organizmie człowieka mogą prowadzić do zaburzeń enzymatycznych oraz zmian w fosforowych wiązaniach DNA [Kabata-Pendias i Pendias 1999].

Toksyczność rtęci związana jest z formą w jakiej rtęć występuje w środowisku. Organiczne związki Hg (głównie metylo- i etylortęć), w porównaniu z mineralnymi, dla tych samych organizmów są szkodliwe już w stężeniach od 10 do 100 razy mniejszych [Boening 2000, Gochfeld 2003].

Rtęć jest pierwiastkiem, który bardzo łatwo ulega bioakumulacji. Stosunkowo najmniejsze ilości akumulowane są przez rośliny (średni stopień bioakumulacji), znacznie wyższe, przez organizmy zwierzęce (szczególnie wodne – wysoki stopień bioakumulacji), natomiast organizmami charakteryzującymi się najwyższą bioakumulacją rtęci (na tle wszystkich pierwiastków śladowych) są grzyby [Boening 2000, Kabata-Pendias i Pendias 1999]. Metal ten w roślinach kumuluje się głównie w

korzeniach, skąd jest w różnym tempie transportowany do części nadziemnych. U zwierząt wodnych największe ilości rtęci stwierdzono w tkankach mięśniowych, a u ssaków lądowych w tkankach nerwowych [Boening 2000, Gochfeld 2003].

Szacuje się, iż antropogenicznie uruchamiane ilości rtęci w środowisku przewyższają ilości pochodzenia naturalnego [Dvonch i in. 1999, Fitzgerald 1995, Lindqvist i in. 1991]. W ujęciu globalnym, metal ten ze swoich źródeł przedostaje się głównie do atmosfery, gdzie w formie gazowej, drobnych pyłów lub aerozoli może być transportowany na bardzo duże odległości [Kabata-Pendias 1992, Lindqvist i in. 1991]. Zjawisko to stwarza zagrożenie na obszarach potencjalnie nienarażonych na zanieczyszczenie tym metalem. Przykładem takiego zanieczyszczenia jest Szwecja, gdzie ryby z 40000 jezior (na 83000 w całym kraju) zawierały w tkankach rtęć w ilościach przekraczających normę żywnościową (0,5 $ng \cdot kg^{-1}$) [Håkanson 1996]. Podwyższone zawartości rtęci stwierdzono również w niektórych podmokłych glebach leśnych obszarów północnej Szwecji (szczególnie w torfach) [Skyllberg i in. 2003].

Rtęć ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, podlega bardzo specyficznym przemianom w różnych ekosystemach. Na szczególną uwagę zasługują badania poświęcone określeniu zawartości poszczególnych połączeń tego metalu w glebach. Związane jest to ze zróżnicowaniem budowy i składu oraz dynamiką układu jakim jest gleba. Wynika to zarówno z odmiennej genezy poszczególnych gleb, jak również z różnorodności i zmienności warunków środowiska naturalnego oraz antropopresji w ujęciu przestrzennym i czasowym. Gleba, jako źródło składników mineralnych dla roślin, wymaga szczegółowych badań. Zakres tych badań powinien wykraczać poza standardowe analizy zawartości całkowitej i dotyczyć określania rzeczywistych zagrożeń wynikających głównie z formy w jakiej rtęć występuje oraz kierunku przemian jakim podlega.

Aktualny stan wiedzy na ten temat dotyczy głównie regionów zanieczyszczonych rtęcią. Bardzo niewiele doniesień naukowych związanych jest z zawartością, mobilnością czy rozmieszczeniem tego pierwiastka w niezanieczyszczonych glebach uprawnych. Sytuacja ta zmusza do uzupełnienia dotychczasowej wiedzy w tym zakresie.

Niniejsza praca dotyczy gleb uprawnych trzech regionów Pojezierza Południowobałtyckiego wchodzących w skład województwa kujawsko-pomorskiego. Gleby tego obszaru wytworzyły się z utworów macierzystych różnej genezy i wykazują wyraźne zróżnicowanie typologiczne. Ponadto gleby te potencjalnie nie są narażone na

zanieczyszczenie rtęcią. Obszar ten to głównie użytki rolne (ponad 60 % powierzchni obszaru) [WIOŚ 2004], w bardzo niewielkim stopniu opisany w literaturze naukowej z zakresu szeroko rozumianej chemii gleb, a w szczególności zawartości i przemian połączeń rtęci. Nieliczne opracowania dotyczą jedynie charakterystyki powierzchniowych poziomów, nie uwzględniając właściwości tych gleb i ich wpływu na zawartość rtęci w ujęciu profilowym.

Celem przeprowadzonych badań było:

- Poznanie wpływu składu skały macierzystej oraz typologicznych cech badanych gleb na zawartość całkowitą rtęci, jej form mobilnych i fitodostępnych oraz związanych z materią organiczną w poszczególnych poziomach profili glebowych.
- Ocena zależności między wybranymi składnikami i właściwościami fizykochemicznymi gleb a zawartością całkowitą rtęci, jej form mobilnych i fitodostępnych oraz związanych z materią organiczną w badanych glebach.
- Określenie stopnia zanieczyszczenia rtęcią gleb płowych, rdzawych, bielicowych, czarnych ziem oraz mad rzecznych występujących na terenie Pojezierza Południowobałtyckiego na podstawie zawartości całkowitej tego metalu.
- Poznanie profilowego rozmieszczenia zawartości całkowitej rtęci oraz jej form w różnych typach gleb Pojezierza Południowobałtyckiego.

II. Przegląd literatury

II.1. Podstawowe właściwości rtęci

Rtęć należy do pierwiastków śladowych i posiada wyjątkowe właściwości fizykochemiczne na tle niemal wszystkich pierwiastków chemicznych. Jako jedyny metal (w postaci Hg^0) w warunkach normalnych (298 K) jest cieczą, a mnogość związków jakie tworzy czyni z tego pierwiastka bardzo trudny a zarazem interesujący obiekt badań [Fitzgerald 1995, Kabata-Pendias i Pendias 1999, Lindqvist i in. 1991, Schlüter 2000, Schuster 1991]. Rtęć jest pierwiastkiem o wysokiej prężności par (ok. 0,17 Pa w 298 K) [Szpadt 1994]. Związki tego metalu pod względem lotności uszeregować można w następującej kolejności:

$$Hg^0 > Hg_2Cl_2 > HgCl_2 > HgS > HgO,$$

a przy wzroście temperatury o każde 10 K ilość odparowanej rtęci podwaja się [Kabata-Pendias i Pendias 1999]. W wodzie rtęć rozpuszcza się w minimalnym stopniu. Rozpuszczalność ta bez dostępu tlenu wynosi 20 $\mu gHg \cdot dm^{-3}$, a w obecności powietrza rośnie do 40 $\mu gHg \cdot dm^{-3}$ [Szpadt 1994].

Pierwiastek ten wchodzi w cykle obiegu przyrodniczego i występuje we wszystkich elementach środowiska (rys. 1.). Jego bardzo duża aktywność geochemiczna i biochemiczna w powiązaniu z toksycznością dla organizmów żywych decyduje o istotnym zagrożeniu wynikającym z obecności rtęci w różnych ekosystemach [Fitzgerald i Lamborg 2005, Gochfeld 2003, Kabata-Pendias i Pendias 1999, Lindqvist i Rodhe 1985]. Nie stwierdzono dotychczas żadnej metabolicznej funkcji rtęci, natomiast jej biochemiczne właściwości (wysokie powinowactwo do grup sulfhydrylowych, karboksylowych, aminowych, alkilowych) decydują o toksycznym oddziaływaniu na wszystkie organizmy żywe. Oddziaływanie to przejawia się głównie enzymatycznymi zaburzeniami oraz zmianami w wiązaniach fosforowych DNA. W konsekwencji, podwyższone zawartości rtęci w środowisku, a przez to i w organizmach żywych mogą mieć wpływ mutagenny i teratogenny [Gochfeld 2003, Kabata-Pendias i Pendias 1999, Xia i in. 1999].

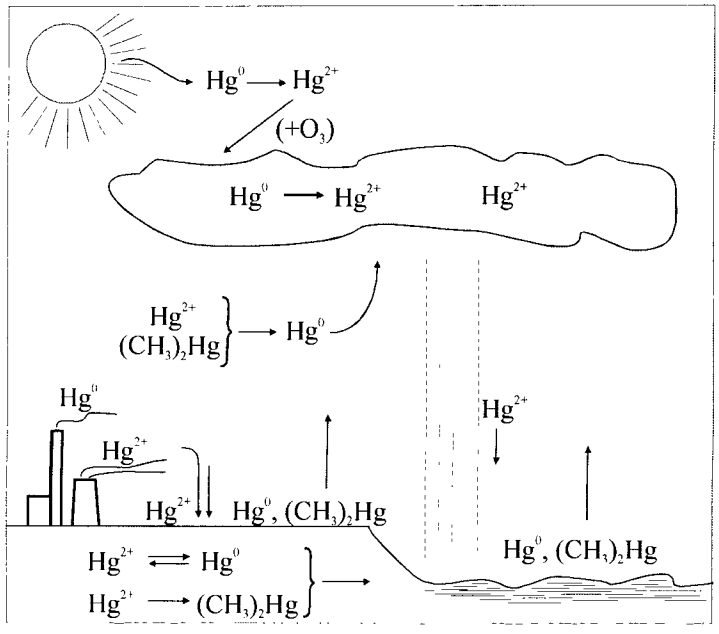
Podwyższona koncentracja rtęci w środowisku nie przesądza jeszcze o toksycznym działaniu. Decydujące znaczenie ma forma w jakiej rtęć występuje, rodzaj organizmów narażonych na jej bezpośrednie oddziaływanie oraz środowisko w jakim

występują [Bontidean i in. 2004, Boszke i in. 2003, Fitzgerald i Lamborg 2005, Han i in. 2003, Schlüter 1997, Schlüter 2000].

Związki rtęci występujące w środowisku można podzielić na podstawie ich właściwości na [Kabata-Pendias i Pendias 1999]:

- łatwo lotne - Hg^0, $(CH_3)_2Hg$;
- łatwo rozpuszczalne w wodzie - Hg^{2+}, $HgCl_2$, $HgOH_3^-$;
- trudno rozpuszczalne kompleksy organiczne - CH_3Hg^+, CH_3HgS^-.

Ponadto rtęć tworzy także połączenia organiczne z innymi grupami alkilowymi. Podlega także procesom redukcji i utleniania, tworząc bardzo szeroką gamę związków o różnej rozpuszczalności, mobilności, biodostępności i toksyczności [Barnett i Turner 2001, Gabriel i Williamson 2004, Han i in. 2003, Renneberg i Dudas 2001, Rytuba 2003, Schlüter 2000, Schuster 1991].



Rys. 1. Obieg rtęci w środowisku [Lindqvist i Rodhe 1985].

Pierwiastek ten ma osiem izotopów w różnym stopniu rozpowszechnienia w przyrodzie: ^{196}Hg (0,15%), ^{198}Hg (10,0%), ^{199}Hg (16,7%), ^{200}Hg (23,2%), ^{201}Hg (13,2%), ^{202}Hg (29,8%) i ^{204}Hg (6,8%). Izotop ^{203}Hg jest radioaktywny [Fitzgerald i Lamborg 2005].

Organizmy żywe różnie reagują na podwyższone zawartości Hg w środowisku. Jedne charakteryzują się ograniczonym pobieraniem tego pierwiastka, inne wysoką tolerancją, jeszcze inne przy tej samej koncentracji wykazują objawy chorobowe lub

zamierają. Największą tolerancją (również nabytą) na wyższe od naturalnych stężenia rtęci cechują się niektóre bakterie i grzyby [Falandysz i in. 2003, Holtze i in. 2006, Kabata-Pendias i Pendias 1999]. Są one doskonałymi bioindykatorami zawartości rtęci w środowisku. Stężenie tego pierwiastka w ich komórkach odpowiada stężeniu w miejscu bytowania, a one same pełnią często fundamentalną rolę w przemianach i obiegu rtęci w przyrodzie [Bontidean i in. 2004, Rasmussen i in. 2000, Schlüter 2000].

Rośliny pobierają rtęć zarówno z gleby jak i bezpośrednio z powietrza. Ilości pobrane zależą głównie od formy w jakiej pierwiastek ten występuje, ale również od gatunku rośliny. Dane literaturowe wskazują na przykład na ograniczone pobieranie rtęci z gleby przez rośliny strączkowe. Drzewa iglaste natomiast, zawierają ilości proporcjonalne do koncentracji tego metalu w otoczeniu i mogą być indykatorem (szczególnie igły) zawartości rtęci w środowisku [Malczyk i Dąbkowska-Naskręt 2001]. Ponadto za bioindykatory obecności rtęci w ekosystemach uważa się mchy i porosty [Bontidean i in. 2004, Kabata-Pendias i Pendias 1999].

Ważną cechą rtęci, szczególnie w powiązaniu z jej toksycznością, jest bioakumulacja w tkankach organizmów żywych. Dotyczy to w szczególności organizmów środowisk wodnych (fito- i zooplankton, ryby), jak i innych. Jeśli powiązać to z wysoką tolerancją niektórych z nich na podwyższone zawartości Hg, to istnieje duże zagrożenie wprowadzenia tego metalu ciężkiego do łańcucha pokarmowego [Falandysz i in. 2003, Fitzgerald i Lamborg 2005, Han i in. 2003, Weis i Weis 1991]. Rtęć do organizmów zwierząt lądowych oraz ludzi przedostawać może się trzema drogami:

- przez płuca z wdychanym powietrzem atmosferycznym,
- przez skórę,
- przez przewód pokarmowy.

Rtęć w postaci wolnej (Hg^0) jest bardzo łatwo wchłaniana przez płuca (50-100%), natomiast przez skórę i przewód pokarmowy w niewielkim stopniu (poniżej 1%). Mineralne związki rtęci (Hg^+ i Hg^{2+}) są doskonale wchłaniane przez przewód pokarmowy i skórę, a organiczne (szczególnie metylo i dimetylortęć) zarówno przez przewód pokarmowy, skórę jak i przez płuca. Rtęć w formie wolnej jak i związanej jest toksyczna, ale w różnym stopniu. Formą o najwyższej toksyczności, a zarazem bioakumulacji, jest metylo i dimetylortęć [Gochfeld 2003].

II.2. Rtęć w środowisku

II.2.1. Naturalne źródła rtęci

Rtęć jest pierwiastkiem o dużym rozproszeniu w środowisku, są jednak obszary, gdzie obserwuje się jej naturalnie podwyższoną koncentrację. Są to tereny, gdzie występują pokłady rudy tego metalu, źródła geotermalne, fumarole, wulkany, złoża węgla, miejsca deponowania popiołów i żużli wulkanicznych oraz utwory o zwiększonych właściwościach sorpcyjnych takich jak łupki węglanowe i bitumiczne, osady czy torfy [Coolbaugh i in. 2002, Kabata-Pendias i Pendias 1999, Rytuba 2003, Schlüter 2000].

Główną rudą rtęci jest cynober (HgS), w skałach rzadko przekracza ona stężenie 0,0X $mg \cdot kg^{-1}$. Dość wysoką zawartość rtęci stwierdza się w niektórych węglach (20-1000 $ng \cdot g^{-1}$) oraz w ropie naftowej (od 0,002 do 2 $mg \cdot kg^{-1}$) [Kabata-Pendias i Pendias 1999, Pacyna i Pacyna 2002, Wilhelm 2001]. Tempo uwalniania rtęci ze źródeł naturalnych do środowiska uzależnione jest od warunków klimatycznych (temperatury, prędkości wiatrów, intensywności opadów itp.), warunków oksydoredukcyjnych, aktywności geologicznej i tektonicznej, głębokości zalegania złóż rud, rodzaju szaty roślinnej oraz formy w jakiej rtęć występuje [Chengliang i in. 1989, Coolbaugh i in. 2002, Dąbrowski 2001, Rytuba 2003]. Ponadto rtęć, wskutek wysokiej prężności par, w sposób naturalny odparowuje ze skorupy ziemskiej oraz z powierzchni wód morskich i śródlądowych, skąd w formie gazowej lub związanej z najdrobniejszymi cząsteczkami pyłów, przemieszcza się z prądami powietrza i jako opad suchy lub mokry przedostaje się w nowe miejsca [Fitzgerald 1995, Schlüter 2000]. Stamtąd rtęć może ulec częściowej reemisji, w ten sposób rozpraszając się w skali globalnej lub regionalnej. Proces ten może przyczynić się do obniżenia toksycznego oddziaływania rtęci na środowisko i organizmy żywe, jak również stworzyć zagrożenie w miejscach odległych od jej naturalnych i sztucznych emitorów [Biester i in. 2002a, Rytuba 2003, Schlüter 2000].

Dotychczasowe dane literaturowe, dotyczące emisji rtęci do atmosfery ze źródeł naturalnych, donoszą o maksymalnie 40-50 % udziale w całkowitej emisji [Dvonch i in. 1999, Fitzgerald 1995]. Gustin i Lindberg [2000] wskazują jednak na dużą niedokładność tych wyników, wynikającą z trudności pomiaru emisji rtęci do atmosfery. Problemy te związane są przede wszystkim ze specyfiką dyfuzyjnych źródeł

niepunktowych (np. gleby o naturalnie podwyższonej zawartości cynobru, procesy transpiracji roślin, parowania wód) oraz ze stosowaniem wielu, często nieporównywalnych między sobą, metod analitycznych. Autorzy ci, na podstawie badań przeprowadzonych na terenach naturalnie wzbogaconych w Hg, stwierdzili emisję nawet pięciokrotnie wyższą od szacowanej wcześniej. Problemy z porównaniem wyników różnych metod analitycznych potwierdzają również inni autorzy [Biester i Nehrke 1997, Biester i Scholz 1997]. Coolbaugh i in. [2002] na obszarze 478 km^2 o naturalnie podwyższonych zawartościach rtęci, oznaczyli emisję na poziomie 34 kg Hg rocznie. Fitzgerald i Lamborg [2005] oceniają emisję z lądowych procesów wulkanicznych na 40 Mg $Hg \cdot rok^{-1}$. Pacyna i Pacyna [2002] szacują, iż ruchy tektoniczne pod wodą dostarczają 1,8 Mmola $Hg \cdot rok^{-1}$ (tj. 361,06 Mg $Hg \cdot rok^{-1}$). Emisję ze źródeł naturalnych w Europie szacuje się na 250-300 Mg $Hg \cdot rok^{-1}$ [Pacyna i in. 2001].

Powyższe wyniki, nie uwzględniając emisji antropogenicznych, wskazują na konieczność weryfikacji dotychczasowej wiedzy na temat ilości rtęci w globalnym i regionalnym obiegu. Ponadto z uwagi na ilość i specyfikę naturalnych źródeł tego toksycznego pierwiastka, systematyczne badania zawartości rtęci i jej form w środowisku są w pełni uzasadnione.

II.2.2. Antropogeniczne źródła rtęci

Rtęć używana była przez człowieka od niepamiętnych czasów. Pierwsze zapiski o jej wykorzystaniu pochodzą z 350 roku p.n.e. Cynobru starożytni Chińczycy używali do produkcji czerwonego atramentu, a Grecy do produkcji pigmentów. W XVI wieku proces amalgamacji rtęci znalazł zastosowanie przy produkcji srebra w Meksyku i innych krajach Ameryki Południowej, a w średniowieczu rtęć wykorzystywano jako produkt pośredni przy odzyskiwaniu srebra i złota z metali nieszlachetnych [Kabata-Pendias 1992].

Wprowadzanie rtęci do środowiska w kolejnych latach sukcesywnie wzrastało nie tylko przez jej bezpośrednie wykorzystanie, ale również w wyniku spalania surowców energetycznych zawierających rtęć takich jak węgiel kamienny czy ropa naftowa. Rewolucja przemysłowa, na czele której stoi wynalezienie maszyny parowej oraz nowa metoda produkcji chloru i NaOH z zastosowaniem katody rtęciowej była

okresem wyjątkowo intensywnego wprowadzania rtęci do środowiska [Fitzgerald i Lamborg 2005, Slemr i Langer 1992, Swain i in. 1992].

W XX wieku do powszechnego użytku wprowadzono szereg nieorganicznych i organicznych związków rtęci do zaprawiania początkowo ziaren zbóż, później również nasion buraków, roślin włóknistych i bulw kwiatowych, a nawet do opryskiwania wielu innych upraw w celu ich ochrony przed licznymi patogenami [Dąbrowski 1992, Dąbrowski 2001, Gochfeld 2003, Kabata-Pendias i Pendias 1999]. Często stosowanymi preparatami do oprysków w sadach były organiczne związki rtęci [Elfving i in. 1995] takie jak:

- octan etylortęci,
- dicyjanodiamid metylortęci,
- chlorek metylortęci.

Związki rtęci w rolnictwie (głównie zaprawy nasienne) stosowane były w Polsce do lat 80-tych. Pierwsze istotne ograniczenia stosowania tych preparatów wprowadzono w 1975 roku, a począwszy od 1979 roku zaprzestano dostaw dla rolnictwa. Trzeba jednak założyć, że w praktyce rolniczej były one stosowane jeszcze przez kilka lat [Dąbrowski 1992].

Mimo zmniejszenia emisji rtęci do środowiska w ostatnich latach przez kraje rozwinięte, głównie dzięki modernizacji technologii przemysłowych, globalnie emisja Hg ciągle rośnie. Jest to spowodowane rozwojem gospodarczym państw dalekiego wschodu [Pacyna i Pacyna 2002], jak również wzrostem wydobycia złota, srebra oraz rtęci [Fitzgerald i Lamborg 2005, Miller i in. 2003]. Z badań Slemr'a i Langer'a [1992] wynika, iż ilość Hg^0 w atmosferze rośnie rocznie o 1,5 % na półkuli północnej i o 1,2 % na półkuli południowej. Dreher i Follmer [2004] szacują, że wzbogacenie w rtęć gleb Illinois (USA) wynosi średnio 0,033 $\mu g \cdot rok^{-1}$. Oznacza to, że po upływie 349 lat (w stałych warunkach) stężenie rtęci wzrośnie o 13 $\mu g \cdot kg^{-1}$.

Całkowita ilość rtęci pochodzenia antropogenicznego, jak również jej stosunek do rtęci pochodzenia naturalnego, są bardzo trudne do określenia [Dąbrowski 2001]. Pacyna i Pacyna [2002] donoszą o globalnej emisji rtęci pochodzenia antropogenicznego na poziomie 9,6 $Mmola \cdot rok^{-1}$ (1925,66 Mg $Hg \cdot rok^{-1}$). Fitzgerald [1995] oraz Lindqvist i in. [1991] szacują tę ilość na 6000–7500 $Mg \cdot rok^{-1}$, co stanowi 50–75 % całkowitej emisji rtęci. Dvonch i in. [1999] udział ten szacują na 60–80 % wskazując, że połowa ładunku Hg wchodzi w globalny obieg. Podobne dane podaje Kabata-Pendias [1992], szacując iż połowa wyprodukowanej na świecie rtęci trafia do

środowiska jako zanieczyszczenie. Gustin i Lindberg [2000] kwestionują swoimi wynikami badań oszacowane wcześniej dane. Takie rozbieżności w wynikach spowodowane mogą być wieloma czynnikami między innymi:

- stosowaniem różnych urządzeń i procesów technologicznych w różnych gałęziach przemysłu [Pacyna i Pacyna 2002],
- nieuwzględnieniem w całkowitym zrzucie do środowiska rtęci powstałej w wyniku wstępnych procesów produkcyjnych (np. mycie węgla przed spalaniem) [Lindqvist i in. 1991],
- różną skutecznością stosowanych technologii usuwania rtęci z gazów odlotowych oraz ścieków pochodzących z procesów produkcyjnych [Pacyna i Pacyna 2002],
- różnym sposobem składowania i zagospodarowania odpadów produkcyjnych zawierających rtęć (żużle, popioły na hałdach i wysypiskach itp.) [Kozak 1998, WIOŚ 2004].

Rtęć pochodzenia antropogenicznego przedostaje się do środowiska w sposób bezpośredni głównie do atmosfery, w postaci gazowej, aerozoli lub z pyłami, a tylko niewielka jej część w postaci ciekłej (ścieki przemysłowe) lub stałej (osady, odpady) trafia do wód śródlądowych, mórz i gleb [Kabata-Pendias 1992, Kozak 1998]. Są jednak regiony na świecie gdzie np. wydobyciu srebra czy złota towarzyszy zrzut rtęci (używanej do flotacji) bezpośrednio do rzek [Miller i in. 2003, Valle i in. 2005]. Artaxo i in. [2000] oceniają, że 65 % rtęci występującej w Amazonii pochodzi z działalności związanej z wydobyciem złota i srebra.

Dane literaturowe [Dąbrowski 1992, Fitzgerald i Lamborg 2005, Kabata-Pendias i Pendias 1999, Kozak 1998, Lindqvist i in. 1991, Pacyna i Pacyna 2002, Rytuba 2003] wskazują, że głównymi antropogenicznymi źródłami rtęci są:

- spalanie paliw,
- produkcja chloru metodą elektrolityczną,
- produkcja metali nieżelaznych,
- spalanie odpadów,
- stosowanie rtęciowych środków ochrony roślin w rolnictwie (obecnie w niewielkim stopniu),
- stosowanie nawozów mineralnych i osadów ściekowych w rolnictwie,
- produkcja nawozów mineralnych,
- produkcja urządzeń pomiarowych, baterii, lamp fluorescencyjnych,

- produkcja cementu,
- produkcja surówki i stali,
- wydobycie złota, srebra, surowców, którym towarzyszy rtęć oraz samej rtęci,
- przemysł farmakologiczny,
- przemysł celulozowo-papierniczy,
- przemysł elektrotechniczny i elektrochemiczny,
- przemysł sodowy,
- produkcja tworzyw sztucznych.

Największe zanieczyszczenie rtęcią w skali globalnej związane jest ze spalaniem paliw i odpadów przemysłowych oraz komunalnych [Fitzgerald i Lamborg 2005]. Szacuje się np., że elektrociepłownia średniej wielkości (700 MW) spalająca węgiel emituje około 90 kg Hg rocznie [Chu i Porcella 1995]. Boening [2000] szacuje, iż przemysł drzewno-papierniczy i elektro-maszynowy łącznie z produkcją chloru i farb pochłaniają 55 % całkowitej ilości rtęci zużywanej w przemyśle.

Pacyna i Pacyna [2002] przypisują głównym źródłom antropogenicznym na świecie następujące ilości rtęci:

- stacjonarne spalanie paliw 7,4 Mmol·rok^{-1} (tj. 1484,37 Mg·rok^{-1}),
- produkcja metali nieżelaznych 0,8 Mmol·rok^{-1} (tj. 160,47 Mg·rok^{-1}),
- produkcja cementu 0,7 Mmol·rok^{-1} (tj. 140,41 Mg·rok^{-1}),
- usuwanie odpadów (wraz ze spalaniem odpadów komunalnych) 0,6 Mmol·rok^{-1} (tj. 12,35 Mg·rok^{-1}),
- produkcja surówki i stali 0,1 Mmol·rok^{-1} (tj. 20,06 Mg·rok^{-1}).

W Europie udział ten w roku 1995 kształtował się następująco [Pacyna i in. 2001] (w % całkowitej emisji rtęci):

- spalanie węgla w elektrowniach 26 % (tj. 88,87 Mg·rok^{-1}),
- stacjonarne spalanie węgla w celu ogrzewania 26 % (tj. 88,87 Mg·rok^{-1}),
- produkcja sody kaustycznej 12 % (tj. 41,02 Mg·rok^{-1}),
- produkcja cementu 8 % (tj. 27,34 Mg·rok^{-1}),
- produkcja cynku 4 % (tj. 13,67 Mg·rok^{-1}),
- usuwanie odpadów 3 % (tj. 10,25 Mg·rok^{-1}),
- produkcja surówki i stali 3 % (tj. 10,25 Mg·rok^{-1}),
- spalanie oleju opałowego 2 % (tj. 6,84 Mg·rok^{-1}),
- produkcja ołowiu 1% (tj. 3,42 Mg·rok^{-1}),

- pozostałe (produkcja baterii, przyrządów pomiarowych, świetlówek itp.) 15 % (tj. 51,27 $Mg \cdot rok^{-1}$).

Całkowitą emisję rtęci do atmosfery w Europie w 1995 roku szacowano na poziomie 341,8 Mg. W porównaniu z rokiem 1990 ilość ta zmniejszyła się o 45 %.

W Polsce w 2003 roku bilans emisji rtęci do atmosfery przedstawiał się następująco [GUS 2005]:

- procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii 8,3 $Mg \cdot rok^{-1}$,
- procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym 2,1 $Mg \cdot rok^{-1}$,
- procesy spalania w przemyśle 7,8 $Mg \cdot rok^{-1}$,
- procesy produkcyjne 1,9 $Mg \cdot rok^{-1}$,
- spalanie odpadów komunalnych 0,1 $Mg \cdot rok^{-1}$.

Całkowita emisja rtęci w Polsce w 2003 roku wyniosła 20,2 Mg i w porównaniu z rokiem 1990 była niższa o niemal 40 %.

Ilość rtęci wprowadzana do atmosfery podczas spalania paliw oraz odpadów uzależniona jest od stężenia tego metalu w surowcu (lub odpadzie), jego rodzaju oraz technologii spalania. W benzynie czy oleju napędowym stężenie rtęci mieści się odpowiednio w granicach od 0,2 do 3 $ng \cdot g^{-1}$ i od 0,4 do 3 $ng \cdot g^{-1}$ [Wilhelm 2001]. W odpadach różnego pochodzenia zawartość rtęci jest zazwyczaj śladowa, ale mieści się w dość dużych granicach (od 0,5-9 $g \cdot Mg^{-1}$) i podlega dużym zmianom lokalnym i okresowym [Pacyna i Muench 1991].

Niepokojącym faktem, prócz wzrostu emisji rtęci w niektórych regionach świata, jest obserwowany od roku 1980 ciągły wzrost wydobycia tego metalu. Wydobycie to ocenia się na 20 milionów kolb rocznie (1kolba = 34,474 kg) [Rytuba 2003]. Ilość i sposób w jaki pozyskuje się rtęć ze złóż stanowi ogromne zagrożenie dla ekosystemów wodnych i lądowych, gdyż straty Hg przy wydobyciu sięgają 15-20 %. Również rosnące wydobycie srebra i złota z zastosowaniem rtęci w procesie technologicznym (1-1,7 kg Hg na 1 kg Au) jest wielkim zagrożeniem lokalnym, a w konsekwencji i globalnym. Takie kraje jak Chiny, Brazylia, Filipiny, Kenia czy Tanzania wydobywają srebro i złoto (przy użyciu Hg), zwiększając produkcję i nie modernizując technologii [Appleton i in. 2006, Fitzgerald i Lamborg 2005]. Ogólnoświatową tendencją w wydobyciu rtęci jest jej pozyskiwanie jako produktu ubocznego przy wydobyciu innych surowców mineralnych np. siarki [Rytuba 2003].

Kolejnym znaczącym źródłem rtęci są osady ściekowe. Jednym ze sposobów ich zagospodarowania jest wykorzystanie do użyźniania gleb. W ten sposób rtęć pobrana

przez rośliny uprawne zostaje włączona do łańcucha żywieniowego [Sloan i in. 2001]. Carpi i in. [1997] w swych badaniach odnotowali wzrost zawartości rtęci w glebach uprawnych nawożonych osadami ściekowymi z oczyszczalni komunalnych z 80 do 6100 $\mu g \cdot kg^{-1}$ po 7 latach nawożenia. Dopuszczalną ilość rtęci w odpadach stosowanych w rolnictwie ustalono na poziomie 10 $mg \cdot kg^{-1}$, a dopuszczalna roczna dawka nie może przekraczać 0,2 $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$ [Kabata-Pendias i Piotrowska 1987]. Znaczące ilości rtęci wprowadzane są do gleby wraz z nawozami mineralnymi. Kabata-Pendias i Pendias [1999] podają średnie zawartości rtęci w nawozach fosforowych na poziomie od 0,01 do 1,2 $mg \cdot kg^{-1}$, a w azotowych od 0,3 do 2,9 $mg \cdot kg^{-1}$.

W Polsce stosunkowo duże zużycie rtęci, a przy tym zrzut do środowiska, odnotowano przy produkcji rtęciowych lamp wyładowczych. W zakładach Polam-Rzeszów rocznie 175,5 kg rtęci trafia na wysypiska komunalne oraz w wiele przypadkowych miejsc (pod drogi, wykopy, glinianki, place, wyrobiska) w postaci stłuczki szklanej. Dane dotyczące ilości rtęci odprowadzanej ze ściekami i odparowanej nie są znane [Kozak 1998]. Odrębny problem stanowi składowanie odpadów zarówno przemysłowych jak i komunalnych. Wiele wysypisk i składowisk odpadów to stare, źle zabezpieczone obiekty, z których substancje szkodliwe (w tym rtęć) mogą przedostawać się do środowiska [Kozak 1998, WIOŚ 1996].

II.3. Rtęć w glebach

Gleba jest jednym z głównych ogniw obiegu biogeochemicznego pierwiastków. Uważana jest za filtr, przez który z różną prędkością przemieszczają się pierwiastki, w tym między innymi rtęć.

Naturalna zawartość rtęci w glebach jest trudna do określenia. Kabata-Pendias i Pendias [1999] podają, że odpowiada ona zawartości od 0,008 do 1,11 $mg \cdot kg^{-1}$ w glebach świata i od 0,02 do 1,5 $mg \cdot kg^{-1}$ w glebach Polski. Zawartości te dotyczą powierzchniowych poziomów gleb niezanieczyszczonych. Potwierdzają to wyniki badań wielu autorów [Bojakowska i Sokołowska 2001, Boszke i in. 2004, Dąbkowska-Naskręt i in. 1999, Liu i in. 2003, Mazurek i Wieczorek 2005, Rémy i in. 2003].

Właściwościami determinującymi przemiany rtęci w glebie, są jej powinowactwo do materii organicznej i związków siarki oraz jej duża lotność w formie pierwiastkowej. Ocenia się, że 4% całkowitej zawartości rtęci w środowisku podlega

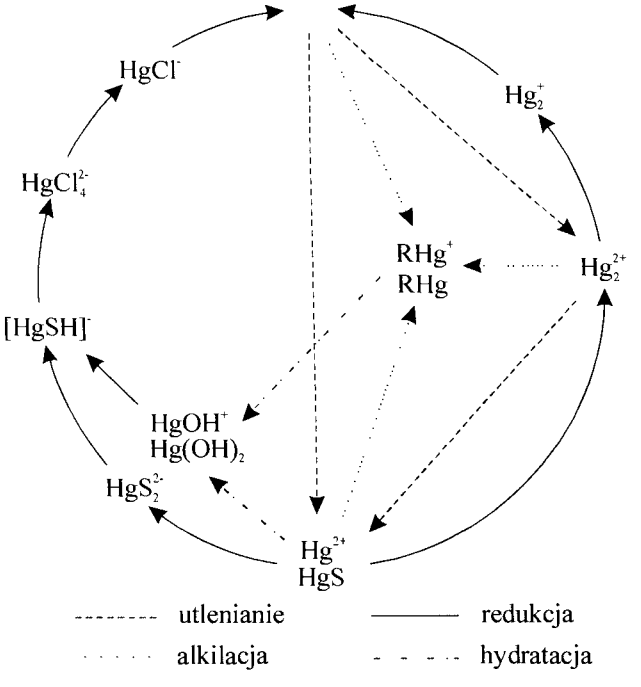
adsorpcji na drodze oddziaływań elektrostatycznych, głownie przez substancję organiczną [Yin i in. 1996]. W skali globalnej rtęć do gleby dostaje się głównie z atmosfery w postaci wolnej (Hg^0) lub z opadami atmosferycznymi albo pyłami w postaci Hg^{2+} [Lindqvist i in. 1991, Iverfeld 1991]. Rtęć może pochodzić z wietrzenia skał i przedostawać do gleb w formie zarówno jonowej (Hg^{2+}, Hg^+) jak i metalicznej (Hg^0) [Schlüter 2000]. Wprowadzenie rtęci do gleb w stałych osadach, pyłach czy odpadach oraz w postaci roztworów (poza opadami) ma charakter lokalny i uzależnione jest od wystąpienia okoliczności specyficznych – obecność składowisk odpadów, hałd, stosowanie osadów ściekowych na grunty rolnicze itp. [Fitzgerald i Lamborg 2005, Kozak 1998, Sloan i in. 2001].

Źródłem rtęci w glebie może być zanieczyszczona atmosfera, gdzie metal ten występuje głównie (90 %) w postaci gazowej, jako Hg^0, a resztę stanowi rtęć dwuwartościowa (Hg^{2+}) w postaci drobnych cząstek zawieszonych (pyły) [Lindqvist i in. 1991]. W takiej formie może pozostawać w atmosferze bardzo długo (nawet wiele lat) i być przenoszona na wielkie odległości [Fitzgerald i Lamborg 2005]. Nierozpuszczalna w wodzie Hg^0 dopiero po utlenieniu do Hg^{2+} przez tlen, ozon lub chlor opada na powierzchnię ziemi jako tzw. mokry opad (opady atmosferyczne). Tylko niewielka część rtęci osiada w formie suchego opadu, związana z cząstkami drobnych pyłów. Szacuje się, że 90 % rtęci atmosferycznej przedostaje się do ekosystemów lądowych, w tym głównie do gleb [Fitzgerald 1995]. Dominującą formą jaka trafia z atmosfery do gleb jest $HgCl_2$ [Keeler i in. 1995, Lindqvist i in. 1991].

Podwyższone zawartości Hg w glebach odnotowuje się zazwyczaj w najbliższej odległości od naturalnych i sztucznych emitorów [Biester i in. 2002a, Wang i in. 2003]. Fitzgerald i Lamborg [2005] podkreślają, że z 20 Mmoli (ok. 4000 Mg) rtęci przedostającej się rocznie do środowiska ze wszystkich źródeł, połowa zostaje zdeponowana blisko źródła, a połowa wchodzi do globalnego obiegu. Biester i in. [2002a] badając gleby w okolicach zakładów chemicznych produkujących chlor, w bliskiej odległości od nich, stwierdzili ilości rtęci, które odpowiadały nie więcej jak 2,5 % emisji tego pierwiastka do atmosfery.

Rtęć w glebie podlega bardzo wielu przemianom (rys. 2.). Kierunek tych przemian, a w konsekwencji formy połączeń w jakich rtęć występuje, zależą od wielu czynników [Boszke i in. 2003, Gabriel i Willamson 2004, Rasmussen i in. 2000, Sarkar i in. 2000, Schlüter 2000]:

- pojemności sorpcyjnej i rodzaju sorbentów (w tym głównie substancji humusowych i iłu koloidalnego),
- odczynu gleby,
- uziarnienia,
- uwilgotnienia,
- warunków oksydacyjno-redukcyjnych,
- aktywności mikrobiologicznej,
- ilości i formy w jakiej rtęć została wprowadzona do gleby,
- temperatury,
- wielkości powierzchni właściwej,
- nasłonecznienia,
- zawartości związków S, Fe, Mn, Al, Cl i innych.



Rys. 2. Przemiany rtęci w glebie [Kabata-Pendias i Pendias 1999]
(R - rodnik alkilowy, najczęściej metylowy)

Zdecydowanie najważniejszą rolę w obiegu rtęci w środowisku, a w tym i w glebach, pełni substancja organiczna. Jej zawartość, skład frakcyjny i rozmieszczenie determinują niemal wszystkie procesy jakim podlega ten metal. Rtęć największe powinowactwo wykazuje do grup zawierających siarkę [Xia i in. 1999]:

- tiolowej (R – SH),
- disiarczkowej (R – SS – R, R – SSH).

Rtęć wiąże się z nimi stosunkowo szybko i trwale [Skyllberg i in. 2000], najczęściej z grupami tiolowymi [Skyllberg i in. 2003].

Lodenius i in. [1983] podają, że reakcje transformacji związków rtęci z udziałem substancji próchnicznych nie zostały dokładnie poznane, jednakże wskazują na wysoce istotną korelację między zawartością Hg a zawartością kwasów huminowych i fulwowych. Glebowa materia organiczna uważana jest za ważny filtr wiążący rtęć [Kabata-Pendias i Pendias 1999] na tyle trwale, że w glebach torfowych, leśnych czy aluwialnych może ona pozostawać nawet setki lat [Lindqvist i Rodhe 1985, Schlüter i Gäth 1997, Schwesig i Krebs 2003]. Allard i Arsenie [1991] wbrew tej opinii, uważają że część kwasów huminowych i fulwowych odpowiada za redukcję jonów Hg^{2+} do Hg^0, co prowadzi do uwalniania części Hg do atmosfery.

Do najczęściej występujących organicznych związków rtęci w glebach należą w kolejności [Gabriel i Williamson 2004]:

$$CH_3HgCl > CH_3HgOH > \text{wolne } CH_3Hg^+$$

Jednym z najistotniejszych procesów jakim podlega rtęć w środowisku jest proces alkilacji (i dealkilacji), a w szczególności metylacji. Tworzące się w wyniku tego procesu związki metylu i dwumetylu rtęci (rzadziej etylu rtęci) są najbardziej toksycznymi połączeniami rtęci, a ponadto fitoprzyswajalymi [Gochfeld 2003, Han i in. 2003, Kabata-Pendias i Pendias 1999]. Proces alkilacji przebiega przy udziale mikroorganizmów, lecz może również zachodzić w warunkach abiotycznych, z udziałem substancji humusowych [Boszke i in. 2003, Mongomery i in. 2000]. Intensywność i mechanizm procesów metylacji biotycznej i abiotycznej nie jest jednak dokładnie poznany. W glebach o podwyższonych (toksycznych) zawartościach rtęci ilość form alkilowych jest niewielka, co wynikać może z niskiej aktywności mikrobiologicznej tych gleb [Boszke i in. 2003].

Istotny wpływ na kierunek przemian połączeń rtęci ma odczyn gleby. Dane literaturowe są dość zbieżne. Uważa się, że w warunkach kwaśnego odczynu podstawowym adsorbentem rtęci jest materia organiczna, natomiast w glebach o

odczynie obojętnym i lekko alkalicznym lepsze zdolności sorpcyjne wykazują minerały ilaste oraz tlenki Fe, Mn i Al [Schlüter i in. 1995]. Najwięcej Hg wiązane jest przez fazę stałą gleby w przedziale pH od 3 do 5 [Yin i in. 1996] a nawet od 2,5 do 5,5 pH [Lee i in. 2001]. Po przekroczeniu pH 5 sorpcja rtęci wyraźnie maleje. W glebach o bardzo niskiej zawartości substancji organicznej sorpcja tego metalu uzależniona jest od składu mineralogicznego. Wraz ze wzrostem pH rośnie ilość rozpuszczalnych związków humusowych i jednocześnie maleje sorpcja Hg(II) w glebie. Rtęć pozostaje w roztworze glebowym w formie rozpuszczalnej [Yin i in. 1996]. W tej formie najczęściej łączy się z jonami Cl^- i OH^-, rzadziej z jonami NH_3F^-, SO_4^{2-} czy NO_3^- i tylko przy dużej ich koncentracji w roztworze. Rtęć może także tworzyć trudno rozpuszczalne połączenia z minerałami z grupy fosforanów, węglanów i siarczanów, wytrącając się z roztworu glebowego [Schuster 1991]. W glebie o pH poniżej 3,5 dominuje nieorganiczna forma rtęci w postaci $HgCl_2$, natomiast przy pH powyżej 3,5 występują głównie formy HgOHCl i $Hg(OH)_2$ [Schlüter 1997]. W glebach o niskiej zawartości rozpuszczalnych kwasów humusowych w przedziale od 3 do 5 pH dominujący wpływ na sorpcję rtęci ma powierzchnia właściwa gleby [Yin i in. 1996].

Bardzo istotną rolę w wiązaniu rtęci w glebach odgrywa skład granulometryczny. Jest to związane przede wszystkim z ilością i jakością części koloidalnych (wtórne minerały ilaste), jak również z warunkami wodno-powietrznymi, uzależnionymi od porowatości gleby [Boszke i in. 2004, Fang 1981, Sarkar i in. 2000].

Najmniejszy wpływ na tempo i kierunek przemian połączeń rtęci w glebach ma ich uwilgotnienie. Schlüter [2000] podkreśla, że tylko skrajne przesuszenie może zahamować procesy jakim podlegają związki rtęci w glebach.

Warunki oksydacyjno-redukcyjne również istotnie wpływają na formy połączeń rtęci w glebie. W glebach o przewadze warunków utleniających występują takie formy jak: $Hg(OH)_2$, $HgCl_2$, $HgOH^+$, HgS, Hg^0. Przy przewadze warunków redukcyjnych dominują: HgS, $HgSH^+$, HgOHSH, HgClSH, HgS_2H_2, HgS_2H^- (głównie związane z materią organiczną i minerałami ilastymi). W glebach o zmiennych warunkach najczęściej występują alkilowe formy rtęci [Gabriel i Williamson 2004, Kabata-Pendias i Pendias 1999, Paquette i Helz 1997].

Mikroorganizmy glebowe uznane są za wyjątkowo ważne ogniwo globalnego obiegu rtęci. Biorą one udział niemal we wszystkich przemianach tego pierwiastka w glebie. Mikroorganizmy uczestniczą między innymi w procesach metylacji i demetylacji oraz procesach redukcji i utleniania [Boszke i in. 2003, Hansen i in. 1984].

Schlüter [2000] podaje, iż biotyczna redukcja Hg^{2+} do Hg^0 zachodzi często w glebach o niewielkiej zawartości węgla organicznego, ale o niskiej koncentracji rtęci (poniżej 1 $mg \cdot kg^{-1}$). Ponadto reducenci jako ostatnie ogniwo łańcucha pokarmowego rozkładając substancję organiczną, włączają rtęć w szereg przemian glebowych [Schwesig i Krebs 2003].

Temperatura może w istotny sposób wpływać zarówno na tempo, jak i na kierunek przemian połączeń Hg w glebie. Procesem najbardziej uzależnionym od temperatury jest metylacja i demetylacja. Optymalny przedział temperatury dla procesu metylacji to 33-45^{0}C. Po przekroczeniu 55^{0}C metylacja ustaje, a dominującym procesem staje się wówczas demetylacja [Guimarães i in. 1998]. Temperatura może być zatem jednym z głównych czynników determinujących przemiany związków rtęci w glebach. W glebach Amazonii, obok zawartości substancji organicznych, to temperatura determinuje kierunek przemian związków tego pierwiastka [Valle i in. 2005]. Ponadto wzrost temperatury wiąże się często ze wzrostem stężenia rtęci w roztworze glebowym. Wynika to głównie ze wzrostu ilości rozpuszczalnych związków próchnicznuch [Schlüter 1997].

Rtęć tworzy w glebach połączenia mineralne i organiczne z siarką. Do najważniejszych organicznych związków rtęci z siarką należą CH_3HgS^- oraz połączenia ze związkami humusowymi, natomiast mineralne związki Hg to przede wszystkim mono i disiarczki [Hintelman i in. 1997, Paquette i Helz 1997, Wallschläger i in. 1998b].

W wielu glebach bardzo istotny wpływ na wiązanie rtęci mają tlenki żelaza, manganu i glinu [Schlüter i in. 1995]. Dotyczy to przede wszystkim głębszych poziomów profilu glebowego (szczególnie poziomów wzbogacenia), gdzie ilość rtęci związanej z tlenkami Fe może dochodzić do 60 % [Dmytriw i in. 1995], a nawet niemal 80 % zawartości całkowitej [Malczyk 2000]. Przy redukcji tlenków żelaza (np. w wyniku okresowego zalewania gleby) uwolniona rtęć wiązana jest przez minerały ilaste lub siarkę. W glebach o trwale ograniczonym dostępie tlenu formą odpowiedzialną za sorpcję Hg jest FeOOH [Dmytriw i in. 1995].

Jony chlorkowe (Cl^-) są kolejnym składnikiem, którego zawartość w glebie może wpływać na przemiany rtęci. Chlorki rtęci często uważane są za inhibitory metylacji. W glebach zasolonych występują głównie związki $HgCl_3^-$ lub $HgCl_4^{2-}$, które są bardzo oporne na ten proces [Guimarães i in. 1998]. W takich glebach związki chloru odpowiadają często za utlenianie Hg^0 do Hg(II) [Yamamoto 1996]. Przy odczynie

kwaśnym i niewielkiej ilości substancji organicznej obecność Cl^- może znacznie obniżać sorpcję Hg w glebach. Rtęć pozostaje w roztworze glebowym w formie Hg^{2+} [Gabriel i Williamson 2004, Yin i in. 1996]. Przy odczynie alkalicznym lub przy dużej zawartości substancji organicznej podwyższone stężenie Cl^- nie wpływa w istotny sposób na sorpcję Hg [Yin i in. 1996].

Rzadko opisywanymi w literaturze czynnikami wpływającymi na przemiany rtęci w glebach są nasłonecznienie oraz całkowita powierzchnia właściwa aktywnych składników gleby. Intensywne nasłonecznienie powierzchniowych warstw gleby może w dużym stopniu wpływać na redukcję nieorganicznych połączeń rtęci [Gabriel i Williamson 2004], natomiast wielkość całkowitej powierzchni właściwej gleby, w oczywisty sposób kształtuje ilość sorbowanej rtęci [Gabriel i Williamson 2004, Yin i in. 1996].

Ze względu na złożoność procesów glebowych oraz specyficzne przemiany połączeń rtęci w glebie wyszczególniono następujące jej formy [Panyametheekul 2004]:

- rtęć elementarna,
- formy rozpuszczalne w wodzie,
- formy wymienne,
- formy silnie związane z fazą stałą gleby,
- formy organiczne,
- siarczki,
- formy rezydualne.

Gabriel i Williamson [2004] wyróżniają natomiast:

- formy rozpuszczalne Hg (wolne jony),
- niespecyficznie związane (słabe wiązania elektrostatyczne),
- specyficznie związane (wiązania kowalencyjne),
- związki chelatowe (głównie połączenia z substancją organiczną),
- formy trudno rozpuszczalne (węglany, wodorotlenki, siarczki).

Han i in. [2003] zawężają ten podział do 4 grup:

1. alkilowe formy rtęci* (MeHgCl, EtHgCl**),
2. rozpuszczalne mineralne formy rtęci* ($HgCl_2$, $Hg(OH)_2$, $Hg(NO_3)_2$, $HgSO_4$, HgO, kompleksy Hg^{2+}),
3. słabo mobilne formy rtęci (amalgamaty Hg, kompleksy Hg^{2+}, Hg_2Cl_2),
4. niemobilne formy rtęci (Hg_2Cl_2, HgS, HgSe).

(* - formy mobilne i toksyczne, ** - Me – grupa metylowa, Et – grupa etylowa)

Z różnorodnością występujących połączeń rtęci wiąże się wiele kluczowych zagadnień dotyczących badań związków Hg w glebach. Należą do nich między innymi:

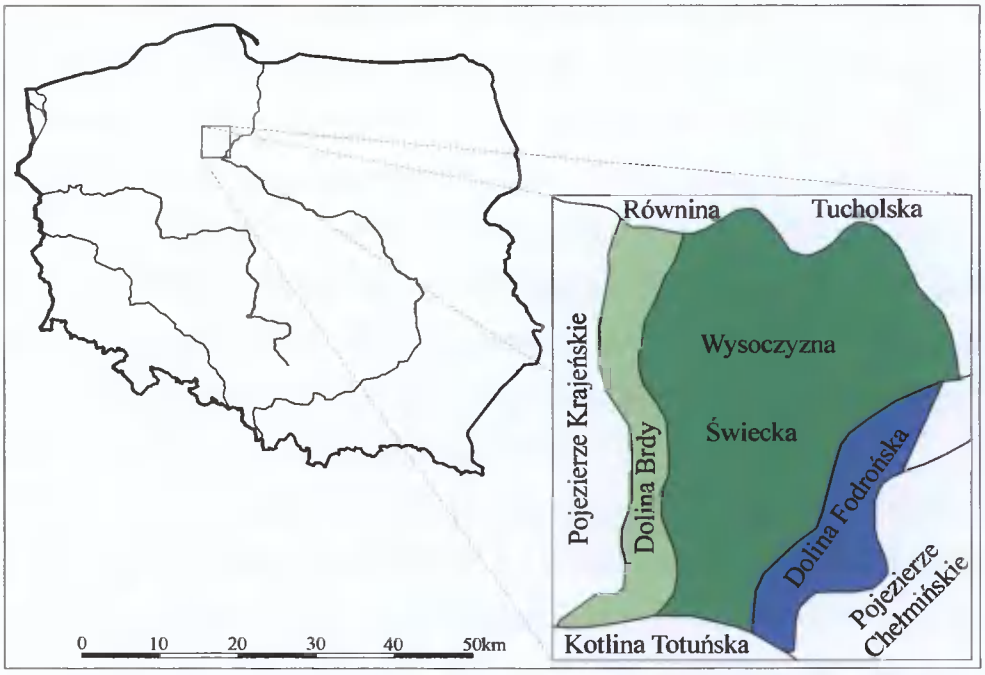
- określanie biodostępności tego pierwiastka [Barnett i Turner 2001],
- ocena zagrożenia wynikającego z migracji rtęci do głębszych poziomów profilu glebowego i wód gruntowych [Dmytriw i in. 1995],
- szacowanie możliwości uruchamiania rtęci przy zmianie warunków biologicznych i fizykochemicznych gleb [Yin i in. 1996],
- opracowywanie metod remediacji gleb zanieczyszczonych rtęcią [Krämer i Chardonnens 2001].

Większość z opisanych w tym rozdziale czynników, właściwości fizykochemicznych i składników występuje w glebie równocześnie i wzajemnie na siebie oddziałuje wchodząc w interakcje. Trudno przewidzieć przy tak dużej ich liczbie dokładny kierunek przemian związków rtęci w środowisku glebowym. Na podstawie uzyskiwanych wyników można jedynie w przybliżony sposób oceniać rzeczywisty stan badanego obiektu oraz opisywać potencjalne rezultaty zachodzących procesów. Wynika to nie tylko z dużej dynamiki układu jakim jest gleba, ale również z wpływów jakim ona podlega oraz trudności analitycznych i interpretacyjnych towarzyszącym badaniom połączeń rtęci.

III. Materiał i metody badań

III.1. Lokalizacja i charakterystyka badanych regionów

Obiektem badań były gleby z obszaru Doliny Brdy, Wysoczyzny Świeckiej i Doliny Fordońskiej (Rys. 3). Są to sąsiadujące ze sobą mezoregiony położone na północ od Bydgoszczy, zajmujące obszar ok. 1750 km^2 (odpowiednio 320, 1170 i 260 km^2). Dolina Brdy i Wysoczyzna Świecka stanowią część makroregionu, jakim jest Pojezierze Południowopomorskie, a Dolina Fordońska stanowi fragment Doliny Dolnej Wisły. Oba makroregiony należą do Pojezierza Południowobałtyckiego (podprowincja), które jest częścią Niżu Środkowoeuropejskiego (prowincja) [Starkel 1999].



Rys. 3. Lokalizacja badanych mezoregionów wg Kondrackiego [2000].

Dolina Brdy powstała podczas fazy pomorskiej zlodowacenia północnopolskiego jako teren odpływu wód ekstraglacjalnych z topniejącego lodowca. Obszar ten ma długość ok. 50 km, szerokość od 5 do 10 km i wcina się w ograniczające go wysoczyzny (od wschodu Pojezierze Krajeńskie, od zachodu Wysoczyzna Świecka) do 50 m. Główne formy geomorfologiczne występujące na tym terenie to tarasy zalewowe erozyjno-akumulacyjne i akumulacyjne, tarasy nadzalewowe erozyjno-akumulacyjne oraz równiny sandrowe i wodnolodowcowe. Ponadto w regionie występują takie formy jak: równiny torfowo-gytiowe, dolinki, parowy, długie stoki,

zagłębienia powstałe po martwym lodzie, wydmy, równiny piasków przewianych itp. [Kondracki 2000, Listkowska 1988].

Wysoczyzna Świecka to obszar falistej równiny powstałej podczas zlodowacenia północnopolskiego fazy pomorskiej. Od zachodu graniczy z Doliną Brdy, od wschodu z Doliną Fordońską, od północy z Równiną Tucholską, a od południa z Kotliną Toruńską. W północno-wschodniej części wysoczyzny znajduje się Dolina Dolnej Wdy, która była jednym ze szlaków odpływu wód z topniejącego lodowca. Obszar ten to głównie wysoczyzny morenowe i równiny sandrowe, ale również równiny torfowo-gytiowe, obszary piasków przewianych, pagórki morenowe, terasy zalewowe i nadzalewowe oraz krawędzie erozyjne [Kondracki 2000, Kozłowska i Kozłowski 1990a].

Dolina Fordońska to czterdziestokilometrowy obszar między Kotliną Toruńską a Kotlina Grudziądzką o szerokości od 3 do 8 km. Powstała ona po zmianie kierunku spływu Prawisły do Bałtyku z zachodniego na północno-wschodni na terenie Pradoliny Toruńsko-Eberswaldzkiej. Od zachodu graniczy z Wysoczyzną Świecką, a od wschodu z Pojezierzem Chełmińskim. Geomorfologicznie jest to obszar zróżnicowany. Występują tu głównie tarasy erozyjno-akumulacyjne i erozyjne oraz dna dolin rzecznych, a także starorzecza, stożki napływowe, równiny torfowe, wydmy i równiny piasków przewianych oraz dolinki i doliny denudacyjne [Kondracki 2000, Kozłowska i Kozłowski 1990b, Kozłowska i Kozłowski 1992].

Obszar badań stanowi północną część województwa kujawsko-pomorskiego. Klimat panujący na terenie województwa kwalifikuje się jako przejściowy strefy umiarkowanej, a jego zmienność terytorialną jako niewielką, dochodzącą do 6 %. Średnia roczna temperatura równa jest 7,8^{0}C i charakteryzuje się rozkładem równoleżnikowym (temperatury niższe na północy). Długość termicznej zimy (temperatura poniżej 0^{0}C) to 75 dni, a termicznego lata (powyżej 15^{0}C) to 89 dni. Długość okresu wegetacyjnego (powyżej 5^{0}C) wynosi 216 dni. W tym okresie notuje się od 60 do 64 % rocznych opadów atmosferycznych, których średnia roczna ilość (średnia z 30 lat) wynosi 535 mm. Najbardziej deszczowymi miesiącami w roku są czerwiec i lipiec, a najniższe opady odnotowuje się w lutym. Warunki cieplne i energetyczne regionu należą do dobrych, a natężenie całkowitego promieniowania słonecznego mieści się w granicach od 830 do 850 kWh·m^{-2} [Peszek 1996, Żarski i Dudek 2000]. Dane z wielolecia (1951-1990) wskazują na przewagę wiatrów o kierunku zachodnim (19,4 %) [WIOŚ 2004]. Według podziału Polski na regiony

klimatyczne, województwo kujawsko-pomorskie obejmuje obszar zaliczany do dwóch regionów. Część północna charakteryzuje się klimatem pojeziernym, natomiast południowa znajduje się w zasięgu klimatu Krainy Wielkich Dolin [Romer 1962]. Woś [1999] natomiast, dzieli województwo na 4 rejony: Wschodniopomorski, Dolnej Wisły, Chełmińsko-Toruński i Środkowowielkopolski.

Region kujawsko-pomorski charakteryzuje się największym udziałem w strukturze całkowitej emisji zanieczyszczeń do atmosfery następujących gałęzi przemysłu [WIOŚ 2004]:

- energetyka,
- przemysł cementowo-wapienniczy,
- przemysł chemiczny,
- przemysł drzewno-papierniczy,
- przemysł spożywczy,
- przemysł elektromaszynowy i rolniczy.

III.2. Opis badanych gleb na podstawie profili

Badaniami w niniejszej pracy objęto 8 wyselekcjonowanych profili glebowych, reprezentujących główne typy gleb występujących w obrębie badanego obszaru:

- czarną ziemię glejową (profil nr 2 z miejscowości Żołędowo),
- dwa profile mad rzecznych właściwych (profile nr 3 i 4 z miejscowości Zła Wieś i Grabowo),
- trzy profile gleb płowych typowych (profile nr 1, 5 i 6 z miejscowości Strzelce Górne, Stronno i Topolno),
- glebę rdzawą właściwą (profil nr 7 z miejscowości Gościeradz),
- glebę bielicową właściwą (profil nr 8 z miejscowości Osielsko).

Większość badanych profili to gleby uprawne, użytkowane jako grunty orne i użytki zielone, natomiast gleba bielicowa to gleba leśna, usytuowana w miejscu o ograniczonym wpływie czynników antropogenicznych.

Wszystkie próbki profilowe zebrane zostały w okresie 09.07. - 24.10.2002r., opisane morfologicznie w terenie, a ich lokalizację wyznaczono przy użyciu techniki GPS, wykorzystując odbiornik Magellan Nav Companion version 1.1, z palmtopem Palm Vx (USA). Tak opisany materiał glebowy został poddany analizom laboratoryjnym.

Poniżej przedstawiono opis morfologiczny badanych profili glebowych, natomiast ich lokalizację i klasyfikację zestawiono w tabeli nr 2.

Profil nr 1

Ap

0-22 cm, glina lekka barwy 10YR6/3*; 10YR3/3**, struktura gruzełkowata, układ pulchny, przejście ostre

Bt

22-61 cm, glina barwy 10YR5/6; 10YR4/4 z rdzawymi plamami, struktura foremnowielościenna zaokrąglona, układ zwięzły, przejście stopniowe, kanały po dżdżownicach, nieliczne kamienie (do 8 cm ø) pojawienie się węglanów na głębokości 60-63 cm

Cca

61-95 cm, glina barwy 10YR6/4; 10YR4/4 z białymi plamami $CaCO_3$, struktura foremnowielościenna ostrokrawędzista, układ zwięzły, przejście stopniowe

IICca

<95 cm, glina pylasta barwy 10YR6/4; 10YR4/6, struktura foremnowielościenna ostrokrawędzista, układ zwięzły, liczne wytrącenia $CaCO_3$ w postaci plam i nacieków

* - barwa gleby powietrznie suchej
** - barwa gleby wilgotnej

Profil nr 2

0 cm

50 cm

100 cm

150 cm

Ap

0-35 cm, piasek gliniasty barwy 10YR2/1; 10YR1,7/1, struktura gruzełkowata, układ pulchny, przejście ostre

AC

35-48 cm, glina barwy 5Y4/1; 5Y2/1 z naciekami próchnicznymi i plamami oglejenia, struktura foremnowielościenna zaokrąglona, układ zwięzły, przejście wyraźne, liczne kanały po dżdżownicach i korzeniach

C1gg

48-95 cm, glina barwy 5Y6/3; 5Y4/4, struktura foremnowielościenna zaokrąglona, układ zwięzły, przejście stopniowe, plamistości rdzawe i sine z naciekami próchnicznymi, widoczne kanały jw.

C2gg

95-140 cm, glina barwy 5Y6/2; 5Y4/3 z rdzawymi plamami, struktura foremnowielościenna zaokrąglona, układ zwięzły, przejście stopniowe (pojawienie się $CaCO_3$ na 140 cm)

C3cagg

<140 cm, glina barwy 5Y6/3; 5Y4/4 z rdzawymi plamami, struktura foremnowielościenna zaokrąglona, układ zwięzły

Profil nr 3

Ap

0-20 cm, ił pylasty barwy 7,5Y5/2; 7,5Y3/2, struktura gruzełkowata, układ pulchny, przejście wyraźne, strefa silnie przerośnięta korzeniami

IIAC

20-45 cm, pył ilasty barwy 5Y5/3; 5Y3/2, struktura foremnowielościenna zaokrąglona, układ zwięzły, przejście stopniowe, strefa silnego oglejenia bez cech oksydacji

IICg

45-70 cm, pył ilasty barwy 5Y5/3; 5Y3/2 z rdzawymi plamami, struktura foremnowielościenna zaokrąglona, układ zwięzły, przejście stopniowe, poziom oglejony z cechami oksydacji

IIIC1gg

70-100 cm, pył ilasty barwy 5Y5/3; 5Y4/3 z rdzawymi plamami, struktura foremnowielościenna zaokrąglona, układ zwięzły, przejście stopniowe, poziom oglejony z cechami oksydacji, wyraźny wzrost wilgotności

IIIC2gg

<100 cm, pył ilasty barwy 5Y5/2; 5Y4/2 z rdzawymi plamami, struktura foremnowielościenna zaokrąglona, układ zwięzły

Profil nr 4

Ap

0-15 cm, piasek gliniasty barwy 10YR5/2; 10YR3/3, struktura gruzełkowata, układ pulchny, przejście wyraźne, strefa silnie przerośnięta korzeniami, liczne dżdżownice

IIC

15-55 cm, glina piaszczysta barwy 10YR5/3; 10YR3/4, struktura pryzmatyczna, układ zwięzły, przejście stopniowe, liczne kanały po dżdżownicach, kanałowe i przykanałowe nacieki próchniczne

IIIC1

55-73 cm, glina barwy 10YR5/4; 10YR3/4, struktura pryzmatyczna, układ zwięzły, przejście stopniowe, liczne korzenie (ø ok. 8-11 mm)

IIIC2

73-90 cm, pył piaszczysty barwy 10YR5/4; 10YR3/3, struktura pryzmatyczna, układ zwięzły, przejście wyraźne, liczne domieszki piasku luźnego

IVC

<90 cm, piasek barwy 10YR7/3; 10YR5/4, struktura rozdzielnoziarnista, układ luźny

Profil nr 5

0 cm

50 cm

100 cm

150 cm

Ap

0-26 cm, glina piaszczysta barwy 10YR6/2; 10YR3/3, struktura gruzełkowata, układ pulchny, przejście wyraźne, lekkie przejaśnienia w spongu

Eet

26-36 cm, glina piaszczysta barwy 10YR6/2; 10YR3/3, struktura foremnowielościenna zaokrąglona, układ słabo zwięzły, przejście wyraźne, liczne plamy i nacieki próchniczne, nieliczne kamienie o ø do 30 mm

E/B

36-57 cm, glina lekka barwy 10YR6/3; 10YR4/4, struktura foremnowielościenna ostrokrawędzista, układ zwięzły, przejście wyraźne, regularna plamistość na całej miąższości

B1t

57-90 cm, glina średnia barwy 10YR6/4; 10YR4/4, struktura pryzmatyczna, układ zbity, przejście stopniowe, liczne wytrącenia żelaziste (twarde), liczne przykorzeniowe nacieki próchniczne, sporadycznie kamienie o ø 5-100 mm

B2t

90-120 cm, glina średnia barwy 10YR6/4; 10YR4/4, cechy morfologiczne jw., liczne kamienie, przejście wyraźne

Cca

<120 cm, glina lekka barwy 10YR6/3; 10YR4/4, struktura foremnowielościenna zaokrąglona, układ zwięzły, $CaCO_3$ w postaci smug o różnym kierunku, liczne zwietrzałe kamienie o różnej średnicy

Profil nr 6

0 cm

50 cm

100 cm

150 cm

Ap

0-27 cm, glina piaszczysta barwy 10YR6/2; 10YR3/3, struktura gruzełkowata, układ pulchny, przejście ostre

Eetg

27-40 cm, glina piaszczysta 10YR7/2; 10YR5/2, struktura foremnowielościenna zaokrąglona, układ słabo zwięzły, przejście wyraźne, ślady oglejenia w spongu poziomu

B1tg

40-76 cm, glina barwy 10YR6/4; 10YR4/6, struktura foremnowielościenna zaokrąglona, układ zbity, przejście stopniowe, w stropie ślady oglejenia oraz liczne kamienie o ø do 140 mm

B2t

76-105 cm, glina lekka barwy 10YR6/6; 10YR4/6, struktura foremnowielościenna zaokrąglona, układ zbity, przejście stopniowe, nieliczne wstawki piasku

BC

105-135 cm, glina lekka barwy 10YR6/4; 10YR4/6, struktura foremnowielościenna zaokrąglona, układ zbity, przejście stopniowe, węglany na głębokości 135 cm

Cca

<135 cm, glina lekka barwy 10YR6/4; 10YR4/6, struktura foremnowielościenna ostrokrawędzista, układ zbity, $CaCO_3$ w postaci smug, warstewek, wytrąceń o różnym kierunku

Profil nr 7

Ap

0-29 cm, piasek słabogliniasty barwy 10YR5/3; 10YR2/3, struktura gruzełkowata, układ luźny, przejście wyraźne, niewielkie ilości żwiru

A/B

29-37 cm, piasek słabogliniasty barwy 10YR5/4; 10YR3/4, struktura rozdzielnoziarnista, układ pulchny, przejście wyraźne, cały poziom w postaci plam brązowych i rdzawych

Bv

37-65 cm, piasek słabogliniasty barwy 10YR6/4; 10YR4/6, struktura rozdzielnoziarnista, układ słabo zwięzły, przejście stopniowe, nieliczne soczewki węgla drzewnego, drobne nacieki próchniczne

BC

65-77 cm, piasek barwy 10YR6/4; 10YR4/6, struktura rozdzielnoziarnista, układ luźny, przejście stopniowe

C

< 77 cm, piasek barwy 10YR6/3; 10YR4/4, struktura rozdzielnoziarnista, układ luźny, wyraźne, faliste rdzawe nacieki

Profil nr 8

Ol

10-9 cm, barwa 10YR4/3; 10YR2/3, igły sosnowe nierozłożone, nieliczne liście dębu i trawa, przejście ostre

Of

9-3 cm, barwa 10YR3/3; 10YR2/2, struktura włóknista, przejście ostre, poziom przerośnięty korzeniami i grzybnią

Oh

3-0 cm, barwa 10YR3/2; 10YR2/2, struktura amorficzna, układ pulchny, przejście wyraźne

AE

0-12 cm, piasek słabogliniasty barwy 10YR5/1; 10YR2/1, struktura rozdzielnoziarnista, układ luźny, przejście ostre, wyraźne wybielenia, liczne korzenie

Bh

12-18 cm, piasek słabogliniasty barwy 10YR6/3; 10YR3/3, struktura rozdzielnoziarnista, układ luźny, przejście wyraźne, poziom o zmiennej miąższości (2-7 cm)

Bfe

18-36 cm, piasek gliniasty barwy 10YR6/4; 10YR4/4, struktura rozdzielnoziarnista, układ luźny, przejście stopniowe, przykorzeniowe nacieki próchniczne

B/C

36-84 cm, piasek barwy 10YR7/3; 10YR5/4, struktura rozdzielnoziarnista, układ luźny, przejście stopniowe, nieliczne korzenie

C1

84-125 cm, piasek barwy 10YR7/4; 10YR6/3, struktura rozdzielnoziarnista, układ luźny, przejście stopniowe, drobne nacieki żelaziste

C2

<125 cm, piasek barwy 10YR8/1; 10YR6/1, struktura rozdzielnoziarnista, układ luźny, ślady oglejenia

III.3. Metody badań

W niniejszej pracy zastosowano następujące metody badawcze:

- barwę gleby w stanie wilgotnym i powietrznie suchym oznaczono za pomocą skali barw Munsella,
- skład granulometryczny gleb oznaczono metodą areometryczną wg Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego [Lityński i in. 1976],
- interpretację wyników składu granulometrycznego wykonano wg Polskiej Normy [PN-R-04033 1998] przy użyciu programu komputerowego SIEWCA na podstawie wskaźników granulometrycznych [Prusinkiewicz i Proszek 1990] i sedymentologicznych wg Folka i Warda [1957] oraz krzywych uziarnienia,
- zawartość $CaCO_3$ oznaczono metodą objętościową wg Scheiblera [Lityński i in. 1976],
- zawartość węgla organicznego oznaczono przy użyciu analizatora TOC SKALAR produkcji holenderskiej,
- zawartość całkowitą siarki oznaczono wg Bartsley'a i Lancaster'a [1960],
- zawartość wolnych tlenków Fe oznaczono w ekstrakcie ditioninowo-cytrynianowym wg Mehra i Jackson'a [1960],
- zawartość amorficznych tlenków Fe oznaczono metodą Tamma [Schwertmann 1964],
- pH gleby oznaczono w H_2O oraz w roztworze 1M KCl – potencjometrycznie przy użyciu pH-metru firmy ELMETRON CPC-551,
- kwasowość hydrolityczną oznaczono metodą Kappena [Lityński i in. 1976],
- całkowitą kationową pojemność sorpcyjną (PWKc) oraz zawartość zasadowych kationów wymiennych oznaczono w 1M $BaCl_2$ [PN-ISO 11260 1999], kationową pojemność wymienną (PWKs) obliczono z sumy zasadowych kationów wymiennych oraz zadsorbowanych wymiennie kationów wodoru,
- zawartość całkowitą Hg oznaczono w próbkach stałych przy użyciu analizatora rtęci AMA 256,
- zawartość form mobilnych Hg, ekstrahowanych wodą destylowaną (gleba-woda w stosunku 1:2,5, czas wytrząsania 2 godz.) oznaczono przy wykorzystaniu analizatora rtęci AMA 256,

- zawartość Hg ekstrahowanej 1M kwasem dietylenotriaminopentaoctowym (DTPA) [Lindsay i Norvell 1978] oznaczono na analizatorze rtęci AMA 256,
- zawartość Hg ekstrahowanej 1M NaOH [Schnitzer i Khan 1978] oznaczono za pomocą analizatora rtęci AMA 256,
- całkowity skład chemiczny masy glebowej (ziaren o Ø < 2 mm) oznaczono po mineralizacji w mieszaninie stężonych kwasów – HF i $HClO_4$ [Crock i Severson 1987] metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej z zastosowaniem spektrofotometru Philips PU 9100 w płomieniu powietrze-acetylen.

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki stanowią średnie arytmetyczne wyliczone z 3 i więcej powtórzeń, nie przekraczających względnego odchylenia standardowego 5 %.

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono w oparciu o program STATISTICA. Wyliczono współczynniki korelacji prostych dla większości zmiennych glebowych. Do obliczeń, ze względu na brak rozkładu normalnego większości uzyskanych wyników, zostały użyte wartości zlogarytmowane. Ponadto wyznaczono równania regresji liniowej rozrzutu, obrazujące zależność między zawartością całkowitą siarki i rtęci.

Wszystkie oznaczenia ilościowe zawartości rtęci w próbkach glebowych weryfikowane były przy użyciu materiałów certyfikowanych TILL-3 i SO-4 [Certificate 1995, Certificate 2003] (tabela nr 1.).

Tabela nr 1. Zawartość rtęci w materiale certyfikowanym.

Materiał certyfikowany	Wartość certyfikowana [$\mu g \cdot kg^{-1}$]	Wartość oznaczona* [$\mu g \cdot kg^{-1}$]	Liczba powtórzeń
TILL-3	107	112,25 ± 3,23	8
SO-4	30 ± 6	30,78 ± 0,62	6

* - Średnia arytmetyczna z powtórzeń.

IV. Wyniki badań i dyskusja

IV.1. Skład oraz właściwości fizykochemiczne badanych gleb

IV.1.1. Skład granulometryczny

Skład granulometryczny to podstawowa cecha gleby, która w znacznym stopniu determinuje jej właściwości fizykochemiczne, a w konsekwencji wartość użytkową [Dobrzański i in. 1977, PTG 1989, Uziak i in. 2005]. Badane profile reprezentują pięć różnych typów gleb o uziarnieniu, które jest wynikiem procesów lito- i pedogenicznych.

Gleby płowe (profile nr 1, 5 i 6) oraz czarna ziemia (profil nr 2) wytworzone z utworów glacjalnych (glin zwałowych), w obrębie profili wykazywały zróżnicowane uziarnienie odpowiadające glinom piaszczystym, glinom, glinom lekkim, średnim i pylastym [PN-R-04033 1998] (tabela nr 3). Poziomy skały macierzystej tych gleb charakteryzowały się zawartością frakcji ilastej w granicach od 13 do 26 %, bardzo słabym wysortowaniem (GSO 2,78-4,34) oraz małą średnią średnicą ziaren (GSS 0,010-0,046 mm – zakres pyłu grubego i drobnego) (tabela nr 4). Są to typowe cechy glin lodowcowych [Cieśla 1968, Długosz 2002, Zagórski 1996]. Poziomy powierzchniowe (Ap) oraz eluwialne gleb płowych (Eet) charakteryzowały się wyraźnym spiaszczeniem w porównaniu z poziomami głębszymi. Wyższy stopień wysortowania tych poziomów (GSO 1,14-3,64) oraz większa średnia średnica ziaren (GSS 0,034-0,096 mm), odpowiadająca uziarnieniu piasków bardzo drobnych, może wskazywać na odmienne (fluwialne lub fluwioglacjalne) pochodzenie tego materiału (profile 2, 5 i 6). Potwierdzeniem tego może być również odmienny (bardziej stromy) przebieg krzywych uziarnienia tych gleb (rys. 5, 8 i 9). Ponadto w przypadku, gdy potencjalna dwuczłonowość dotyczy poziomów eluwialnych Eet na tle poziomów wzbogacenia Bt oraz materiału skały macierzystej, trudność we wnioskowaniu dotyczy oceny relacji między procesami pedogenezy (tutaj *lessivage*) i litogenezy [Baraniecka i Konecka-Betley 1993, Cieśla 1968]. Hipotezę o niejednorodności w budowie profilowej gleb, należy, poza wyliczeniem wskaźników sedymentologicznych, uzupełnić dokładnymi badaniami mikromorfologicznymi oraz mineralogicznymi takimi jak analiza powierzchni ziaren kwarcu, analiza składu minerałów ciężkich, ocena stopnia zwietrzenia mikroszkieletu w szlifach cienkich oraz analiza mineralogiczno-petrograficzna [Zagórski 1995 i 2003]. Ponadto w interpretacji wyników przy badaniach nad genezą gleb, pomocny może być wskaźnik zawartości frakcji ilastej

drobnej – poniżej 0,0002 mm. Zawartość ta oraz stosunek do frakcji ilastej grubej (0,002-0,0002 mm) w poszczególnych poziomach, uzależnione są od kierunku i intensywności procesów pedogenezy [Cieśla 1968]. Na podstawie wyników badań przeprowadzonych w niniejszej pracy, stwierdzono jedynie dwuczłonowość gleby płowej ze Strzelec Górnych (profil nr 1), która zaznaczyła się w poziomach skały macierzystej - Cca i IICca. Zróżnicowanie uziarnienia na tej głębokości (95 cm) pozwala wykluczyć wpływ procesów glebotwórczych i stwierdzić nieciągłość litologiczną potwierdzoną różnicami w średniej średnicy ziaren (GSS odpowiednio 0,024 i 0,010 mm), stopniu wysortowania (GSO odpowiednio 3,45 i 4,31) oraz przebiegu krzywych uziarnienia (rys. 4). Ponadto brak poziomu eluwialnego Eet w obrazie morfologicznym tej gleby mógłby sugerować, iż jest to gleba brunatna. Na podstawie wyników przeprowadzonych analiz stwierdzono, że poziomem diagnostycznym tej gleby jest poziom *argillic* [PTG 1989]. Brak morfologicznie wyróżnionego poziomu Eet można tłumaczyć intensywnym użytkowaniem rolniczym, w wyniku którego doszło do wymieszania materiału z poziomu próchnicznego oraz eluwialnego. Skutkiem tego jest powstały poziom orno-próchniczny o powiększonej miąższości, charakteryzujący się wyraźnym spiaszczeniem [Chojnicki 1993, Cieśla 1968, Marcinek 1989].

Nieciągłość litologiczna jest powszechnie występującą cechą gleb pochodzenia glacjalnego [Chojnicki 1994, Zagórski 1996]. Jeżeli cecha ta zostałaby potwierdzona wynikami dodatkowych badań, sekwencję poziomów genetycznych gleb poddanych dyskusji należałoby zapisać w następujący sposób:

- *Czarna ziemia glejowa* (profil nr 2) Ap-IIAC-IIC1gg-IIC2gg-IIC3cagg,
- *Gleba płowa typowa* (profil nr 5) Ap-Eet-IIE/B-IIB1t-IIB2t-IICca,
- *Gleba płowa typowa* (profil nr 6) Ap-Eetg-IIBtg-IIB2t-IIBC-IICca.

W badanych glebach płowych (profile nr 1, 5 i 6) stwierdzono bardzo wyraźnie iluwialne nagromadzenie frakcji iłu koloidalnego (18-23 %) w poziomach Bt. Wzbogacenie to, względem poziomów Ap i Eet, wynosiło od 7 do 19 % i było wynikiem procesu płowienia (*lessivage*). Skutki występowania tego procesu w postaci przemieszczenia frakcji ilastej w głąb profilu glebowego, są często obserwowanym zjawiskiem w klimacie umiarkowanym nie tylko w glebach płowych. Marcinek i in. [1998], w badaniach nad czarnymi ziemiami Pojezierza Poznańskiego, stwierdzili zaawansowane zmiany w budowie profilowej spowodowane procesem *lessivage*, na podstawie których wskazują na potrzebę uzupełnienia systematyki gleb Polski o podtyp

czarnych ziem z poziomem *argillic*. Z badań Chodaka [1994] oraz Kobierskiego i Dąbkowskiej-Naskręt [2003] wyraźnie wynika, że w niektórych glebach brunatnych wzbogacenie poziomów Bbr we frakcję ilastą względem poziomów zalegających powyżej jest na tyle duże, że spełniają one kryteria dla gleb z poziomem diagnostycznym *argillic* (Bt) [PTG 1989].

Na podstawie wyników składu granulometrycznego badane mady zaliczono do mad bardzo ciężkich (profil nr 3) oraz lekkich (profil nr 4, tabela nr 3). Gleby te były utworami bezszkieletowymi o bardzo niewielkiej zawartości frakcji piasku bardzo grubego i grubego (0 – 1,7 %).

Mada bardzo ciężka charakteryzowała się względnie wyrównanym uziarnieniem w całym profilu. Wyróżnione poziomy sklasyfikowano jako pył ilasty, a tylko powierzchniowy poziom jako ił pylasty [PN-R-04033 1998]. Zawartość frakcji poniżej 0,002 mm mieściła się w granicach od 20 do 42 % i malała wraz z głębokością. Ziarna o średnicy poniżej 0,02 mm dominowały, a ich zawartość w poziomie powierzchniowym równa była 70 %. W całym profilu zawartość ta wyniosła średnio ponad 57 %. Na podstawie większości wyznaczonych wskaźników sedymentologicznych (GSS, GSK, GSP – tabela nr 4) oraz przebiegu krzywych uziarnienia (rys. 6) profil ten podzielono na 3 warstwy o różnym pochodzeniu litologicznym: 0-20 cm, 20-70 cm i poniżej 70 cm.

Mada lekka (profil nr 4) charakteryzowała się zróżnicowanym uziarnieniem w całym profilu (tabela nr 3). Poszczególne warstwy miały uziarnienie piasku gliniastego, gliny piaszczystej, gliny, pyłu piaszczystego i piasku [PN-R-04033 1998] (tabela nr 3). Na podstawie średniej średnicy ziaren (GSS), skośności (GSK), kurtozy (GSP) oraz odmiennego przebiegu krzywych uziarnienia, stwierdzono czteroczłonową budowę tego profilu, a warstwy o różnym pochodzeniu zalegały na głębokości: 0-15 cm, 15-55 cm, 55-90 cm i poniżej 90 cm (rys. 7, tabela nr 4). Zasadność podziałów, jakich dokonano w badanych madach rzecznych na podstawie zróżnicowania ich uziarnienia, potwierdzona jest specyfiką procesu litogenezy kształtującego utwory aluwialne, charakteryzującą się zmiennością warunków w jakich zachodzi. Ponadto stosunkowo młody wiek gleb aluwialnych, w których procesy pedogenezy w stosunku do litogenezy mają zazwyczaj dużo mniejszy wpływ na budowę profilową tych gleb, również uzasadnia stwierdzone nieciągłości litologiczne [Mycielska-Dowgiałło 1980].

Ponadto mady rzeczne Doliny Dolnej Wisły należą do bardzo zróżnicowanych gleb pod względem składu granulometrycznego, zarówno w ujęciu profilowym jak i przestrzennym. Zachodzące w nich procesy homogenizacji oddziaływały z różną

intensywnością, doprowadzając zarówno do ujednolicenia uziarnienia w całym profilu, jak i zachowując zróżnicowanie wynikające z warstwowej budowy osadów sedymentacyjnych [Dąbkowska-Naskręt 1990].

Profile gleby rdzawej i bielicowej wykazywały uziarnienie piasków, piasków słabogliniastych i piasków gliniastych o zawartości frakcji ilastej nieprzekraczającej 8 % (tabela nr 3). Gleby te wytworzone zostały z piasków sandrowych i charakteryzowały się jednorodnością litologiczną, co potwierdza zbliżony przebieg krzywych uziarnienia oraz wyliczone wskaźniki sedymentologiczne i granulometryczne (rys.10 i 11, tabela nr 4). Pochodzenie geologiczne gleb rdzawych i bielicowych, jak również przebieg procesu pedogenezy determinuje skład oraz właściwości fizykochemiczne tych gleb [Konecka-Betley i Janowska 1996].

IV.1.2. Zawartość węgla organicznego oraz całkowita zawartość siarki

Zawartość węgla organicznego w poziomach mineralnych mieściła się w granicach od 0,10 do 23,45 $g \cdot kg^{-1}$, a w organicznych od 216,85 do 448,15 $g \cdot kg^{-1}$ (tabela nr 5). Najwyższe zawartości węgla organicznego stwierdzono w poziomach powierzchniowych mad rzecznych (profile nr 3 i 4) oraz czarnej ziemi (profil nr 2), natomiast najniższe w poziomach skały macierzystej lub w poziomach zalegających bezpośrednio nad nimi. Ponadto zaobserwowano zmniejszenie zawartości materii organicznej wraz z głębokością w profilu. Zarówno stwierdzone zawartości jak i rozmieszczenie profilowe materii organicznej było cechą typologiczną badanych gleb. Z badań wielu autorów [Chojnicki 1993 i 1994, Cieśla 1968, Kobierski i Dąbkowska-Naskręt 2003, Konecka-Betley i Janowska 1996, Koper i in. 2000, Malczyk 2000, Marcinek i in. 1998] wynika, że podobne zawartości węgla organicznego stwierdzono w czarnych ziemiach, glebach płowych, rdzawych i bielicowych wielu regionów środkowej i północnej Polski. Wysokie zawartość $C_{org.}$ w badanych madach rzecznych (we wszystkich warstwach profilu) są charakterystyczną cechą większości gleb tego typu występujących na obszarze Doliny Dolnej Wisły [Dąbkowska-Naskręt 1990, Dąbkowska-Naskręt i Kędzia 1996].

Całkowita zawartość siarki w badanych glebach wynosiła średnio 42,67 $mg \cdot kg^{-1}$ w poziomach mineralnych i 299,40 $mg \cdot kg^{-1}$ w poziomach organicznych (tabela nr 5). Najwyższe ilości S_c stwierdzono w powierzchniowych poziomach wszystkich badanych gleb, a w szczególności w ściółce leśnej gleby bielicowej – 726,4 $mg \cdot kg^{-1}$ (podpoziom

Of, profil nr 8) oraz w poziomie powierzchniowym mady rzecznej bardzo ciężkiej – 223,5 $mg \cdot kg^{-1}$ (profil nr 3). Zawartości siarki poniżej granicy wykrywalności (w stosowanej metodzie) stwierdzono w poziomie skały macierzystej mady lekkiej (poniżej 100 cm - profil nr 4), w glebie rdzawej (poza poziomem powierzchniowym - profil nr 7) oraz w poziomach skały macierzystej i w poziomie B/C gleby bielicowej (profil nr 8). Podobną zawartość całkowitą siarki stwierdzili Koper i Siwik-Ziomek [2004 i 2005] w uprawnych glebach płowych na terenie Rolniczego Zakładu Doświadczalnego w Mochełku (41-202 $kg \cdot kg^{-1}$). Z wieloletnich badań Motowickiej-Terelak i Terelaka [1998] wynika, iż zawartość całkowita siarki w glebach mineralnych obszarów typowo rolniczych w Polsce mieści się w przedziale od 70 do 1070 $mg \cdot kg^{-1}$. Zgodnie z zaproponowanym przez tych samych autorów podziałem, wszystkie badane w niniejszej pracy gleby należy zakwalifikować do gleb o niskiej zasobności w ten pierwiastek (< 150 $mg \cdot kg^{-1}$). Ponadto stwierdzili oni, że w glebach o średniej i wysokiej zawartości siarki pierwiastek ten w dużej mierze ma pochodzenie antropogeniczne (zanieczyszczenia atmosferyczne).

Zawartość całkowita siarki była istotnie, dodatnio skorelowana z zawartością węgla organicznego w badanych glebach ($r=0,65$; $p<0,05$, tabela nr 11). Wynika to z faktu, iż w przeważającej części wchodzi ona w skład glebowej materii organicznej (50-78 % zawartości całkowitej S) [Skyllberg i in. 2003]. Podobne zależności stwierdzono również w glebach organicznych Irlandii [Bailey i in. 2001] oraz glebach mineralnych Danii [Eriksen 1997] i Polski [Koper i in. 2000]. W glebach poza siarką, wchodzącą w skład związków organicznych, występuje ona również w formie siarczanowej, a jej udział w zawartości całkowitej tego pierwiastka waha się od 5 do 12,5 %. Udział ten w dużym stopniu uzależniony jest od intensywności i rodzaju nawożenia oraz okresu wegetacyjnego uprawianych roślin [Koper i Siwik-Ziomek 2005, Mercik i in. 1999].

IV.1.3. Odczyn, zawartość węglanów, kationowa pojemność sorpcyjna oraz zawartość całkowita żelaza i tlenków żelaza

Odczyn badanych gleb wykazywał dość duże zróżnicowanie, od kwaśnego przez obojętny do lekko alkalicznego. Kwasowość czynna mieściła się w granicach od 4,19 do 8,01 pH a kwasowość wymienna od 3,50 do 7,42 pH (tabela nr 5). Wartości te w obrębie badanych profili uzależnione były głównie od zawartości węglanu wapnia. Najwyższe wartości pH oznaczono w poziomach skały macierzystej gleb płowych

(profile nr 1, 5, 6) oraz czarnej ziemi (profil nr 2) zawierających $CaCO_3$, natomiast najniższe w poziomach gleby rdzawej (profil nr 7) i bielicowej (profil nr 8) o uziarnieniu piasków. Glebami o stosunkowo mało zróżnicowanym odczynie we wszystkich poziomach genetycznych profilu były mady (profile nr 3 i 4). Wartość pH dla tych gleb mieściła się w bardzo wąskim przedziale od 7,04 do 7,82 (pH H_2O) i od 6,70 do 7,42 (pH 1M KCl). We wszystkich poziomach powierzchniowych gleb uprawnych (poza profilem nr 8 – gleba leśna) wartości pH mieściły się w granicach od 4,82 do 7,48 (pH H_2O) i od 4,14 do 7,08 (pH 1M KCl).

Zawartość węglanu wapnia przekraczającą 1 % stwierdzono tylko w części poziomów genetycznych badanych profili glebowych. Mieściła się ona w przedziale od 1,84 do 13,55 % (tabela nr 5). W większości przypadków wartości z tego przedziału charakteryzowały poziomy skały macierzystej, a tylko w profilu mady rzecznej właściwej ze Złej Wsi (profil nr 3) odnotowano obecność $CaCO_3$ we wszystkich poziomach genetycznych (3,49 – 7,16 %). Jednocześnie był to jedyny profil, w którym zawartość tego składnika malała wraz z głębokością. Najwyższe zawartości węglanu wapnia stwierdzono w poziomach skały macierzystej gleb płowych (profile nr 1 i 5), natomiast w glebach rdzawej i bielicowej (profile nr 7 i 8) nie stwierdzono obecności $CaCO_3$. Zawartość węglanów w skałach macierzystych badanych gleb jest charakterystyczna dla utworów zlodowacenia bałtyckiego i środkowopolskiego. Gliny zwałowe występujące w obrębie badanych regionów zawierają duże ilości $CaCO_3$, natomiast w piaskach sandrowych zawartość ta nie przekracza zwykle 1 % [Cieśla i Dąbkowska-Naskręt 1983, Klimaszewski 1981, Kobierski i Dąbkowska-Naskręt 2003]. Utwory aluwialne charakteryzują się bardzo zróżnicowaną zawartością węglanów w poszczególnych warstwach profilu glebowego w zależności od rodzaju naniesionego materiału sedymentacyjnego [Dąbkowska-Naskręt 1990, Mycielska-Dowgiałło 1980].

Całkowita kationowa pojemność wymienna gleb (PWKc) mieściła się w granicach od 13,04 do 317,22 mmol(+)·kg^{-1} w poziomach mineralnych i od 515,30 do 852,49 mmol(+)·kg^{-1} w poziomach organicznych (tabela nr 6). Najniższe wartości oznaczono w glebie rdzawej (profil nr 7) oraz w mineralnych poziomach gleby bielicowej (profil nr 8). Glebą o wyjątkowo wysokiej całkowitej kationowej pojemności wymiennej była mada rzeczna właściwa ze Złej Wsi (profil nr 3). W poziomie powierzchniowym tej gleby PWKc wynosiła 317,22 mmol(+)·kg^{-1} i malała wraz z głębokością do 196,94 mmol(+)·kg^{-1}. Wysokimi wartościami tego parametru charakteryzowały się również poziomy wzbogacenia Bt gleb płowych (profile nr 1, 5 i

6), podpowierzchniowy poziom AC czarnej ziemi (profil nr 2) oraz mada rzeczna z Grabowa (profil nr 4).

Stwierdzono statystyczną zależność między wartością całkowitej kationowej pojemności sorpcyjnej a zawartością frakcji ilastej i węgla organicznego co potwierdzają wysoce istotne, dodatnie współczynniki korelacji (odpowiednio r=0,90, r=0,68; p<0,05, tabela nr 11, rys. 21). Spowodowane to zostało głównie nagromadzeniem iłu koloidalnego w poziomach wzbogacenia oraz materii organicznej w poziomach powierzchniowych większości badanych gleb (wysoka wartość PWKc w tych poziomach). Ponadto stwierdzono również istotne, dodatnie korelacje między wartością PWKc a zawartością wolnych i krystalicznych tlenków żelaza (r=0,49 i r=0,46; p<0,05). Podobne wyniki dla gleb wytworzonych z glin lodowcowych otrzymali Bogda i in. [1990] oraz Jaworska i Długosz [1996].

Suma kationów wymiennych Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+ i H^+ (PWKs) była mniejsza od wartości całkowitej kationowej pojemności wymiennej (PWKc) (tabela nr 6). Różnica ta wynika z odmiennych metod oznaczenia tych parametrów glebowych. PWKc oznaczono przy użyciu $BaCl_2$ [PN-ISO 11260 1999] i charakteryzuje ona rzeczywistą, całkowitą pojemnosc wymienną gleby. PWKs jest sumą kationów wymiennych Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+ i H^+, której wartość zwiększyłaby się po oznaczeniu innych kationów wymiennych takich jak Al^{3+}, Fe^{3+}, NH_4^+, Li^+, Sr^{2+}, Rb^+ czy Ti^{4+} [Cieśla i in. 1993, Malczyk 2001]. Z wymienionych kationów największy udział w wysyceniu kompleksu sorpcyjnego (szczególnie kwaśnych gleb leśnych) mają kationy glinu. Sięgać on może nawet kilkudziesięciu procent całkowitej pojemności sorpcyjnej [Cieśla i in. 1993].

W strukturze kationów wysycających kompleks sorpcyjny większości badanych gleb dominowały kationy wapnia, a tylko w glebie rdzawej i bielicowej (profile nr 7 i 8) przeważały kationy wodorowe (z wyjątkiem poziomów organicznych) (tabela nr 7). Rozmieszczenie profilowe wapnia wymiennego było charakterystyczne dla poszczególnych typów gleb. W glebach płowych uwidaczniało się wyraźne przemycie Ca^{2+} z poziomów ornopróchnicznych Ap i eluwialnych Eet do poziomów wzbogacenia Bt. W czarnej ziemi najwyższą zawartość wymiennych jonów wapnia stwierdzono w poziomie powierzchniowym (*mollic*). W badanych madach rzecznych rozmieszczenie kationów wymiennych tego pierwiastka było zróżnicowane. W madzie o cięższym uziarnieniu (profil nr 3) najwyższą zawartością Ca^{2+} wymiennego charakteryzował się poziom powierzchniowy, a zawartość ta malała wraz z głębokością. W profilu mady o uziarnieniu lżejszym (profil nr 4) najwyższe zawartości Ca^{2+} stwierdzono w

środkowych poziomach profilu. W glebie rdzawej (profil nr 7) zawartość kationów wymiennych Ca^{2+} była niewielka i mieściła się w granicach od 1,94 do 6,47 mmol(+)·kg^{-1}, a udział procentowy tych kationów wzrastał wraz z głębokością. W profilu gleby bielicowej (profil nr 8) udział Ca^{2+} wymiennego sięgał 50 % wysycenia kompleksu sorpcyjnego w poziomach organicznych, natomiast w poziomach mineralnych zarówno zawartość, jak i udział kationów wapnia w kompleksie sorpcyjnym były niewielkie.

Średnia zawartość wymiennych kationów magnezu wynosiła 4,39 mmol(+)·kg^{-1} w poziomach mineralnych i 36,12 mmol(+)·kg^{-1} w poziomach organicznych, a udział procentowy tego składnika w wysyceniu kompleksu sorpcyjnego nie przekroczył 12,6 %. Rozkład profilowy kationów Mg^{2+} w poszczególnych typach gleb kształtował się podobnie jak rozkład jonów Ca^{2+}. W większości badanych gleb stwierdzono wyższą zawartość kationów Mg^{2+} jak również Ca^{2+} w poziomach o podwyższonej zawartości frakcji koloidalnej. Szczególnie uwidoczniło się to w profilach gleb płowych (profile nr 1, 5 i 6), ale również w czarnej ziemi (profil nr 2) i glebie rdzawej (profil nr 7, tabele nr 3, 6 i 7).

Analiza statystyczna wyników wykazała wysoce istotną, dodatnią korelację między zawartością wymiennych jonów wapnia i magnezu a zawartością frakcji o średnicy poniżej 0,002 mm ($r=0,85$ i $r=0,88$; $p<0,05$, tabela nr 11).

Zawartość kationów potasu w kompleksie sorpcyjnym badanych gleb mieściła się w zakresie od 0,04 do 3,52 mmol(+)·kg^{-1} w poziomach mineralnych i od 10,57 do 71,11 mmol(+)·kg^{-1} w poziomach organicznych. Najwyższy udział procentowy wymiennych jonów K^+ stwierdzono w poziomach organicznych gleby bielicowej (3,48-13,89 %, profil nr 8) oraz w eluwialnych poziomach gleb płowych (10,9 i 8,3 %, odpowiednio profile nr 5 i 6), natomiast najniższy w mineralnych poziomach gleby bielicowej (profil nr 8).

Kationy sodu stanowiły od 0,9 do 41,81 % kationowej pojemności wymiennej, przy średniej zawartości dla wszystkich gleb równej 6,13 % (tabela nr 7). Stężenie tych jonów mieściło się w granicach od 0,49 do 6,48 mmol(+)·kg^{-1} w poziomach mineralnych i 9,38 do 23,11 mmol(+)·kg^{-1} w poziomach organicznych (tabela nr 6). Najwyższe zawartości stwierdzono w poziomach organicznych gleby bielicowej (profil nr 8) oraz w profilach mad rzecznych i gleby rdzawej (profile nr 3, 4 i 7), natomiast najniższe w większości poziomów gleb płowych i mineralnych poziomach gleby bielicowej (profile nr 5, 6 i 8).

Stężenie wymiennych kationów wodoru (kwasowość hydrolityczna) w poziomach mineralnych badanych gleb kształtowało się średnio na poziomie 6,62 $mmol \cdot kg^{-1}$ (0,56 - 48,79 $mmol \cdot kg^{-1}$). Dużo wyższe wartości stwierdzono w poziomach ściółki leśnej gleby bielicowej (profil nr 8) – średnio 145,75 $mmol \cdot kg^{-1}$ (tabela nr 5). Generalnie najwyższe wartości kwasowości hydrolitycznej zaobserwowano w poziomach powierzchniowych badanych gleb z wyjątkiem gleby płowej ze Stronna (profil nr 6).

Najwyższy stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego kationami zasadowymi (V) stwierdzono w madzie rzecznej ze Złej Wsi sięgający 99,23 % (profil nr 3). Wyraźnie niższa wartość tego parametru cechowała glebę rdzawą (średnio 47,06 %, profil nr 7), a najniższe wartości stwierdzono w poziomach wzbogacenia Bh i Bfe gleby bielicowej (3,40 i 3,50 %, profil nr 8). Niższe, w porównaniu z pozostałymi poziomami, wartości stwierdzono w poziomach eluwialnych (Eet) gleb płowych (profile 5 i 6). Najbardziej równomierny profilowy rozkład tej cechy charakteryzował mady rzeczne (profile nr 3 i 4). Wynika to ze stosunkowo niewielkiego zróżnicowania profilowego pod względem kwasowości, która determinuje stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego kationami zasadowymi w badanych glebach. Potwierdzają to wysoce istotne współczynniki korelacji, wynoszące dla kwasowości hydrolitycznej –0,76, czynnej 0,77 i wymiennej 0,64 ($p<0,05$, tabela nr 11).

Stosunek zawartości kationów Ca^{2+} do Mg^{2+} miał bardzo zróżnicowany rozkład profilowy w poszczególnych typach gleb. W trzech z nich (profile nr 2, 5 i 6) najwyższe wartości przyjmował w poziomach powierzchniowych oraz w skale macierzystej. W dwóch profilach (nr 1 i 4) stosunek ten wzrastał wraz z głębokością, a w profilu nr 3 malał wraz z głębokością. W glebie rdzawej i bielicowej (profile nr 7 i 8) Ca^{2+}/Mg^{2+} był bardzo zróżnicowany w całym profilu glebowym. Stosunek molowy wymiennych jonów wapnia do jonów magnezu uzależniony jest od wielu czynników takich jak przemywanie jonów wapnia i magnezu z różną intensywnością w profilu glebowym, składu i właściwości skały macierzystej, uziarnienia, dominującego procesu glebotwórczego itp. [Jaworska i Długosz 1996, Oorts i in. 2003, Uziak i in. 2005].

Stosunek molowy jonów dwuwartościowych do jednowartościowych ($Ca^{2+}+Mg^{2+}/K^{+}+Na^{+}$) wyraźnie wzrastał wraz z głębokością w glebach płowych (przemycie jonów dwuwartościowych – profile nr 1, 5 i 6), malał w czarnej ziemi i madzie rzecznej ze Złej Wsi (profile nr 2 i 3). W pozostałych profilach (nr 4, 7 i 8) nie stwierdzono podobnych tendencji w rozkładzie profilowym tego parametru.

Zawartość całkowita żelaza w badanych glebach przyjmowała wartości od 1,94 do 39,59 $g \cdot kg^{-1}$ i wykazywała wyraźne zróżnicowanie zarówno profilowe jak i typologiczne (tabela nr 8). W glebach płowych (profile nr 1, 5 i 6) najwyższą zawartość Fe stwierdzono w poziomach iluwialnych Bt (21,88-29,03 $g \cdot kg^{-1}$), natomiast najmniejszą w poziomach powierzchniowych Ap (7,17-12,93 $g \cdot kg^{-1}$). Poziomy skały macierzystej charakteryzowały się zawartością żelaza na poziomie od 16,45 do 20,02 $g \cdot kg^{-1}$. Podobny rozkład profilowy stwierdzono w czarnej ziemi (profil nr 2), z tą różnicą, że poziomem wzbogaconym w tlenki żelaza był poziom skały macierzystej C1gg (23,17 $g \cdot kg^{-1}$). Najwyższą zawartość całkowitą żelaza stwierdzono w profilu (nr 3) mady rzecznej bardzo ciężkiej, mieszczącą się w przedziale od 24,03 do 39,59 $g \cdot kg^{-1}$. Zawartość ta wyraźnie malała wraz z głębokością. W madzie rzecznej lekkiej (profil nr 4) najwyższą koncentrację Fe stwierdzono na głębokości 55-73 cm (18,07 $g \cdot kg^{-1}$), a najniższą poniżej 90 cm (2,34 $g \cdot kg^{-1}$). W glebie rdzawej (profil nr 7) zawartość ta mieściła się w bardzo wąskich granicach między 3,94 $g \cdot kg^{-1}$ w poziomie C, a 5,90 $g \cdot kg^{-1}$ w poziomie Ap i malała wraz z głębokością. W poziomach organicznych gleby bielicowej (profil nr 8) całkowita zawartość tlenków żelaza średnio przyjmowała wartość 4,23 $g \cdot kg^{-1}$ (1,95-5,58 $g \cdot kg^{-1}$), a w mineralnych 2,85 $g \cdot kg^{-1}$ (2,59-3,10 $g \cdot kg^{-1}$). Zróżnicowanie profilowe było niewielkie, a mimo to poziom wzbogacenia Bfe charakteryzował się najwyższą ze wszystkich poziomów mineralnych koncentracją Fe. Zawartość całkowita żelaza stwierdzona w badanych glebach jest charakterystyczna dla poszczególnych typów, czego potwierdzeniem mogą być wyniki badania Gworek i Jeske [1996], dotyczące zróżnicowanych typologicznie gleb okolic Warszawy.

Zawartość żelaza wolnego wahała się w granicach od 0,42 do 18,90 $g \cdot kg^{-1}$, a rozkład profilowy w poszczególnych glebach kształtował się proporcjonalnie do zawartości całkowitej Fe, co potwierdza wysoce istotny współczynnik korelacji ($r=0,92$; $p<0,05$, tabela nr 8 i 11). Ponadto zawartość wolnych tlenków żelaza uzależniona była od zawartości frakcji ilastej w badanych glebach ($r=0,88$; $p< 0,05$). Fe_d jako związki o średnicy znacznie mniejszej od 2 μm (zazwyczaj nie przekraczają średnicy 500 nm) wchodzą w skład koloidalnej frakcji ilastej gleb [Schwertmann 1988, Waychunas i in. 2005].

Żelazo amorficzne stanowiło niewielki udział w całkowitej zawartości tego metalu w badanych glebach i przyjmowało wartości od 0,04 do 8,05 $g \cdot kg^{-1}$. Glebą o najwyższym udziale żelaza amorficznego w całym profilu była mada rzeczna lekka (profil nr 4 – średnio Feo/Fed=0,53, tabela nr 8). Najniższe zawartości stwierdzono w

czarnej ziemi i glebie bielicowej (profile nr 2 i 8), natomiast najwyższe w madzie rzecznej bardzo ciężkiej (profil nr 3). Ponadto zawartość Fe amorficznego nie wykazywała większego zróżnicowania profilowego, stwierdzono tylko niewielki wzrost w poziomach wzbogacenia niektórych gleb (Bt i Bfe gleb płowych i bielicowej – profile nr 1, 5, 6 i 8).

Zawartość żelaza krystalicznego, obliczona z różnicy między żelazem wolnym i amorficznym (Fek=Fed-Feo), wahała się w granicach od 0,29 do 10,85 $g \cdot kg^{-1}$ i wykazywała wysoce istotną korelację z zawartością całkowitą Fe ($r=0,95$; $p<0,05$, tabele nr 8 i 11).

IV.1.4. Zawartość całkowita wybranych metali w glebach

W badanych glebach, poza rtęcią i żelazem, oznaczone zostały również zawartości całkowite innych metali: manganu, cynku, miedzi, wapnia, magnezu, sodu, potasu, kadmu, ołowiu, niklu i chromu (tabela nr 10).

Koncentracja manganu charakteryzowała się dość dużym zróżnicowaniem profilowym i typologicznym. W glebach płowych zawartość Mn mieściła się w przedziale od 133,65 do 349,04 $mg \cdot kg^{-1}$, nie wykazując wyraźnych prawidłowości w rozkładzie profilowym. Najniższe wartości stwierdzono zarówno w poziomach eluwialnym Eet (profil nr 6), jak również mieszanym E/B (profil nr 5) oraz skały macierzystej Cca (profil nr 1), natomiast najwyższe w poziomach iluwialnym B2t (profil nr 5), przejściowym BC (profil nr 6) oraz skały macierzystej IICca (profil nr 1). W czarnej ziemi (profil nr 2) zawartość Mn wahała się między 90,79 a 334,10 $mg \cdot kg^{-1}$. Poziomem o najniższej koncentracji był poziom przejściowy AC, a o najwyższej spągowa część skały macierzystej C3cagg. Rozmieszczenie profilowe manganu w badanych madach rzecznych znacznie się od siebie różniło. Mada o cięższym uziarnieniu (profil nr 3) była glebą o najwyższej zawartości Mn spośród wszystkich badanych gleb (497,66-1400,48 $mg \cdot kg^{-1}$) i zawartość tego metalu malała wraz z głębokością. Mada lekka (profil nr 4) charakteryzowała się znacznie niższą koncentracją Mn, mieszczącą się w granicach od 39,52 do 530,36 $mg \cdot kg^{-1}$. Najniższą zawartość stwierdzono na głębokości poniżej 90 cm, natomiast najwyższą w środkowej części profilu (55-73 cm). W glebie rdzawej (profil nr 7) stwierdzono zawartość manganu na poziomie od 60,31 do 229,33 $mg \cdot kg^{-1}$, z minimum w poziomie przejściowym BC i maksimum w poziomie powierzchniowym Ap. Glebę bielicową

(profil nr 8) cechowała najniższa zawartość manganu, zawierająca się w przedziale od 36,83 do 179,33 $mg \cdot kg^{-1}$ w poziomach organicznych i od 25,17 do 38,51 $mg \cdot kg^{-1}$ w poziomach mineralnych. Spośród poziomów organicznych najwięcej manganu zawierał organiczny poziom surowinowy Ol i w kolejnych poziomach zawartość ta malała.

Całkowita zawartość cynku w badanych glebach mieściła się w granicach od 2,81 do 532,09 $mg \cdot kg^{-1}$. Gleby płowe (profile nr 1, 5 i 6) w poziomach eluwialnych zawierały od 9,59 do 15,08 $mg \cdot kg^{-1}$ i były to poziomy o najniższej koncentracji Zn w profilu. W poziomach powierzchniowych zawartość ta wahała się od 13,23 do 26,88 $mg \cdot kg^{-1}$, w poziomach iluwialnych od 24,44 do 32,86 $mg \cdot kg^{-1}$, a w poziomach skały macierzystej od 20,96 do 30,53 $mg \cdot kg^{-1}$. Mada rzeczna bardzo ciężka (102,93-532,09 $mg \cdot kg^{-1}$) oraz gleba rdzawa (5,49-17,05 $mg \cdot kg^{-1}$) charakteryzowały się spadkiem koncentracji cynku wraz z głębokością (profile nr 3 i 7). Podobny rozkład cechował również madę rzeczną lekką (2,81-86,67 $mg \cdot kg^{-1}$, profil nr 4) i glebę bielicową (3,12-48,27 $mg \cdot kg^{-1}$, profil nr 8) z niewielkimi wahaniami w środkowych poziomach profilu. Wzrost zawartości Zn we wszystkich kolejnych poziomach profilu glebowego stwierdzono tylko w czarnej ziemi (18,12-30,45 $mg \cdot kg^{-1}$, profil nr 2).

Koncentracja miedzi przyjmowała znacznie niższe wartości w porównaniu z zawartością cynku i wahała się od 0,41 do 47,26 $mg \cdot kg^{-1}$(tabela nr 10). W poziomach powierzchniowych większości badanych gleb zawartość całkowita tego metalu nie przekraczała 8 $mg \cdot kg^{-1}$ (profile 1, 2, 5, 6 i 7), tylko w madach oraz w glebie bielicowej równa była odpowiednio 47,26 $mg \cdot kg^{-1}$ (profil nr 3), 10,10 $mg \cdot kg^{-1}$ (profil nr 4) i 28,49 $mg \cdot kg^{-1}$ (profil nr 8 - średnia z poziomów organicznych). Zawartość Cu w poziomach skały macierzystej mieściła się w przedziale od 2,26 do 24,74 $mg \cdot kg^{-1}$, średnio nie przekraczając 10 $mg \cdot kg^{-1}$. Ponadto dystrybucja w profilu glebowym była proporcjonalnie zbliżona do rozmieszczenia cynku, co potwierdza wysoce istotny dodatni współczynnik korelacji ($r=0,83$; $p<0,05$, tabela nr 11).

Zawartość całkowita wapnia mieściła się w granicach od 275,77 do 61689,93 $mg \cdot kg^{-1}$ i wzrastała wraz z głębokością w profilu glebowym (tabela nr 10). Wyjątek stanowiły tylko mady rzeczne (profile nr 3 i 4), w których rozmieszczenie tego pierwiastka było bardziej zróżnicowane.

Zawartość całkowita magnezu to przedział od 197,33 do 10736,54 $mg \cdot kg^{-1}$. Glebami o najwyższej zawartości Mg były gleby płowe (profile nr 1, 5 i 6), czarna ziemia (profil nr 2) oraz mada rzeczna lekka (profil nr 4), natomiast znacznie niższe

wartości stwierdzono w madzie rzecznej bardzo ciężkiej (profil nr 3), glebie rdzawej (profil nr 7), oraz bielicowej (profil nr 8, tabela nr 10).

Koncentracja sodu mieściła się w stosunkowo wąskim przedziale wartości - 1034,09-9872,35 $mg \cdot kg^{-1}$. W odróżnieniu od pozostałych metali, Na nie wykazywał prawidłowości w rozmieszczeniu profilowym, a różnice pomiędzy poszczególnymi profilami były stosunkowo niewielkie (tabela nr 10).

Zawartość całkowita potasu wahała się w przedziale od 2416,98 do 20528,41 $mg \cdot kg^{-1}$ i w większości badanych gleb była zbliżona (tabela nr 10). Nieco niższymi wartościami charakteryzowały się tylko profile gleby rdzawej i bielicowej (nr 7 i 8).

Na podstawie średniej zawartości całkowitej wapnia, magnezu, sodu i potasu w badanych glebach, można je uszeregować następująco: K > Ca > Na >Mg.

Kadm, ze względu na niską zawartość w badanych glebach, wykryto tylko w dwóch próbkach glebowych (w pozostałych poniżej granicy wykrywalności w stosowanej metodzie). Pochodziły one z poziomu powierzchniowego i podpowierzchniowego mady rzecznej ze Złej Wsi (profil nr 3), a zawartość całkowita Cd wyniosła odpowiednio 5,32 i 1,95 $mg \cdot kg^{-1}$ (tabela nr 10).

Koncentracja niklu w badanych glebach, poza glebą bielicową (poniżej granicy wykrywalności) mieściła się w zakresie od 3,06 do 45,11 $mg \cdot kg^{-1}$.

Zawartość całkowita ołowiu mieściła się granicach od 0,27 do 74,15 $mg \cdot kg^{-1}$. W większości profili najwyższą zawartość tego metalu stwierdzono w poziomach powierzchniowych a najniższą w poziomach skały macierzystej. W trzech badanych próbkach koncentracja Pb była niższa od granicy wykrywalności i były to poziomy skały macierzystej mady rzecznej z Grabowa oraz gleby rdzawej (profile nr 4 i 7).

Zawartość całkowita chromu przewyższała poziom wykrywalności tylko w profilach mad rzecznych (profile nr 3 i 4) i mieściła się w przedziale od 51,42 do 124,95 $mg \cdot kg^{-1}$.

Na podstawie wyliczonych współczynników korelacji prostych stwierdzono wiele istotnych zależności między zawartością całkowitą oznaczonych metali a niektórymi właściwościami fizykochemicznymi badanych gleb (tabela nr 11). Dla większości z nich (poza Na) koncentracja w badanych próbkach była istotnie, dodatnio skorelowana z zawartością frakcji ilastej, a w szczególności koncentracja Cu, Ni, K, Zn i Pb (współczynniki korelacji odpowiednio r=0,83, r=0,83, r=0,81, r=0,74, r=0,71; $p<0,05$). Ponadto istotne dodatnie współczynniki korelacji potwierdziły zależność między zawartością całkowitą Zn i Pb a zawartością węgla organicznego (odpowiednio

r=0,59 i r=0,59; p<0,05). Podobne wyniki uzyskali inni autorzy [Dąbkowska-Naskręt i Kędzia 1996, Dąbkowska-Naskręt i Różański 1999, Gworek i Czarnowska 1996, Gworek i Jeske 1996].

Ujemną korelację stwierdzono między zawartością K, Ni i Mg oraz zawartością węgla organicznego (odpowiednio r=-0,77, r=-0,70, r=-0,46; p<0,05). Również zawartość całkowita Fe oraz wolnych tlenków Fe istotnie wpływała na zawartość metali w badanych glebach, co potwierdzają istotne, dodatnie współczynniki korelacji (tabela nr 11). Wartość całkowitej kationowej pojemności wymiennej (PWKc) wykazywała wpływ jedynie na koncentrację Cu i Zn, lecz zależność ta była wysoce istotna (odpowiednio r=0,91, r=0,71; p<0,05).

Na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska [2002] wszystkie badane gleby charakteryzują się niskim lub bardzo niskim poziomem zanieczyszczenia i ze względu na sposób użytkowania zostały zakwalifikowane do grupy B. Grupa ta obejmuje między innymi obszary użytków rolnych, grunty leśne i nieużytki. Jedynie zawartość Zn w madzie rzecznej ze Złej Wsi (profil nr 3) jest na tyle wysoka, że przekracza wartości graniczne dla swojej grupy.

Zgodnie z ramowymi wytycznymi dla rolnictwa sporządzonymi przez IUNG [Kabata-Pendias i in. 1993], niemal wszystkie badane gleby są glebami niezanieczyszczonymi o naturalnych zawartościach metali ciężkich (stopień 0). Wyjątek stanowią mady rzeczne (profile nr 3 i 4), w których stwierdzono podwyższone zawartości Zn i Cd.

IV.2. Zawartość rtęci w badanych glebach

IV.2.1. Zawartość całkowita rtęci

Zawartość całkowita rtęci w badanych glebach była bardzo zróżnicowana i wahała się w granicach od 3,73 do 1438,0 $\mu g \cdot kg^{-1}$, przy średniej zawartości 98,63 $\mu g \cdot kg^{-1}$ (tabela nr 9). Większość badanych gleb charakteryzowała się największym nagromadzeniem rtęci w poziomach powierzchniowych. Najwyższą koncentrację tego metalu stwierdzono w poziomach Ap mad rzecznych (profile nr 3 i 4) oraz gleby bielicowej (profil nr 8). W pozostałych glebach (profile nr 1, 2, 5, 6 i 7) zawartość Hg nie przekraczała 50 $\mu g \cdot kg^{-1}$, przy średniej zawartości w poziomach ornopróchnicznych wynoszącej 32,69 $\mu g \cdot kg^{-1}$. Podobne wyniki dla gleb tego obszaru,

mieszczące się w granicach od 50 do 100 $\mu g \cdot kg^{-1}$ podają Lis i Pasiewicz [1995] w ogólnopolskim opracowaniu Państwowego Instytutu Geologicznego.

Na obszarze wybranych do badań regionów Pojezierza Południowobałtyckiego nie występują znaczące punktowe źródła emisji związków rtęci, co pozwala sądzić, iż zawartość rtęci w tych glebach powinna być zbliżona do poziomu tła geochemicznego. Poza opadem rtęci z atmosfery, jednym z jej potencjalnych źródeł mogą być nawozy mineralne, których zużycie w województwie kujawsko-pomorskim jest wysokie (NPK – 2 miejsce w kraju) [GUS 2005].

Rozmieszczenie profilowe rtęci (zawartości całkowitej) było zróżnicowane w poszczególnych typach gleb.

W glebach płowych (profile nr 1, 5 i 6) najwyższe zawartości rtęci stwierdzono w poziomach powierzchniowych Ap (26,61-48,62 $\mu g \cdot kg^{-1}$) oraz w poziomach iluwialnych Bt (22,15-36,85 $\mu g \cdot kg^{-1}$). Poziomami o najniższej koncentracji Hg były poziomy eluwialne Eet (14,19-16,01 $\mu g \cdot kg^{-1}$) oraz poziomy skały macierzystej tych gleb (17,08-19,50 $\mu g \cdot kg^{-1}$). Podobne wyniki zawartości rtęci uzyskano w glebach okolic Inowrocławia [Dąbkowska-Naskręt i in. 1999].

Zróżnicowana koncentracja rtęci w profilach badanych gleb płowych była odzwierciedleniem nagromadzenia iłu koloidalnego w poziomach Bt oraz zróżnicowanej zawartości materii organicznej w poziomach powierzchniowych (rys. 22, 26 i 27). Spośród badanych gleb płowych najwyższą zawartość całkowitą rtęci stwierdzono w poziomie powierzchniowym o najwyższej zawartości materii organicznej (profil nr 1). Jednocześnie był to poziom o najwyższej zawartości całkowitej rtęci w profilu. W dwóch pozostałych profilach (nr 5 i 6), pomimo różnej zawartości węgla organicznego w poziomach powierzchniowych (odpowiednio 6,40 i 3,75 $g \cdot kg^{-1}$), zawartość całkowita rtęci była bardzo zbliżona (odpowiednio 26,93 i 26,61 $\mu g \cdot kg^{-1}$). W przeciwieństwie do wszystkich pozostałych gleb, w profilach tych poziomami o najwyższej zawartości całkowitej rtęci nie były poziomy powierzchniowe lecz poziomy wzbogacenia (odpowiednio 33,04 i 36,85 $\mu g \cdot kg^{-1}$). Mogło to być związane z przemyciem tego metalu w głąb profilu glebowego, gdzie jest on wiązany przez koloidy mineralne w poziomach Bt [Dreher i Follmer 2004]. Ponadto w poziomach tych, przy wystarczającej zawartości związków humusowych oraz podwyższonej zawartości wolnych tlenków żelaza, mogły tworzyć się trwałe kompleksy próchniczno-żelazisto-ilaste z rtęcią [Biester i in. 2002b].

Czarna ziemia glejowa (profil nr 2) charakteryzowała się podobnym jak w glebach płowych rozkładem profilowym rtęci (rys. 23). Najwyższą zawartość tego metalu stwierdzono w poziomie powierzchniowym Ap (36,66 $\mu g \cdot kg^{-1}$), znacznie niższą w poziomie przejściowym AC (21,66 $\mu g \cdot kg^{-1}$) oraz nieznacznie podwyższoną w stropowym poziomie skały macierzystej (23,26 $\mu g \cdot kg^{-1}$). W głębszych poziomach skały macierzystej wartości te były odpowiednio równe 17,60 i 18,13 $\mu g \cdot kg^{-1}$. Takie rozmieszczenie Hg w poszczególnych poziomach uzależnione było przede wszystkim od zawartości materii organicznej oraz żelaza wolnego (akumulacja w poziomie C1gg).

Uzyskane wyniki znacznie różniły się od prezentowanych w badaniach Mazurka i Wieczorka [2005]. Badane przez nich czarne ziemie Niecki Niedziańskiej oraz Bramy Krakowskiej charakteryzowały się wyższą zawartością całkowitą rtęci oraz dużo większym zróżnicowaniem w rozkładzie profilowym tego metalu. W niektórych glebach tych regionów najwyższe zawartości Hg stwierdzono zarówno w poziomach skały macierzystej (do 622,0 $\mu g \cdot kg^{-1}$), jak również w poziomach powierzchniowych (do 538,0 $\mu g \cdot kg^{-1}$). Średnia zawartość rtęci w poziomach powierzchniowych wynosiła 480,0 $\mu g \cdot kg^{-1}$, wielokrotnie przewyższając średnie zawartości stwierdzone w niniejszej pracy.

Spośród badanych gleb, najwyższą zawartość całkowitą rtęci stwierdzono w madach rzecznych. Mieściła się ona w granicach od 238,40 do 1438,00 $\mu g \cdot kg^{-1}$ w madzie bardzo ciężkiej (profil nr 3) oraz od 3,73 do 142,90 $\mu g \cdot kg^{-1}$ w madzie lekkiej (profil nr 4). Rozmieszczenie tego pierwiastka w obydwu profilach było bardzo podobne (rys. 24 i 25). Najwyższą koncentrację rtęci zaobserwowano w poziomach powierzchniowych, zasobnych w materię organiczną, a najniższą w poziomach najgłębiej położonych, z niewielkim wzbogaceniem w środkowej części profilu.

Wysoka, na tle pozostałych badanych gleb, zawartość rtęci w glebach aluwialnych może być związana z ich okresowym zalewaniem zanieczyszczonymi wodami rzek podczas powodzi. Na podstawie wieloletnich badań (1991-1997) prowadzonych na zlecenie Inspekcji Ochrony Środowiska [Bojakowska i Sokołowska 2001], obejmujących 301 punktów kontrolnych wzdłuż ważniejszych polskich rzek, stwierdzono iż w 2/3 badanych osadów rzecznych zawartość rtęci nie przekraczała 130 $\mu g \cdot kg^{-1}$. W próbkach z pozostałych punktów koncentracja Hg była znacznie wyższa, niekiedy przewyższając wartość 10000 $\mu g \cdot kg^{-1}$ (osady Czarnej Wody w Legnicy, Regi przy ujściu). Ponadto punktami o szkodliwej dla biosfery zawartości rtęci (powyżej 700 $\mu g \cdot kg^{-1}$), były osady Wisły w Oświęcimiu, osady Odry powyżej

Wrocławia i w okolicy Słubic oraz ujścia Nysy Łużyckiej, Dunajca, Brdy i Warty [Bojakowska i Sokołowska 2001, Boszke i in. 2004, Lis i Pasiewicz 1995]. Niepokojący jest fakt, iż pomimo zmniejszenia zrzutu rtęci do środowiska w ostatnich latach [GUS 2005], stwierdzono w każdym roku okresu badawczego 7 % wzrost ilości punktów, w których zarejestrowano zawartości przekraczające 700 $\mu g \cdot kg^{-1}$ [Bojakowska i Sokołowska 2001]. W ostatnim stuleciu do większości dużych rzek Europy prowadzono bezpośredni zrzut ścieków przemysłowych i komunalnych. Ponadto źródłem ich zanieczyszczenia mogły być zanieczyszczone gleby obszaru zlewni wskutek spływu powierzchniowego i podpowierzchniowego wód. Zawartość substancji szkodliwych w glebach dolin rzecznych, w tym rtęci, została podwyższona do poziomu często przekraczającego dopuszczalne normy [Bojakowska i Sokołowska 2001, Rémy i in. 2003, Wallschläger i in. 1998a].

Ze względu na specyficzny skład, zasobność w materię organiczną oraz wysoki poziom wód gruntowych, gleby aluwialne trwale wiążą rtęć i jej połączenia. Właściwość tę określa się jako tzw. „pamięć o zanieczyszczeniu". Nawet wiele lat po usunięciu źródła zanieczyszczenia, koncentracja rtęci utrzymuje się na względnie stałym poziomie [Wallschläger i in. 1998b].

Zawartość całkowita Hg w glebie rdzawej (profil nr 7) wahała się od 6,98 do 24,64 $\mu g \cdot kg^{-1}$ (tabela nr 9). Najwyższą zawartość stwierdzono w poziomie powierzchniowym Ap, a najniższą w poziomie skały macierzystej. Zawartość ta stopniowo malała wraz z głębokością. W poziomach powierzchniowym Ap, podpowierzchniowym A/B oraz wzbogacenia Bv, stwierdzono znacznie wyższą zawartość całkowitą rtęci w porównaniu z poziomami BC i C. Było to prawdopodobnie wynikiem znacznie niższej zawartości węgla organicznego, frakcji ilastej oraz wolnych tlenków żelaza w tych poziomach w stosunku do poziomów wyżej położonych (rys. 28).

W glebie bielicowej (profil nr 8) największą koncentrację rtęci stwierdzono w poziomach organicznych (126,50-322,0 $\mu g \cdot kg^{-1}$), natomiast w poziomach mineralnych zawartość ta była znacznie niższa i mieściła się w granicach od 5,56 do 23,11 $\mu g \cdot kg^{-1}$ (tabela nr 9). Ściółka leśna, a szczególnie jej najbardziej zhumifikowany podpoziom Oh pełni funkcję filtra wiążącego rtęć. Zapobiega to przedostawaniu się tego metalu do głębszych poziomów profilu glebowego. Podobne wyniki uzyskał Malczyk [2000] w zróżnicowanych typologicznie glebach leśnych województwa kujawsko-pomorskiego, podkreślając iż wartości rzędu 167,83-284,36 $\mu g \cdot kg^{-1}$ Hg w poziomach

powierzchniowych stwierdzono w glebach narażonych na bezpośredni wpływ Zakładów Azotowych we Włocławku.

Zwartość Hg w poziomach mineralnych badanej gleby bielicowej, była charakterystyczna dla gleb niezanieczyszczonych obszarów Borów Tucholskich i Puszczy Bydgoskiej [Dąbkowska-Naskręt i in. 1999, Malczyk 2000]. Zwraca uwagę wysoka zawartość całkowita rtęci w poziomie organicznym O tej gleby (tabela nr 9). Nagromadzenie to w poziomach akumulacji materii organicznej gleb leśnych może być spowodowane zatrzymywaniem unoszących się w powietrzu zanieczyszczeń przez korony drzew. Opad liści i igieł o podwyższonej koncentracji Hg powoduje początkowo wzrost zawartości rtęci w organicznych poziomach powierzchniowych gleb, później również w głębszych poziomach profilu glebowego. Proces ten powoduje, że zawartość rtęci w glebach leśnych, w porównaniu z niezadrzewionymi częściami tego samego obszaru może być wyższa [Godbold 1991]. To samo zjawisko dotyczy wzniesień terenu w porównaniu z miejscami o mało zróżnicowanej topografii [Biester i in. 2002a].

Na podstawie zawartości całkowitej rtęci, zgodnie z wartościami granicznymi [Rozporządzenie Ministra Środowiska 2002], wszystkie badane gleby zaliczono do gleb niezanieczyszczonych tym metalem (koncentracja poniżej 2000 $\mu g \cdot kg^{-1}$). Jednakże graniczna zawartość proponowana przez Bojakowską i Sokołowską [2001] równa 700 $\mu g \cdot kg^{-1}$, uznana za szkodliwą dla biosfery, została przekroczona w madzie rzecznej ze Złej Wsi (profil nr 3).

Do oceny stopnia zanieczyszczenie wierzchnich poziomów gleb konieczna jest znajomość naturalnej zawartości rtęci, tzw. tła geochemicznego. Istnieje wiele złożonych metod określania tego parametru [Kabata-Pendias i Pendias 1999]. Jedną z najczęściej stosowanych, stosunkowo prostych i sprawdzonych jest przyjęcie za tło geochemiczne zawartości danego metalu w skale macierzystej [Czarnowska 1996]. Zgodnie z tym założeniem, w glebach badanego obszaru wytworzonych z glin lodowcowych (profile nr 1, 2, 5 i 6), naturalna zawartość rtęci nie przekraczała 20 $\mu g \cdot kg^{-1}$ (17,08-19,50 $\mu g \cdot kg^{-1}$). W glebach wytworzonych z piasków sandrowych (profile nr 7 i 8) wartość ta była znacznie niższa, mieszcząc się w przedziale od 5,56 do 6,98 $\mu g \cdot kg^{-1}$. Jedynie w madach rzecznych (profile nr 3 i 4) zawartość naturalna Hg była znacznie wyższa sięgając nawet 384,70 $\mu g \cdot kg^{-1}$. Podobne wartości tła geochemicznego wyznaczono dla gleb aluwialnych Francji, mieszczące się w granicach od 27 do 406 $\mu g \cdot kg^{-1}$ [Rémy i in. 2003].

Tło geochemiczne niezanieczyszczonych gleb w Belgii określono na poziomie 30 $\mu g \cdot kg^{-1}$ [Tack i in. 2005], a gleb organicznych Chin na 37 $\mu g \cdot kg^{-1}$ [Liu i in. 2003].

Wyliczone wskaźniki akumulacji rtęci w profilu glebowym, będące stosunkiem zawartości całkowitej tego metalu w danym poziomie genetycznym do zawartości całkowitej w skale macierzystej, w poziomach powierzchniowych przyjmowały wartości od 1,52 do 4,71 (poziomy mineralne) i od 20,34 do 51,77 (poziomy organiczne, tabela nr 9). W większości badanych gleb współczynniki te miały najwyższe wartości w poziomach powierzchniowych, lecz w dwóch glebach płowych (profile nr 5 i 6) w poziomach iluwialnych współczynniki te miały wyższą wartość niż w poziomie Ap. Wartości współczynników akumulacji w poziomach powierzchniowych badanych gleb, mogą świadczyć o znacznym udziale rtęci pochodzenia antropogenicznego w zawartości całkowitej tego pierwiastka [Gworek i Czarnowska 1996].

Badania Wallschläger'a i in. [1998a i 1998b] wykazały, że spośród wszystkich składników glebowych wiążących rtęć w poziomach powierzchniowych gleb najważniejszą rolę odgrywa próchnica. Wyniki uzyskane w niniejszej pracy potwierdziły istotną funkcję glebowej materii organicznej w wiązaniu tego metalu – istotny statystycznie, dodatni współczynnik korelacji między zawartością całkowitą rtęci a zawartością węgla organicznego ($r=0,75$; $p<0,05$, tabela nr 11). Udział w wiązaniu Hg biorą zarówno rozpuszczalne w wodzie kwasy fulwowe, jak i wielkocząsteczkowe kwasy huminowe i huminy. Rola kwasów fulwowych w wiązaniu rtęci jest jednak znacznie mniejsza w porównaniu z kwasami huminowymi [Driscoll i Evans 2000, Henderson i in. 1998]. Kompleksy rtęci z kwasami huminowymi należą do bardzo trwałych połączeń [Schlüter i Gäth 1997, Wang i in. 1997], które wiążąc się z koloidami mineralnymi mogą przekształcać się w jeszcze trwalsze kompleksy rtęciowo-próchniczno-mineralne [Biester i in. 2002b]. Stwierdzone nagromadzenie rtęci w poziomach iluwialnych badanych gleb płowych mogło być wynikiem tworzenia się takich kompleksów.

Na koncentrację rtęci w badanych glebach miała również wpływ zawartość frakcji ilastej o średnicy mniejszej od 2 µm. Stwierdzono statystycznie istotną, dodatnią korelację między tymi składnikami gleby ($r=0,55$; $p<0,05$). Zależność ta nabiera większego znaczenia przy powszechnie występującym procesie przemywania iłu koloidalnego w glebach klimatu umiarkowanego [Chodak 1994, Dreher i Follmer 2004, Kobierski i Dąbkowska-Naskręt 2003, Marcinek i in. 1998]. Nagromadzenie mineralnej

frakcji koloidalnej w głębszych poziomach profilu glebowego, przy jednoczesnym zmniejszeniu zawartości próchnicy, może prowadzić do adsorpcji rtęci przez minerały ilaste w formie wymiennej, dostępnej dla roślin [Wang i in. 1997].

Powszechnie występującymi połączeniami rtęci w glebach są związki z siarką. Charakteryzują się one różną rozpuszczalnością, przez co w dużym stopniu kształtują mobilność rtęci w profilu glebowym. Generalnie, do mało mobilnych związków rtęci z siarką należą siarczki oraz połączenia Hg z wielkocząsteczkowymi kwasami huminowymi. Związki mobilne Hg to przede wszystkim połączenia z kwasami fulwowymi [Barnett i Turner 2001, Han i in. 2003, Wallschläger i in. 1998b]. Przy nagromadzeniu jonów S^{2-} w glebie, rtęć łączy się z nimi na tyle trwale, że nie tworzy form alkilowych [Boszke i in. 2003].

W niniejszych badaniach stwierdzono istotną, dodatnią korelację między zawartością całkowitą siarki a zawartością całkowitą rtęci - $r=0,56$ ($p<0,05$). Współczynnik korelacji między tymi składnikami wzrasta do 0,75 ($p<0,05$) gdy nie uwzględnimy maksymalnej zawartości całkowitej rtęci (poziom Ap, profil nr 3) oraz siarki (poziom Of, profil nr 8), które wyraźnie odbiegały od pozostałych. Porównania zależności między zawartością całkowitą tych pierwiastków w glebie wykonuje się często analizując wyniki wyrażone w molach·kg^{-1} [Barnett i Turner 2001] (tabela nr 9). Zależności te obrazują sporządzone na podstawie równań regresji wykresy rozrzutu, na których wyraźnie widać istotny wpływ zawartości całkowitej siarki na wiązanie połączeń rtęci w badanych glebach (rys. 30). Po odrzuceniu najwyższych zawartości całkowitych zarówno S jak i Hg wpływ ten jest jeszcze bardziej widoczny (rys. 31).

W badanych glebach duże znaczenie w wiązaniu rtęci miały także wolne i amorficzne tlenki żelaza (współczynniki korelacji między Fe_d i Fe_o a Hg_c odpowiednio $r=0,57$, $r=0,79$; $p<0,05$, tabela nr 11). Składniki te wiążą zarówno Hg w formie mineralnej jak również organicznej [Bloom i in. 1999, Schlüter 1997]. Charakterystyczną cechą takich kompleksowych połączeń mineralnych jest zazwyczaj ich szybka mobilizacja (uaktywnienie) przy obniżeniu pH [Schlüter 1997]. Udział wolnych tlenków Fe w wiązaniu rtęci był szczególnie widoczny w poziomach wzbogacenia badanych gleb, w których przy niewielkiej zawartości frakcji ilastej i próchnicy, składniki te mogły być podstawowym sorbentem Hg (w poziomach Bv, Bfe). W przypadku nagromadzenia iłu koloidalnego i próchnicy tlenki żelaza mogły tworzyć związki kompleksowe z rtęcią (w poziomach Bt, Bh) [Biester i in. 2002b, Dmytriw i in. 1995].

Rozmieszczenie profilowe rtęci w badanych glebach na tle zawartości frakcji ilastej, węgla organicznego oraz żelaza amorficznego obrazują rysunki 22-29.

Wszystkie opisane powyżej składniki gleby wchodzą w skład glebowego kompleksu sorpcyjnego, który w dużej mierze odpowiedzialny jest za wiązanie rtęci w glebie. Potwierdza to wysoce istotna, dodatnia korelacja między zawartością całkowitą Hg a całkowitą kationową pojemnością wymienną - $r=0,75$ ($p<0,05$, tabela nr 11). Wpływ szczególnie istotnych w niniejszych badaniach składników kompleksu sorpcyjnego (próchnicy i frakcji ilastej), na zawartość całkowitą Hg w glebach przedstawiono na rysunku nr 20. Rozkład profilowy zawartości całkowitej Hg oraz jej form w badanych glebach na tle zawartości materii organicznej, frakcji ilastej oraz żelaza wolnego przedstawiono na rysunkach 22-29.

IV.2.2. Formy rtęci rozpuszczalne w wodzie

Przyjmuje się, że połączenia rtęci rozpuszczalne w wodzie to głównie związki typu soli (np. $HgCl_2$, $HgBr_2$, $Hg(CN)_2$, $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$) [Barnett i Turner 2001, Han i in. 2003, Schroeder i Munthe 1998, Zienkowicz i in. 1954], jak również organiczne połączenia Hg z niskocząsteczkowymi kwasami próchnicznymi [Wallschläger 1998a]. Jednocześnie należy zwrócić uwagę na to, że rozpuszczalność związków rtęci uzależniona jest w dużym stopniu od składu i właściwości roztworu glebowego. Na przykład trudno rozpuszczalny cynober (HgS) może ulec rozpuszczeniu w roztworach zawierających rozpuszczoną materię organiczną (kwasy fulwowe) lub związki z tiolowymi ligandami [Jacobson i in. 2005]. Zawartość rozpuszczalnych frakcji próchnicy w glebach nie przekracza zwykle 4 % zawartości całkowitej [Henderson i in. 1998].

Zawartość mobilnych, rozpuszczalnych w wodzie form rtęci w badanych glebach była bardzo niska i mieściła się w przedziale od 0 do 0,82 $\mu g \cdot kg^{-1}$ (tabela nr 9). Udział procentowy Hg_{H_2O} w zawartości całkowitej tego metalu kształtował się średnio na poziomie 0,28 %. Niewielki udział łatwo rozpuszczalnych połączeń rtęci wskazuje, na ich nieznaczne przemieszczanie w głąb profilu glebowego. Najwyższą zawartością Hg_{H_2O} charakteryzowały się poziomy powierzchniowe, w szczególności organiczne poziomy gleby bielicowej (profil nr 8). Nieco inne wyniki dotyczą zanieczyszczonych gleb Europy, gdzie najwyższą zawartość mobilnych form rtęci stwierdzono w poziomach podpowierzchniowych (poniżej 20 cm). Związane było to z przemyciem Hg

z poziomów powierzchniowych wraz z kwasami próchnicznymi do poziomów podpowierzchniowych, gdzie sorbowane były przez mineralne składniki kompleksu sorpcyjnego [Biester i in. 2002a, 2002b].

Wyższe od stwierdzonych w niniejszej pracy zawartości tych form Hg charakteryzowały gleby leśne wybranych regionów północnej Polski [Malczyk 2000], natomiast w zanieczyszczonych rtęcią glebach Wielkiej Brytanii koncentracja Hg_{H_2O} była na tyle niska, że nie przekraczała poziomu wykrywalności w stosowanej metodzie analitycznej [Penyamentheekul 2004]. W glebach środkowej Hiszpanii stwierdzona zawartość Hg_{H_2O} nie przekraczała poziomu 0,025 $\mu g \cdot kg^{-1}$ (przy użyciu zarówno metody AMA jak i ICP-MS) [Sánchez i in. 2005].

Zawartość łatwo rozpuszczalnych połączeń rtęci była istotnie, dodatnio skorelowana z zawartością węgla organicznego ($r=0,51$; $p<0,05$, tabela nr 11). Najwyższe zawartości Hg_{H_2O} stwierdzono w powierzchniowych poziomach badanych gleb zasobnych w materię organiczną (poza profilem nr 6 i 7). Natomiast najwyższy udział form rozpuszczalnych w wodzie w zawartości całkowitej Hg stwierdzono w poziomach o stosunkowo niskiej zawartości materii organicznej i ubogich we frakcję ilastą (szczególnie w poziomach Eet gleb płowych, profile nr 5 i 6). Wskazuje to na istotny wpływ zarówno materii organicznej jak i frakcji ilastej na zawartość Hg_{H_2O}.

Wyniki niniejszych badań wskazują, że ilość łatwo rozpuszczalnych form Hg była relatywnie niska w glebie drobnoziarnistej, zasobnej we wtórne minerały ilaste (mada bardzo ciężka, profil nr 3). Z porównania zawartości Hg_{H_2O} w poziomach powierzchniowych obydwu badanych mad (profile nr 3 i 4) wynika, że udział tych form Hg, mimo podobnej zawartości Corg. i dużo wyższej zawartości Hg_c w madzie ciężkiej, był wielokrotnie wyższy w madzie lekkiej (tabela nr 9). Zatem determinujący wpływ na wiązanie rtęci w tych glebach miała frakcja ilasta. Ponadto skład badanych mad sugeruje, iż w glebach zasobnych w próchnicę i minerały ilaste, w wyniku adsorpcji dodatnio naładowanych kationów rtęci na ujemnie naładowanej powierzchni związków humusowych oraz wtórnych minerałów ilastych tworzyć mogą się trudno rozpuszczalne w wodzie połączenia kompleksowe Hg - próchnica - minerały ilaste. Rtęć w ten sposób zostaje związana z fazą stałą gleby. Wyjaśniać to może relatywnie dużą zawartość Hg_{H_2O} w podpoziomach organicznych Ol, Of i Oh leśnej gleby bielicowej (profil nr 8), w których minerały ilaste nie występują.

Powyższą hipotezę istotnej roli wtórnych minerałów ilastych w wiązaniu rtęci w glebach potwierdzają wyniki innych autorów [Biester i in. 2002b, Boszke i in. 2004, Inácio i in. 1998].

IV.2.3. Formy rtęci ekstrahowane DTPA

Zawartości DTPA-ekstrahowanych metali w glebach uznawane są za frakcje przyswajalne dla roślin [Kabata-Pendias i Pendias 1999, Lindsay i Norvell 1978]. Udział Hg_{DTPA} w zawartości całkowitej rtęci był bardzo niewielki, mieszcząc się w przedziale od 0,01 do 13,26 % (średnio 2,45 %, tabela nr 9). Bardzo podobny udział form biodostępnych stwierdzili Barnett i Turner [2001] w glebach zanieczyszczonych tym metalem (0,3-14 %, średnio 3,2 %), jednocześnie poziomami o najwyższej zawartości tych form były poziomy podpowierzchniowe. W profilach badanych gleb poziomami o najwyższym udziale form fitoprzyswajalnych rtęci w zawartości całkowitej tego metalu były zarówno powierzchniowe poziomy próchniczne (profile nr 5 i 7) jak i poziomy głębiej położone (najczęściej poziomy skały macierzystej – profile nr 1, 2, 3 i 4).

Koncentracja fitoprzyswajalnych form Hg w badanych glebach wahała się od 0,09 do 2,20 $\mu g \cdot kg^{-1}$ w poziomach mineralnych (średnio 0,39 $\mu g \cdot kg^{-1}$) i od 1,21 do 6,83 $\mu g \cdot kg^{-1}$ w poziomach organicznych (średnio 4,50 $\mu g \cdot kg^{-1}$, tabela nr 9). Rozmieszczenie profilowe Hg_{DTPA} było bardzo zróżnicowane. Nie stwierdzono istotnej statystycznie zależności między zawartością tej frakcji rtęci a jej zawartością całkowitą (nieistotny współczynnik korelacji). Stwierdzono natomiast istotne korelacje Hg_{DTPA} z kwasowością (czynną, wymienną i hydrolityczną), zawartością całkowitą żelaza oraz zawartością frakcji ilastej (odpowiednio r=-0,72, r=-0,58, r=0,81, r=-0,59, r=-0,49; $p<0,05$, tabela nr 11).

W badanych glebach o odczynie kwaśnym (gleba rdzawa i bielicowa, profile nr 7 i 8) zawartość fitoprzyswajalnej, DTPA ekstrahowanej rtęci była wyższa w porównaniu do gleb o odczynie obojętnym (czarna ziemia, mady rzeczne, profile nr 2, 3 i 4). Wyższa zawartość Hg_{DTPA} przy odczynie kwaśnym, może być wynikiem uwalniania rtęci z połączeń kompleksowych z żelazem i glinem [Schlüter 1997]. Ponadto w kwaśnym przedziale pH wzrasta ilość rozpuszczalnych, niskocząsteczkowych kwasów próchnicznych, które w dużej mierze są odpowiedzialne za wiązanie Hg w roztworze glebowym [Biester i in. 2002b, Wallschläger 1998a].

Istotne jest również, że wahania pH znacznie bardziej wpływają na sorpcję metylu rtęci niż na rtęć w postaci Hg^{2+} [Boszke i inni 2003].

Zwraca uwagę relatywnie niewielka zawartość DTPA ekstrahowanej rtęci w madach oraz iluwialnych poziomach gleb płowych (profile nr 3, 4, 5 i 6). Gleby te charakteryzowały się szczególnie wysoką, w porównaniu do pozostałych badanych próbek, zasobnością we frakcję ilastą oraz zawartością amorficznych tlenków żelaza. Wysoka zawartość frakcji ilastej oraz wolnego żelaza, które budują glebowy kompleks sorpcyjny, w oczywisty sposób prowadzi do wiązania rtęci przez fazę stałą gleby [Boszke i in. 2003, Dreher i Follmer 2004], lecz przy niewielkich ilościach substancji organicznej nie ogranicza jej biodostępności (wiązanie Hg w formie wymiennej) [Biester i in. 2002b, Wang i in. 1997]. Proces wiązania rtęci przez wtórne minerały ilaste zachodzi w glebach zawierających minimum 15 % frakcji iłu koloidalnego [Wang i in. 1997].

Bardzo istotnym zjawiskiem z punktu widzenia toksyczności rtęci, jest tworzenie połączeń z grupami alkilowymi (najczęściej metylową). Szczególnie dotyczy to gleb aluwialnych, w których ze względu na dużą zawartość materii organicznej oraz wysoki poziom wód gruntowych i okresowe zalewanie proces ten może zachodzić stosunkowo szybko [Montgomery i in. 2000]. Taki kierunek transformacji połączeń rtęci w glebach mógł wpłynąć na dystrybucję DTPA ekstrahowanych form rtęci w obrębie profili mad rzecznych i czarnej ziemi glejowej (profile nr 3, 4 i 2). W oglejonych poziomach skały macierzystej czarnej ziemi (profil nr 2) i mady rzecznej ciężkiej (profil nr 3) oraz w oglejonym poziomie eluwialnym gleby płowej (profil nr 6) udział form Hg_{DTPA} był najwyższy w całym profilu. Mogło to być wynikiem obecności zarówno powstałych *in situ* form alkilowych, jak również przemycia mobilnych form rtęci z wyższych poziomów [Barnett i Turner 2001, Montgomery i in. 2000]. Konsekwencją wystąpienia warunków sprzyjających metylacji może być podwyższenie zawartości wyjątkowo toksycznych alkilowych związków rtęci, które jako formy biodostępne stanowią znacznie większe zagrożenie dla wszystkich organizmów żywych [Boening 2000, Han i in. 2003, Tsiros i Ambrose 1999]. Z badań Gilmour'a i Henry'ego [1991] oraz Peterson'a i in. [1990] wynika, iż nawet w takich warunkach udział alkilowych form rtęci nie przekracza zwykle 3 % zawartości całkowitej tego metalu w glebach.

IV.2.4. Połączenia rtęci ekstrahowane 1M NaOH

Według niektórych autorów [Biester i in. 2002b, Dmytriw i in. 1995] formy rtęci ekstrahowane NaOH, to głównie połączenia Hg ze swoistymi związkami próchnicznymi.

Koncentracja Hg_{NaOH} w badanych glebach mieściła się w granicach od 0,78 do 159,37 $\mu g \cdot kg^{-1}$, a rozmieszczenie profilowe było proporcjonalnie zbliżone do rozmieszczenia zawartości całkowitej Hg (tabela nr 9). Potwierdza to wysoce istotny dodatni współczynnik korelacji między Hg_c a Hg_{NaOH} ($r=0,90$; $p<0,05$, tabela nr 11). Podobne wyniki uzyskali Dąbkowska-Naskręt i Różański [2005] w glebach ogródków działkowych strefy śródmiejskiej, jak również Malczyk [2000] w niezanieczyszczonych glebach leśnych. Wskazuje to, że materia organiczna odgrywa bardzo istotną rolę w wiązaniu rtęci w glebach. Rtęć często tworzy trwałe połączenia kompleksowe z organicznymi ligandami o stałych trwałości w zakresie od 18,4 do 22,1 [Stein i in. 1996].

Ze względu na złożoność przemian jakie zachodzą przy udziale substancji organicznej gleb, w literaturze spotkać można sprzeczne informacje na ten temat. Wang i in. [1997] zaobserwowali, że wzrostowi ilości próchnicy w glebach towarzyszył spadek ilości Hg w roślinach, co wskazywałoby na silne wiązanie tego pierwiastka przez substancję organiczną. Natomiast Montgomery i in. [2000] w glebach wilgotnych o dużej zawartości substancji organicznej stwierdzili stosunkowo wysokie stężenia form mobilnych rtęci – fitoprzyswajalnych. Wpływ materii organicznej gleby na wiązanie rtęci uzależniony jest przede wszystkim od ilości frakcji ilastej (przy wysokiej zawartości w glebach to ona może mieć decydujący wpływ na wiązanie rtęci) [Inácio i in. 1998, Wang i in. 1997].

Stwierdzony brak wpływu pH na ilość rtęci ekstrahowanej 1M NaOH w badanych glebach (nieistotne współczynniki korelacji) może świadczyć zarówno o wiązaniu rtęci przez substancję organiczną niezależnie od wartości pH, lub o tym że odczyn w badanych glebach sprzyjał tworzeniu się takich połączeń. Gabriel i Williamson [2004] stwierdzili dominujący wpływ materii organicznej na wiązanie rtęci w glebach, w których pH było niższe od 7. Proces ten zachodził zarówno w warunkach tlenowych jak i beztlenowych.

Udział form Hg_{NaOH} w badanych glebach wynosił od 2,34 do 73,70 % zawartości całkowitej rtęci (tabela nr 9). Z badań innych autorów wynika, że w

niektórych glebach substancja organiczna wiąże trwale około 30 % [Munthe i in. 2001], a nawet 80 – 85 % rtęci [Dmytriw i in. 1995, Henderson i in. 1998].

Najwyższy udział procentowy Hg_{NaOH} w zawartości całkowitej rtęci stwierdzono w poziomach powierzchniowych badanych gleb. Udział ten malał wraz z głębokością w profilu glebowym (rys. 22-29). Taka dystrybucja Hg_{NaOH} w dużej mierze związana była z zawartością węgla organicznego w poszczególnych poziomach profilu glebowego, co potwierdza wysoce istotny, dodatni współczynnik korelacji między tą formą rtęci a $C_{org.}$ ($r=0,77$; $p<0,05$, tabela nr 11). Stosunkowo niska zawartość procentowa rtęci związanej z materią organiczną w poziomach wzbogacenia gleb płowych (profile nr 1, 5 i 6) mogła być wynikiem tworzenia się kompleksów żelazisto-ilastych odpowiedzialnych za wiązanie rtęci w tych poziomach, a nie złożonych żelazisto-próchniczno-ilastych lub próchniczno-ilastych [Dmytriw 1995, Schlüter 1997].

W madach udział procentowy Hg_{NaOH} w zawartości całkowitej rtęci w poszczególnych warstwach, pomimo zróżnicowanej koncentracji, był względnie wyrównany. Wyjątek stanowił powierzchniowy poziom mady bardzo ciężkiej (profil nr 3), w którym udział tej formy rtęci (2,34 %) był najniższy ze wszystkich poziomów badanych gleb (w pozostałych poziomach profilu 40,56-48,80 %). Również wyraźnie niższy udział Hg_{NaOH} na tle pozostałej części profilu, stwierdzono w najgłębiej położonej warstwie mady lekkiej (31,59 %, w pozostałej części profilu 49,0-54,56 %, profil nr 4). Prawdopodobnie było to wynikiem odmiennego uziarnienia tych poziomów w porównaniu z resztą profilu (w szczególności zróżnicowanej zawartości frakcji ilastej), lub różnicy w składzie frakcyjnym próchnicy [Boszke i in. 2004, Wallschläger i in. 1998b].

Stwierdzone istotne statystycznie zależności między zawartością Hg_{NaOH} a zawartością frakcji ilastej oraz wolnych i amorficznych tlenków żelaza (odpowiednio $r=0,40$, $r=0,44$, $r=0,74$; $p<0,05$, tabela nr 11) mogły być związane z tym, że podczas ekstrakcji próbek glebowych roztworem 1M NaOH do roztworu przeszły także wymienne formy rtęci, związane z tymi składnikami gleby [Wang i in. 1997]. Ich udział w glebach nie przekracza zwykle 3 % zawartości całkowitej [Panyametheekul 2004]. Ponadto roztwór 1M NaOH, w porównaniu z innymi związkami stosowanymi do ekstrakcji swoistych substancji próchnicznych (np. $Na_4P_2O_7$) pozwala na oznaczenie rtęci związanej z materią organiczną, której ilość jest najbardziej zbliżona do rzeczywistej zawartości tej formy Hg w glebie [Hall i Pelchat 1997, Schnitzer i Khan 1978].

Zawartość form Hg_{NaOH} była istotnie, dodatnio skorelowana z całkowitą kationową pojemnością wymienną ($r=0,66$; $p<0,05$, tabela nr 11), co związane jest głównie z wysoką pojemnością sorpcyjną substancji organicznej [Gabriel i Williamson 2004] oraz wysokim powinowactwem Hg do grup funkcyjnych zawierających siarkę [Kabata-Pendias i Pendias 1999, Xia i in. 1999]. Grupy te wchodzą w skład związków próchnicznych, czego potwierdzeniem może być istotny, dodatni współczynnik korelacji między zawartością całkowitą siarki a zawartością węgla organicznego $r=0,65$ ($p<0,05$). Skyllberg i in. [2003] w swoich badaniach stwierdzili, iż od 50 do aż 70 % całkowitej zawartości siarki w glebach wchodzi w skład grup funkcyjnych (głównie tiolowych) materii organicznej, które bardzo łatwo wiążą zarówno rtęć metaliczną jak i jej alkilowe związki.

IV.2.5. Rtęć na tle zawartości innych metali oraz składu badanych gleb

W literaturze brakuje doniesień na temat wpływu innych metali na zawartość i przemiany rtęci w glebach. Wzajemne interakcje Hg z innymi pierwiastkami mogą decydować o jej mobilności, dostępności czy toksyczności [Boening 2000]. Nieliczne informacje dotyczą wpływu na sorpcję rtęci w glebach jonów Ni i Pb [Sarkar i in. 2000] oraz jonów NH_4 (obniżenie biodostępności Hg) [Rasmussen i in. 2000].

W glebach zanieczyszczonych związkami metaloorganicznymi może dochodzić do tzw. transmetylacji, w wyniku której tworzą się mobilne i dużo bardziej toksyczne związki metylortęci [Gilmour i Henry 1991]. W badanych glebach zawartość całkowita rtęci była istotnie, dodatnio skorelowana z zawartością całkowitą cynku, miedzi i ołowiu (odpowiednio $r=0,89$, $r=0,79$, $r=0,82$; $p<0,05$, tabela nr 11). Stan ten mógł być spowodowany wprowadzeniem tych metali z zanieczyszczeniami pochodzącymi z tych samych źródeł co rtęć (nawozy, większość zanieczyszczeń przemysłowych) [Kabata-Pendias i Pendias 1999]. W przypadku cynku i ołowiu mogło to być związane również z istotnym wpływem materii organicznej na zawartość tych metali ($r=0,59$ i $r=0,59$; $p<0,05$), stwierdzonym również w przypadku rtęci. Podobny wpływ zawartości węgla organicznego na koncentrację Zn i Pb stwierdzili także inni autorzy [Czekała i Jakubus 2000, Dąbkowska-Naskręt i Różański 1999, Gworek i Jeske 1996]. Ponadto zawartość całkowita Pb była istotnie skorelowana z zawartością całkowitą Cu ($r=0,81$; $p<0,05$). W badaniach Czarnowskiej i Borudzkiego [1996] stwierdzono podobną zależność ($r=0,645$).

Skały macierzyste badanych gleb miały wyraźnie zróżnicowaną zawartość rtęci. Najniższe zawartości całkowite tego metalu stwierdzono w piaskach sandrowych (średnio 6,47 $\mu g \cdot kg^{-1}$), średnie w glinach zwałowych (średnio 18,9 $\mu g \cdot kg^{-1}$), natomiast najwyższe w utworach aluwialnych (średnio 165,75 $\mu g \cdot kg^{-1}$). Zróżnicowanie to miało swoje odzwierciedlenie w zawartości rtęci w poszczególnych poziomach badanych profili glebowych. Szczególnie widoczne było to w glebach aluwialnych (profile nr 3 i 4 - najwyższa zawartość rtęci spośród badanych gleb), natomiast w glebach wykształconych z piasków sandrowych i glin zwałowych, znacznie różniących się zawartością całkowitą Hg, pozostałe poziomy genetyczne nie wykazywały proporcjonalnego zróżnicowania. Stwierdzono jedynie wyższy udział form fitoprzyswajalnych w glebie rdzawej oraz bielicowej, wytworzonych z piasków sandrowych (profile nr 7 i 8).

W glebach płowych, czarnej ziemi, glebie rdzawej oraz glebie bielicowej zawartość i rozmieszczenie profilowe frakcji ilastej, węgla organicznego lub tlenków żelaza (rys. 22, 23, 26, 27, 28 i 29), determinujących procesy wiązania rtęci w badanych glebach, były głównie wynikiem zachodzących procesów glebotwórczych. Na szczególną uwagę zasługuje rozmieszczenie frakcji ilastej, której podwyższona zawartość w poziomach Bt doprowadziła w części gleb płowych do nagromadzenia rtęci przewyższającego wzbogacenie poziomów powierzchniowych. Ponadto skutki procesu przemywania iłu koloidalnego stwierdzono nie tylko w glebach płowych. Przemieszczenie to stwierdzono również w czarnej ziemi oraz w glebie rdzawej i bielicowej gdzie mogło być także wynikiem tworzenia się iłu *in situ* w procesach wietrzenia [Dąbkowska-Naskręt 1990]. Podobne wyniki badań dotyczących czarnych ziem i gleb brunatnych uzyskali również inni autorzy [Chodak 1994, Kobierski i Dąbkowska-Naskręt 2003, Marcinek i in. 1998]. Procesy rdzawienia, bielicowania oraz proces glejowy wpływały głównie na przemiany związków żelaza, które szczególnie w glebie rdzawej i bielicowej (profile nr 7 i 8) odgrywały istotną rolę w wiązaniu rtęci.

Mobilność i biodostępność rtęci w badanych glebach była głównie uzależniona od zawartości materii organicznej oraz wtórnych minerałów ilastych (rys. 20). Tylko w poziomach o wysokiej zawartości obydwu tych składników udział form Hg rozpuszczalnych w wodzie i ekstrahowanych DTPA był najmniejszy (profil nr 3).

Na dystrybucję rtęci w badanych profilach glebowych miały wpływ czynniki antropogeniczne. Najbardziej widoczne było to w poziomach powierzchniowych, czego potwierdzeniem były najwyższe wskaźniki akumulacji Hg wyliczone dla tych

poziomów. Ponadto, poza wprowadzaniem rtęci do środowiska, wpływ działalności człowieka związany był z użytkowaniem rolniczym tych gleb (zabiegi agrotechniczne, melioracje, nawożenie, gatunek uprawianych roślin itd.), co wiąże się z ingerencją w skład i właściwości nie tylko poziomów powierzchniowych [Turski i in. 2004, Wojciechowski i Parylak 2004].

V. Wnioski

1. Nagromadzenie rtęci w poziomach powierzchniowych badanych gleb, mieszczące się w przedziale od 24,64 do 1438,0 $\mu g \cdot kg^{-1}$, wynikało z dominującej roli materii organicznej przy wiązaniu tego metalu. W poziomach głębszych istotny udział w tym procesie brała również frakcja ilasta oraz wolne tlenki żelaza.
2. Dostępność rtęci dla roślin wyższych w badanych glebach była bardzo niska, średnio stanowiąc 2,45 % zawartości całkowitej tego metalu. Uzależniona ona była głównie od zawartości frakcji ilastej, ilości substancji humusowych oraz odczynu gleby.
3. Rozmieszczenie profilowe rtęci w badanych glebach było wynikiem charakterystycznego składu skał macierzystych z jakich powstały oraz typologicznych cech tych gleb. Potwierdzeniem tego w większości z nich była wyraźna akumulacja rtęci w poziomach wzbogacenia, natomiast zubożenie w poziomach eluwialnych.
4. Z uwagi na bardzo niski udział form mobilnych rtęci w jej zawartości całkowitej zagrożenie wynikające z przemieszczenia się tego metalu do głębszych warstw profilu glebowego i wód gruntowych jest niewielkie.
5. Wszystkie badane gleby, pomimo zróżnicowanej zawartości całkowitej rtęci, zakwalifikowano do gleb niezanieczyszczonych tym metalem (koncentracja poniżej 2 $mgHg \cdot kg^{-1}$).
6. Wyższa względem skały macierzystej koncentracja rtęci w poziomach powierzchniowych badanych gleb świadczyła o znaczącym udziale rtęci pochodzenia antropogenicznego w zawartości całkowitej tego metalu.

VI. Bibliografia

ALLARD B., ARSENIE I., **1991:** *Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system – an important process for the mercury cycle.* Water Air Soil Pollut. **56**; 457-464.

APPLETON J. D., WEEKS J. M., CALVEZ J. P. S., BEINHOFF C., **2006:** *Impacts of mercury contaminated mining waste on soil quality, crops, bivalves, and fish in the Naboc River area, Mindanao, Philippines.* Sci. Total Environ. **354**; 198-211.

ARTAXO P., CAMPOS R. C. C., FERNANDES E. T., MARTINES J. V., XIAO Z., LINDQVIST O., FENÁNDES-JIMÉ T., MAENHAUT W., **2000:** *Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin.* Atmos. Environ. **34**; 4085-4096.

BAILEY J. S., DENG Y., SMITH R., V., **2001:** *Changes in soil organic carbon storage under grassland as evidenced by changes in sulphur input-output budgets.* Chemosphere. **42**; 141-151.

BARANIECKA M. D., KONECKA-BETLEY K., **1993:** *Zmiany litologiczne i pedogeniczne w glinach zwałowych zlodowacenia warty w kopalni Bełchatów.* Acta Geograph. Lodziensia **65**; 19-23.

BARNETT M. O., TURNER R. R., **2001:** *Bioaccessibility of mercury in soil.* Soil and Sediment Contamination. **10**; 301-316.

BARTSLEY C.E., LANCASTER J., **1960:** *Determination of reserve sulfur and soluble sulfates in soil.* Soil Sci. Soc. Am. Proc. **24**; 265.

BIESTER H., MÜLLER G., SCHÖLER H. F., **2002a:** *Estimating distribution and retention of mercury in three different soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants: part I.* Sci. Total Environ. **284**; 177-189.

BIESTER H., MÜLLER G., SCHÖLER H. F., **2002b:** *Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emission from chlor-alkali plants.* Sci. Total Environ. **284**; 191-203.

BIESTER H., NEHRKE G., **1997:** *Quantification of mercury in soils and sediments – acid digestion versus pyrolysis.* Fresenius J. Anal. Chem. **358**; 446-452.

BIESTER H., SCHOLZ C., **1997:** *Determination of mercury binding forms in contaminated soils: mercury pyrolysis versus sequential extractions.* Environ. Sci. Technol. **31**; 233-239.

BLOOM N. S., GILL G. A., CAPPELLINO S., DOBBS C., MCSHEA L., DRISCOL C., MASON R., RUDD J., **1999:** *Speciation and cycling of mercury in Lavaca Bay, Texas, sediments.* Environ. Sci. Technol. **33**; 7-13.

BOENING D. W., **2000:** *Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review.* Chemosphere. **40**; 1335-1351.

BOGDA A., CHODAK T., NIEDŹWIEDZKI E., **1990:** *Niektóre właściwości i skład mineralogiczny gleb Równiny Gumienieckiej.* Rocz. Glebozn. **41, 3-4**; 179-191.

BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., **2001:** *Rtęć we współczesnych osadach rzek na obszarze Polski.* Zesz. Nauk. Politechniki Śląskiej, Górnictwo. **248**; 21-26.

BONTIDEAN I., MORTARI A., LETH S., BROWN N., L., KARLSON U., LARSEN M. M., VANGRONSVELD J., CORBISIER P., CSÖREGI E., **2004:** *Biosensors for detection of mercury in contaminated soils.* Environ. Pollut. **131**; 255-262.

BOSZKE L., KOWALSKI A., GŁOSIŃSKA G., SZAREK R., SIEPAK J., **2003:** *Environmental factors affecting speciation of mercury in the bottom sediments; an overview.* Polish Journal of Environmental Studies. **12**; 5-13.

BOSZKE L., KOWALSKI A., SIEPAK J., 2004: *Grain size partitioning of mercury in sediments of the middle Odra River (Germany/Poland).* Water Air Soil Pollut. **159**; 125-138.

BOWEN H. J. M., 1979: *Environmental chemistry of the elements.* Academic Press. London; 333.

CARPI A., LINDBERG S. E., PRESTBO E. M., BLOOM N. S., 1997: *Methyl mercury contamination and emission to the atmosphere from soil amended with municipal sewage sludge.* J. Environ. Qual. **26**; 1650-1655.

CERTIFICATE OF ANALYSIS, 1995: *Reference soil sample SO-4.* Canada Center for Mineral and Energy Technology.

CERTIFICATE OF ANALYSIS, 2003: *Reference soil sample TILL-3.* Canada Center for Mineral and Energy Technology.

CHENGLIANG Z., LIYIN W., YONG D., SHENGFENG P., 1989: *Distribution of trace Hg and its mode of occurence over Fankou Pb-Zn deposit, Guangdong, China.* J. Geochem. Explor., **33**; 73-83.

CHODAK T., 1994: *The dynamics of colloidal system in loess soils.* Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. **413**; 69-74.

CHOJNICKI J., 1993: *Gleby płowe wytworzone z utworów pokrywowych Równiny Błońsko-Sochaczewskiej.* Rocz. Glebozn. **44, 3/4**; 135-151.

CHOJNICKI J., 1994: *Czarne ziemie Równiny Błońsko-Sochaczewskiej wytworzone z pokrywowych utworów pyłowych.* Rocz. Glebozn. **45, 3/4**; 97-107.

CHU P., PORCELLA D. B., 1995: *Mercury stack emissions from US utility power plants.* J. Water Air Soil Pollut. **80**; 135-144.

CIEŚLA W., 1968: *Geneza i właściwości gleb uprawnych, wytworzonych z gliny zwałowej na Wysoczyźnie Kujawskiej.* Rocz. WSR Poznań, Prace habilitacyjne **38**; 7-47.

CIEŚLA W., DĄBKOWSKA-NASKRĘT H., 1983: *Skład chemiczny frakcji ilastej gleb wytworzonych z glin zwałowych moreny dennej Niziny Wielkopolskiej.* Rocz. Glebozn. **34, 3**; 37-54.

CIEŚLA W., MALCZYK P., KĘDZIA W., 1993: *Glin wymienny w glebach leśnych okolic Zakładów Azotowych we Włocławku.* Chrom, nikiel i glin w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne. Warszawa; 205-210.

COOLBAUGH M. F., GUSTIN M. S., RYTUBA J. J., 2002: *Annual emissions of mercury to the atmosphere from natural sources in Nevada and California.* Environ. Geol. **42**; 338-349.

CROCK J. G., SEVERSON R., 1987: *Four reference soil and rock samples for measuring element availability in the western energy regions.* Geochemical Survey Circular: 841.

CZARNOWSKA K., 1996: *Ogólna zawartość metali ciężkich w skałach macierzystych jako tło geochemiczne gleb.* Rocz. Glebozn. **47** Supl.; 43-50.

CZARNOWSKA K., BORUDZKI R., 1996: *Zawartość Zn, Pb, Cu i Cd w glebach i liściach selera z ogródków przydomowych.* Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. **434**; 937-941.

CZEKAŁA J., JAKUBUS M., 2000: *Występowanie miedzi, cynku i manganu w glebach uprawnych.* Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. **471**; 219-228.

DĄBKOWSKA-NASKRĘT H., 1990: *Skład i właściwości fizykochemiczne gleb aluwialnych Doliny Dolnej Wisły z uwzględnieniem ich cech diagnostycznych.* ATR, Bydgoszcz, Rozprawy **38**; 16-103.

DĄBKOWSKA-NASKRĘT H., KĘDZIA W., 1996: *Zawartość miedzi, cynku i niklu w madach Doliny Dolnej Wisły.* Zesz. Nauk. Kom. Człowiek i Środowisko **14**; 33-38.

Dąbkowska-Naskręt H., Malczyk P., Kobierski M., 1999: *Profile differentiation of total mercury content in selected arable and forest soil in Poland.* Zesz. Nauk. ATR Bydgoszcz, **220**, Rolnictwo **44**; 47-52.

Dąbkowska-Naskręt H., Różański Sz., 1999: *Mobility of lead in soils exposed to heavy traffic roads.* Zesz. Nauk. ATR Bydgoszcz, **220**, Rolnictwo **44**; 53-60.

Dąbkowska-Naskręt H., Różański Sz., 2005: *Mobilność metali ciężkich na tle właściwości gleb wybranych ogródków działkowych strefy śródmiejskiej.* W: *Obieg pierwiastków w przyrodzie.* (ed.) **Gworek B.,** Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, Monografia **3**; 74-78.

Dąbrowski J., 1992: *Źródła i ocena skażenia rtęcią zbóż i pasz,* Zesz. Nauk. PAN **4;** 27-40.

Dąbrowski J., 2001: *Zmiany zawartości rtęci w zbożach i glebach ornych na obszarze Polski w latach 1975-1996.* Instytut Ochrony Roślin, Poznań, Rozprawy **7**; 9-89.

Długosz J., 2002: *Zróżnicowanie składu minerałów ilastych frakcji ilastej drobnej (<0,2μm) gleb płowych wytworzonych z glin lodowcowych.* ATR, Bydgoszcz, Rozprawy **104**; 24-54.

Dmytriw R., Mucci A., Lucotte M., Pichet P., 1995: *The partitioning of mercury in the solid components of dry and flooded forest soils and sediments from a hydroelectric reservoir, Quebec (Canada).* Water Air Soil Pollut. **80**; 1099-1103.

Dobrzański B., Konecka-Betley K., Czępińska-Kamińska D., 1977: *Procesy kształtowania się gleb wytworzonych z gliny zwałowej Wysoczyzny Siedleckiej.* Zesz. Nauk. SGGW-AR w Warszawie, Rol. **16**; 9-24.

Dreher G., B., Follmer L. R., 2004: *Mercury content of Illinois soils.* Water Air Soil Pollut. **156**; 299-315.

Driscoll N. J., Evans R. D., 2000: *Analysis of methyl mercury binding to freshwater humic acids by gel permeation chromatography/hybride generation ICP-MS.* Environ. Sci. Technol. **34**; 4039-4043.

Dvonch J. T., Graney J. R., Keeler G. J., Stevens R. K., 1999: *Use of elemental tracers to source apportion Hg in South Florida precipitation.* Environ Sci. Technol. **33**; 4522-4527.

Elfving D. C., Wilson K. R., Ebel Jr J. G., Manzell K. L., Gutenmann W. H., Lisk D. J., 1995: *Downward migration of mercury in an old orchard sandy soil.* Chemosphere. **31**; 2897-2900.

Eriksen J., 1997: *Sulphur cycling in Danish agricultural soil: inorganic sulphate dynamics and plant uptake.* Soil Biol. Biochem. **29**; 1379-1385.

Falandysz J., Kawano M., Świeczkowski A., Brzostowski A., Dadej M., 2003: *Total mercury in wild-grown higher mushrooms and underlying soil from Wdzydze Landscape Park, northern Poland.* Food Chemistry **81**; 21-26.

Fang S. C., 1981: *Studies on the sorption of elemental Hg vapor by soil.* Arch. Environ. Contam. Toxicol. **10**; 193-201.

FAO/ISSS/ISRIC, 1998: *World Reference Base for Soil Resources.* Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome; 13-78.

Fitzgerald W. F., 1995: *Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AM-NET).* Water Air Soil Pollut. **80**; 245-254.

Fitzgerald W. F., Lamborg C. H., 2005: *Geochemistry of mercury in the environment.* Environmental Geochemistry. **9**; 108-147.

Folk R. L., Ward W. C., 1957: *Brazos River Bar: A study in the significance of grain size parameters.* J. Sediment. Petrol. **27**; 3-26.

GABRIEL M. C., WILLIAMSON D. G., 2004: *Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment.* Environmental Geochemistry and Health. **26**; 421-434.

GILMOUR C. C., HENRY E. A., 1991: *Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition.* Environ. Pollut. **33**; 131-169.

GOCHFELD M., 2003: *Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption.* Ecotoxicology and Environmental Safety. **56**; 174-179.

GODBOLD D. L., 1991: *Mercury-induced root damage in spruce seedlings.* Water Air Soil Pollut. **56**; 823-831.

GUIMARÃES J. R. D., MEILI M., MALM O., BRITO E. M. S., 1998: *Hg methylation in sediments and floating meadows of tropical lake in the Pantanal floodplain, Brazil.* Sci. Total Environ. **213**; 165-175.

GUS, 2005: *Ochrona środowiska 2005. Informacje i opracowania statystyczne.* Zakład Wydawnictw Statystycznych, Warszawa.; 108-220.

GUSTIN M. S., LINDBERG S. E., 2000: *Assessing the contribution of natural sources to the global mercury cycle: The importance of intercomparing dynamic flux measurments.* Fresenius J. Anal. Chem. **366**; 417-422.

GWOREK B., CZARNOWSKA K., 1996: *Metale ciężkie w glebach wytworzonych z utworów aluwialnych i eolicznych okolic Warszawy.* Rocz. Glebozn. **47** Supl.; 65-73.

GWOREK B., JESKE K., 1996: *Pierwiastki śladowe i żelazo w glebach uprawnych wytworzonych z utworów glacjalnych.* Rocz. Glebozn. **47** Supl.; 51-63.

HÅKANSON L., 1996: *A simple model to predict the duration of the mercury problem in Sweden.* Ecol. Modell. **93**; 251-262.

HALL G. E. M., PELCHAT P., 1997: *Comparison of two reagents, sodium pyrophosphate and sodium hydroxide, in the extraction of labile metal organic complexes.* Water Air Soil Pollut. **99**; 217-223.

HAN Y., KINGSTON H. M., BOYLAN H. M., RAHMAN G. M. M., SHAH S., RICHTER R. C., LINK D. D., BHANDARI S., 2003: *Speciation of mercury in soil and sediment by selective solvent and acid extraction.* Anal. Bioanal. Chem. **375**; 428-436.

HANSEN C. L., ZWOLINSKI M. D., WILLIAMSON J. W., 1984: *Bacterial removal of mercury from sewage.* Biotechnol. Bioengineer. **26**; 1330-1333.

HENDERSON P. J., MCMARTIN I., HALL G. E., PERCIVAL J. B., WALKER D. A., 1998: *The chemical and physical characteristics of heavy metals in humus and till in the vicinity of the base metal smelter at Flin Flon, Manitoba, Canada.* Environmental Geology. **34**; 39-58.

HINTELMAN H., WELBOURN P. M., EVANS R. D., 1997: *Measurement of complexation of methylmercury(II) compounds by freshwater humic substances using equilibrium dialysis.* Environ. Sci. Technol. **31**; 489-495.

HOLTZE M. S., NIELSEN P., EKELUND F., RASMUSSEN L. D., JOHNSEN K., 2006: *Mercury affects the distribution of culturable species of Pseudomonas in soil.* Applied Soil Ecology. **31**; 228-238.

INÁCIO M. M., PEREIRA V., PINTO M. S., 1998: *Mercury contamination in sandy soils surrounding an industrial emission source (Estarreja, Portugal).* Geoderma. **85**; 325-339.

IVERFELDT Å., 1991: *Occurrence and turnover of atmospheric mercury over the Nordic countries.* Water Air Soil Pollut. **56**; 151-165.

JACOBSON A. R., MARTÍNEZ C. E., SPAGNUOLO M., MCBRIDE M. B., BAVEYE P., 2005: *Reduction of silver solubility by humic acid and thiol ligands during acanthine (ß-Ag_2S) dissolution.* Environ. Pollut. **135**; 1-9.

JAWORSKA H., DŁUDOSZ J., 1996: *Kationowa pojemność wymienna i skład kationów wymiennych gleb płowych wytworzonych z utworów fluwioglacjalnych okolic Mochełka.* Rocz. Glebozn. **47, 3/4**; 53-61.

KABATA-PENDIAS A., 1992: *Biogeochemia rtęci w różnych środowiskach.* Zeszyty Naukowe PAN **4**; 7-18.

KABATA-PENDIAS A., MOTOWICKA-TERELAK T., PIOTROWSKA M., TERELAK H., WITEK T., 1993: *Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką.* IUNG, Puławy, Seria **P53**; 7-10.

KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych.* PWN, Warszawa; 53-183.

KABATA-PENDIAS A., PIOTROWSKA M., 1987: *Pierwiastki śladowe jako kryterium rolniczej przydatności odpadów.* IUNG, Puławy, Seria **P33**; 46.

KEELER G., GLINSORN G., PIRRONE N., 1995: *Particulate mercury in the atmosphere: its significance, transport, transformation and sources.* Water Air Soil Pollut. **80**; 159-168.

KLIMASZEWSKI M., 1981: *Geomorfologia.* PWN. Warszawa; 696-700.

KOBIERSKI M., DĄBKOWSKA-NASKRĘT H., 2003: *Skład mineralogiczny i wybrane właściwości fizykochemiczne zróżnicowanych typologicznie gleb Równiny Inowrocławskiej. Cz. I. Morfologia oraz właściwości fizyczne i chemiczne wybranych gleb.* Rocz. Glebozn. **54,** 4; 17-27.

KONDRACKI J., 2000: *Geografia regionalna Polski.* PWN, Warszawa; 35-91.

KONECKA-BETLEY K., JANOWSKA E., 1996: *Wiek i pochodzenie osadów a niektóre procesy glebotwórcze.* Rocz. Glebozn. **47** Supl.; 113-123.

KOPER J., PIOTROWSKA A., SIWIK A., 2000: *Aktywność rodanazy i zawartość Sog., Nog. oraz Corg. w wybranych glebach regionu Kujaw w okresie jesienno-zimowym.* Zesz. Nauk. ATR Bydgoszcz. **226,** Rolnictwo **45**; 59-69.

KOPER J., SIWIK-ZIOMEK A., 2004: *Wpływ wieloletniego nawożenia organiczno-mineralnego na zawartość siarki oraz aktywność arylosulfatazy w glebie.* Annales UMCS, Sec. E, **59, 2**; 671-678.

KOPER J., SIWIK-ZIOMEK A., 2005: *Zawartość siarki oraz aktywność arylosulfatacy w glebie po wieloletnim nawożeniu.* Journal of Elementology. **10, 2**; 369-377.

KOZAK E., 1998: *Skutki ekologiczne działalności likwidowanych Rzeszowskich Zakładów Lamp Wyładowczych „POLAM-RZESZÓW" w Pogwizdowie Nowym.* W: *Odpady zagrożeniem dla środowiska.* (ed.) **SUCHY M.,** WIOŚ Rzeszów; 45-62.

KOZŁOWSKA M., KOZŁOWSKI I., 1990a: *Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski.* Arkusz Żołędowo **280**, PIG, Warszawa; 8-18.

KOZŁOWSKA M., KOZŁOWSKI I., 1990b: *Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski.* Arkusz Unisław **281**, PIG, Warszawa; 8-16.

KOZŁOWSKA M., KOZŁOWSKI I., 1992: *Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski.* Arkusz Bydgoszcz Wschód **319**, PIG, Warszawa; 39-42.

KRÄMER U., CHARDONNENS A. N., 2001: *The use of transgenic plants in the bioremediation of soils contaminated with trace elements.* Appl. Microbiol. Biotechnol. **55**; 661-672.

LEE S. Z., CHANG L., CHEN C. M., TSAI Y. I., LIU M. C., 2001: *Predicting soil-water partition coefficients for Hg(II) from soil properties.* Water Sci. Technol. **43**; 187-196.

LINDQVIST O., JOHANSSON K., AASTRUP M., ANDERSSON A., BRINGMARK L., HOVSENIUS G., HÅKANSON L., IVERFELDT Å., MEILI M., TIMM B., 1991: *Mercury in the Swedish environment. Recent research on causes, consequences and corrective methods.* Water Air Soil Pollut. **55**; 1-261.

LINDQVIST O., RODHE H., 1985: *Atmospheric mercury - a review.* Tellus **37B, 3**; 136-159.

LINDSAY W. L., NORVELL W. A., 1978: *Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, copper.* Soil Sci. Soc. Am. J., **42**; 421-428.

LIS J., PASIEWICZ A., 1995: *Atlas geochemiczny Polski.* PIG, Warszawa; 21-63.

LISTKOWSKA H., 1988: *Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski.* Arkusz Koronowo **279**, PIG, Warszawa; 9-22.

LITYŃSKI T., JURKOWSKA H., GORLACH E., 1976: *Analiza chemiczno-rolnicza.* PWN, Warszawa; 332.

LIU R., WANG Q., LU X., FANG F., WANG Y., 2003: *Distribution and speciation of mercury in the peat bog of Xiaoxing'an Mountains, northeastern China.* Environmental Pollution. **124**; 39-46.

LODENIUS M., SEPPÄNEN A., UUSI-RAUVA A., 1983: *Sorption and mobilization of Hg in peat soil.* Chemosphere. **12**; 1575-1581.

MALCZYK P., 2000: *Forms of mercury in soils of selected forest ecosystems of Poland.* Mengen und Spurenelemente. **20**; 529-535.

MALCZYK P., 2001: *Profile variability of lithium content in soils of selected forest ecosystems. W: Role of soil in functioning of terrestial ecosystams.* Monografia, IA PAN, Acta Agrophisica. **50**; 189-195.

MALCZYK P., DĄBKOWSKA-NASKRĘT H., 2001: *Badania metodyczne oznaczania całkowitej zawartości rtęci w glebach i materiale roślinnym.* Acta Agrophysica. **56**; 165-175.

MARCINEK J., 1989: *Ochrona i kształtowanie zasobów glebowych w produkcji rolnej.* Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. **380**; 35-49.

MARCINEK J., KAŹMIEROWSKI C., KOMISAREK J., 1998: *Rozmieszczenie gleb i zróżnicowanie ich właściwości w katenie falistej moreny dennej Pojezierza Poznańskiego.* Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. **460**; 53-73.

MAZUREK R., WIECZOREK J., 2005: *Mercury content in the black earths of the southern part of The Nida Basin and The Kraków Gate.* Ecological Chemistry and Engineering. **12**; 267-273.

MEHRA O. P., JACKSON M. L., 1960: *Iron oxide removal from soil and clay by dithionite citrate system, buffered with sodium dicarbonate.* Clays Clay Miner. **7**; 317-327.

MERCIK S., KALEMBASA S., WIŚNIEWSKA B., PODGAJNA B., 1999: *Zawartość siarki ogólnej oraz jej frakcji w glebach w zależności od wieloletniego nawożenia mineralnego i organicznego.* Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. **465**; 411-418.

MILLER J. R., LECHLER P. J., BRIDGE G., 2003: *Mercury contamination of alluvial sediments within the Essequibo and Mazaruni River basins, Guyana.* Water Air Soil Pollut. **148**; 139-166.

MONTEIRO L., FURNESS R., 1995: *Seabirds as monitors of mercury in the Marine environment.* Water Air Soil Pollut. **80**; 851-870.

MONTGOMERY S., LUCOTTE M., RHEAULT I., 2000: *Temporal and spatial influences of flooding on dissolved mercury in boreal reservoirs.* Sci. Total Environ. **260**; 147-157.

MOTOWICKA-TERELAK T., TERELAK H., 1998: *Siarka w glebach Polski – stan i zagrożenie.* PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska; 106.

MUNTHE J., LYVÉN B., PARKMAN H., LEE Y., IVERFELDT Å., HARALDSSON C., VERTA M., PORVARI P., 2001: *Mobility and methylation of mercury in forest soils.* Water Air Soil Pollut.: Focus. **1**; 385-393.

MYCIELSKA-DOWGIAŁŁO E., 1980: *Wstęp do sedymentologii.* WSP Kielce.; 178.

OORTS K., VANLAUWE B., MERCKX R., 2003: *Cation exchange capacities of soil organic matter fractions in a Ferric Lixisol with different organic matter input.* Agric. Ecosys. Environ. **100**; 161-171.

OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI S., SZCZUBIAŁKA Z., 1991: *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin.* Katalog, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa.

PACYNA E. G., PACYNA J. M., 2002: *Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995.* Water Air Soil Pollut. **137**; 149-165.

PACYNA E. G., PACYNA J. M., PIRRONE N., 2001: *European emission of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995.* Atmospheric Environment. **35**; 2987-2996.

PACYNA J. M., MUENCH J., 1991: *Anthropogenic mercury emission in Europe.* Water Air Soil Pollut. **56**; 51-61.

PANYAMETHEEKUL S., 2004: *An operationally defined method to determine the speciation of mercury.* Environmental Geochemistry and Health. **26**; 51-57.

PAQUETTE K. E., HELZ G. R., 1997: *Inorganic speciation of mercury in sulfidic waters: the importance of zero-valent sulfur.* Environ. Sci. Technol. **31**; 2148-2153.

PESZEK J., 1996: *Uwarunkowania klimatyczno-przyrodnicze produkcji rolniczej w regionie bydgoskim.* Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. **438**; 19-32.

PETERSON S., MACKAY D., TAM D., SHIU W. J., 1990: *Uptake of organic chemicals by plants: a review of processes, correlations and models.* Chemosphere. **21**; 297-331.

PHILIPS SCIENTIFIC, SCIENTIFIC & ANALYTICAL EQUIPMENT., 1989: *PU 9100X Series Atomic Absorption Spectrometers – Cookbook.* Philips Analytical.

PN-ISO 11260, 1999: *Jakość gleby. Oznaczanie efektywnej pojemności wymiennej kationowej i stopnia wysycenia zasadami z zastosowaniem roztworu chlorku baru.* Polski Komitet Normalizacyjny; 1-13.

PN-R-04033, 1998: *Gleby i utwory mineralne. Podział na frakcje i grupy granulometryczne.* Polski Komitet Normalizacyjny; 1-9.

PRUSINKIEWICZ Z., PROSZEK P., 1990: *Program komputerowej interpretacji wyników analizy uziarnienia gleb - TEKSTURA.* Rocz. Glebozn. **41, 3/4**; 5-16.

PTG, 1989: *Systematyka gleb Polski. Wydanie czwarte.* Rocz. Glebozn. PWN, Warszawa. **40**, 3/4; 45-85.

RASMUSSEN L. D., SØRENSEN S. J., TURNER R. R., BARKAY T., 2000: *Application of a mer-lux biosensor for estimationg bioavailable mercury in soil.* Soil Biology & Biochemistry. **32**; 639-646.

RÉMY S., PRUDENT P., HISSLER C., PROBST J. L., KREMPP G., 2003: *Total mercury concentrations in an industrialized catchment, the Thur River basin (north-eastern France): geochemical background level and contamination factors.* Chemosphere. **52**; 635-644.

RENNENBERG A. J., DUDAS M. J., 2001: *Transformations of elemental mercury to inorganic and organic forms in mercury and hydrocarbon co-contaminated soils.* Chemosphere. **45**; 1103-1109.

ROMER E., 1962: *Regiony klimatyczne Polski.* w: *Wybór prac.* PWN, Warszewa. **3**; 453-471.

ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA *w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi* z dnia 9 września **2002**r. Dz. U. Nr **165**, poz. 1359.

RYTUBA J. J., 2003: *Mercury from mineral deposits and potential environmental impact.* Environ. Geol. **43**; 326-338.

SÁNCHEZ D. M., QUEJIDO A. J., FERNÁNDEZ M., HERNÁNDEZ C., SCHMID T., MILLÁN R., GONZÁLEZ M., ALDEA M., MARTÍN R., MORANTE R., 2005: *Mercury and trace element fractionation in Almaden soils by application of different sequential extraction procedures.* Anal. Bioanal. Chem. **381**; 1507-1513.

SARKAR D., ESSINGTON M. E., MISRA K. C., 2000: *Adsorption of mercury(II) by kaolinite.* Soil Sci. Soc. Am. J. **64**; 1968-1975.

SCHLÜTER K., 1997: *Sorption of inorganic mercury and monomethyl mercury in an iron-humus podzol soil of southern Norway studied by batch experiments.* Environmental Geology, **30**; 266-279.

SCHLÜTER K., 2000: *Review: evaporation of mercury from soil. An integration and synthesis of current knowledge.* Environ. Geol. **39**; 249-271.

SCHLÜTER K., GÄTH S., 1997: *Modelling leaching of inorganic Hg(II) in a Scandinavian iron-humus podzol – validation and long-term leaching under various deposition rates.* Water Air Soil Pollut. **96**; 301-320.

SCHLÜTER K., SEIP H. M., ALSTAD J., 1995: *Mercury translocation in and evaporation from soil: II. Evaporation of mercury from podzolised soil profiles treated with $HgCl_2$ and CH_3HgCl.* J. Soil Contam. **4**; 269-299.

SCHNITZER M., KHAN S. U., 1978: *Soil organic matter.* Elsevier Scientific Publishing Company, New York; 327.

SCHROEDER W. H., MUNTHE J., 1998: *Atmospheric mercury – an overview.* Atmospheri Environment. **32, 5**; 809-822.

SCHUSTER E., 1991: *The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes – a review of the literature.* Water Air Soil Pollut. **56**; 667-680.

SCHWERTMANN U., 1964: *Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraction mit Ammoniumoxalat-Lösung.* Z. PFL. Ernähr Dung. Bodenk. **105**; 194-202.

SCHWERTMANN U., 1988: *Some properties of soil and synthetic iron oxides.* W: **STUCKI J. W., GOODMAN B. A., SCHWERTMANN U., 1988:** *Iron in soil and clay minerals.* NATO ASI Series, Mathematical and Phisical Sciences. **217**; 203-250.

SCHWESIG D., KREBS O., 2003: *The role of ground vegetation in the uptake of mercury and methylmercury in a forest ecosystem.* Plant and Soil. **253**; 445-455.

SKYLLBERG U., QIAN J., FRECH W., XIA K., BLEAM W. F., 2003: *Distribution of mercury, methyl mercury and organic sulphur species in soil, soil solution and stream of a boreal forest catchment.* Biogeochemistry. **64**; 53-76.

SKYLLBERG U., XIA K., BLOOM P. R., NATER E. A., BLEAM W. F., 2000: *Binding of mercury(II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland-peat soil transects.* J. Environ. Qual. **29**; 855-865.

SLEMR F., LANGER E., 1992: *Increase in global atmospheric concentration of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean.* Nature, **335**; 434-457.

SLOAN J. J., DOWDY R. H., BALOGH S. J., NATER E., 2001: *Distribution of mercury in soil and its concentration in runoff from a biosolids-amended agricultural watershed.* J. Environ. Qual. **30**; 2173-2179.

STARKEL L., 1999: *Geografia Polski. Środowisko przyrodnicze.* PWN, Warszawa; 243-288.

STEIN E. D., KOHEN Y., WINER A. M., 1996: *Environmental distribution and transformation of mercury compounds.* Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. **26**; 1-43.

SWAIN E. B., ENGSTRÖM D. R., BRIGHAM M. E., HENNING T. A., BREZONIK P. L., 1992: *Increasing rates of atmospheric mercury deposition in midcontinental North America.* Science. **257**; 784-787.

SZPADT R., 1994: *Zanieczyszczenie środowiska rtęcią i jej związkami.* Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ, Warszawa, (Wrocław-Rzeszów); 6-28.

TACK F. M. G., VANHAESEBROECK T., VERLOO M. G., VAN ROMPAEY K., VAN RANST E., 2005: *Mercury baseline levels in Flemish soil (Belgium).* Environ. Pollut. **134**; 173-179.

TSIROS I. X., AMBROSE R. B., 1999: *Environmental simulation model for transport and fate of mercury in small rural catchments.* Chemosphere. **39, 3**; 477-492.

TURSKI R., TERELAK H., MOCEK A., 2004: *Czynniki kształtowania oraz jakość i przydatność gleb Polski.* Rocz. Glebozn. **55, 1**; 51-67.

UZIAK S., BROGOWSKI Z., KOMORNICKI T., 2005: *Właściwości frakcji granulomertycznych gleb wytworzonych z różnych utworów macierzystych.* Acta Agroph. PAN, **124**; 62-154.

VALLE C. M., SANTANA G. P., AUGUSTI R., FILHO F. B. E., WINDMÖLLER C. C., 2005: *Speciation and quantification of mercury in Oxisoi, Ultisol, and Spodsol from Amazon (Manaus, Brazil).* Chemosphere **58**; 779-792.

WALLSCHLÄGER D., DESAI M. V. M., SPENGLER M., WILKEN R., 1998a: *Mercury speciation in floodplain soil and sediments along a contaminated river transect.* J. Environ. Qual. **27**; 1034-1044.

WALLSCHLÄGER D., DESAI M. V. M., SPENGLER M., WINDMÖLLER C. C., WILKEN R., 1998b: *How humic substances dominate mercury geochemistry in contaminated floodplain soils and sediments.* J. Environ. Qual. **27**; 1044-1054.

WANG D. Y., QING C. L., GUO T. Y., GOU Y. T., 1997: *Effects of humic acid on transport and transformation of mercury in soil-plant system.* Water Air Soil Pollut. **95**; 35-43.

WANG D., SHI X., WEI S., 2003: *Accumulation and transformation of atmospheric mercury in soil.* Sci. Total Environ. **304**; 209-214.

WAYCHUNAS G. A., KIM C. S., BANFIELD J. F., 2005: *Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms.* Journal of Nanoparticle Research. **7**; 409-433.

WEIS P., WEIS J., 1991: *The development toxicity of metals and metalloids in fish.* W: *Metal ecotoxicology, concepts & applications.* (ed) **NEWMAN M., C., MCINTOSH A., W.,** Lewis Publ., Chelsea, Mich.; 145-169.

WILHELM S. M., 2001: *Estimate of mercury emission to the atmosphere from petroleum.* Environ. Sci. Technol. **35**; 4704-4710.

WIOŚ, 1996: *Raport o stanie środowiska województwa bydgoskiego w 1995 roku.* Biblioteka Monitoringu Środowiska, Bydgoszcz; 119-128.

WIOŚ, 2004: *Raport o stanie środowiska województwa kujawsko-pomorskiego w 2003 roku.* Biblioteka Monitoringu Środowiska, Bydgoszcz; 21-176.

WOJCIECHOWSKI W., PARYLAK D., 2004: *Oddziaływanie różnorodności gatunkowej płodozmianów specjalistycznych na właściwości fizyczne gleby lekkiej.* Rocz. Glebozn. **55, 4**; 157-162.

WOŚ A., 1999: *Klimat Polski.* PWN, Warszawa; 183-224.

XIA K., SKYLLBERG U. L., BLEAM W. F., BLOOM P. R., NATER E. A., HELMKE P. A., 1999: *X-ray absorption spectroscopic evidence for the complexation of Hg(II) by reduced sulfur in soil humic substances.* Environ. Sci. Technol. **33**; 257-261.

YAMAMOTO M., 1996: *Stimulation of elemental mercury oxidation in the presence of chloride ion in aquatic environments.* Chemosphere. **32**; 1217-1224.

YIN Y., ALLEN H. E., LI Y., HUANG C. P., SANDERS P. F., 1996: *Adsorption of mercury(II) by soil: effect of pH, chloride, and organic matter.* J. Environ. Qual. **25**; 837-844.

ZAGÓRSKI Z., 1995: *Mikromorfologiczne cechy procesów lito- i pedogenezy w glebach niejednorodnych wytworzonych z osadów glacjalnych.* Rocz. Glebozn. **46, 3/4**; 71-93.

ZAGÓRSKI Z., 1996: *Granulometryczne wskaźniki procesów pedo- i litogenezy w glebach niejednorodnych wytworzonych z osadów glacjalnych.* Rocz. Glebozn. **47** Supl.; 125-135.

ZAGÓRSKI Z., 2003: *Minerały pierwotne jako wskaźniki procesów lito- i pedogenezy w glebach niecałkowitych wytworzonych z osadów glacjalnych zlodowacenia Warty.* Rocz. Glebozn. **54, 4**; 45-56.

ZIENKOWICZ J., SENDERACKA I., WALLMODEN W., 1954: *Kalendarz chemiczny.* PWT. Warszawa; 648-653.

ŻARSKI J., DUDEK S., 2000: *Charakterystyka warunków termicznych i opadowych województwa kujawsko-pomorskiego w aspekcie potrzeb ochrony środowiska.* Zeszyty Naukowe WSHE, Włocławek. **6**; 85-98.

Biblioteka Główna Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy

VII. Tabele i rysunki

Tabela nr 2. Lokalizacja i klasyfikacja badanych profili glebowych c.d.

		Profil nr 5	**Profil nr 6**	**Profil nr 7**	**Profil nr 8**
Lokalizacja					
Miejscowość		*Stronno*	*Topolno*	*Gościeradz*	*Osielsko*
Mezoregion		*Wysoczyzna Świecka*	*Wysoczyzna Świecka*	*Dolina Brdy*	*Wysoczyzna Świecka*
Jednostka fizjograficzna		*Wysoczyzna morenowa płaska*	*Wysoczyzna morenowa płaska*	*Równina sandrowa*	*Równina sandrowa*
Współrzędne geograficzne - GPS		53°17'32,60N 18°04'29,92E	53°17'31,41N 18°17'17,95E	53°15'48,13N 17°57'17,10E	53°11'10,68N 18°05'54,74E
Klasyfikacja					
Dział		*Gleby autogeniczne*	*Gleby autogeniczne*	*Gleby autogeniczne*	*Gleby autogeniczne*
Rząd		*Gleby brunatnoziemne*	*Gleby brunatnoziemne*	*Gleby bielicoziemne*	*Gleby bielicoziemne*
Typ		*Gleby płowe*	*Gleby płowe*	*Gleby rdzawe*	*Gleby bielicowe*
Podtyp:	**PTG [1989]**	***Gleba płowa typowa***	***Gleba płowa typowa***	***Gleba rdzawa właściwa***	***Gleba bielicowa właściwa***
	FAO [1998]	*Haplic Luvisol*	*Haplic Luvisol*	*Haplic Arenosol*	*Haplic Podzol*
Rodzaj		*Glina zwałowa*	*Glina zwałowa*	*Piasek sandrowy*	*Piasek sandrowy*
Gatunek		*gp·gl·gs.·.gl*	*gp·g:gl*	*ps:p*	*ps·pg:p*
Rodzaj użytkowania		*Grunt orny, resztki pożniwne*	*Grunt orny, burak cukrowy*	*Grunt orny, żyto*	*Las sosnowy, nieliczne dęby i jałowce*

Tabela nr 3. Skład granulometryczny badanych gleb [PN-R-04033, 1998].

Profil nr	Poziom genetyczny	Głębokość [cm]	Zawartość % frakcji granulometrycznych o średnicy zastępczej [mm]									Gatunek
			2,0-1,0	1,0-0,5	0,5-0,25	0,25-0,10	0,10-0,05	0,05-0,02	0,02-0,006	0,006-0,002	<0,002	
Gleba płowa typowa												
1	Ap	0-22	0,7	3,1	8,0	29,0	18,4	14,8	7	4	15	gl*
	Bt	22-61	0,1	1,0	2,8	22,4	20,9	18,8	7	5	22	g
	Cca	61-95	0,3	1,7	6,2	21,7	19,4	15,8	11	7	17	g
	IICca	<95	0,5	1,4	3,9	13,5	6,3	26,4	15	7	26	gpł
Czarna ziemia glejowa												
2	Ap	0-35	3,0	3,7	17,7	38,2	12,3	9,1	5	3	8	gp
	AC	35-48	0,7	3,1	10,0	26,8	9,7	15,7	7	4	23	g
	C1gg	48-95	0,5	2,2	8,1	25,7	16,1	12,4	8	5	22	g
	C2gg	95-140	1,0	2,3	7,5	24,5	18,3	13,4	8	5	20	g
	C3cagg	<140	1,2	3,2	8,0	24,9	14,7	11,0	11	7	19	g
Mada rzeczna właściwa												
3	Ap	0-20	0,0	0,2	0,4	2,3	4,5	22,6	14	14	42	ipł
	IIAC	20-45	0,0	0,0	0,2	1,3	3,6	28,9	24	13	29	płi
	IICg	45-70	0,0	0,0	0,2	1,3	9,8	29,7	21	12	26	płi
	IIIC1gg	70-100	0,0	0,1	0,2	1,0	15,8	37,9	17	7	21	płi
	IIIC2gg	<100	0,0	0,2	0,4	1,3	6,4	44,7	19	8	20	płi
Mada rzeczna właściwa												
4	Ap	0-15	0,0	0,3	3,8	60,3	15,5	8,1	2	3	7	pg
	IIC	15-55	0,0	0,4	2,7	43,7	20,7	13,5	6	3	10	gp
	IIIC1	55-73	0,0	0,2	1,3	19,4	19,8	27,3	10	7	15	g
	IIIC2	73-90	0,0	0,2	1,2	18,5	20,7	29,4	12	5	13	płp
	IVC	<90	0,0	1,7	69,4	22,6	0,5	3,8	0	0	2	p
Gleba płowa typowa												
5	Ap	0-26	0,6	4,4	16,5	37,4	15,2	10,9	5	3	7	gp
	Eet	26-36	1,5	5,8	16,0	33,1	15,0	12,6	7	4	5	gp
	E/B	36-57	0,9	4,4	12,1	28,8	14,4	8,4	8	5	18	gl
	B1t	57-90	0,5	3,5	10,7	26,2	12,6	8,5	7	9	22	gs
	B2t	90-120	0,5	2,7	9,7	27,5	13,5	11,1	6	6	23	gs
	Cca	<120	2,4	5,7	9,8	24,4	14,1	11,6	9	6	17	gl
Gleba płowa typowa												
6	Ap	0-27	2,0	5,9	12,3	32,6	19,7	14,5	4	5	4	gp
	Eetg	27-40	1,2	4,9	9,7	31,0	22,1	21,1	6	3	1	gp
	B1tg	40-76	1,6	4,8	8,6	21,8	12,1	15,1	8	8	20	g
	B2t	76-105	1,2	3,9	9,4	28,3	16,7	13,5	4	5	18	gl
	BC	105-135	1,9	5,0	11,2	26,5	15,3	13,1	6	5	16	gl
	Cca	<135	0,9	4,0	10,2	26,3	14,4	18,2	7	6	13	gl
Gleba rdzawa właściwa												
7	Ap	0-29	0,7	9,8	33,0	35,0	7,6	7,9	1	2	3	ps
	A/B	29-37	0,9	6,9	26,0	43,5	9,9	3,8	3	2	4	ps
	Bv	37-65	0,8	8,1	30,7	39,6	8,6	4,2	2	1	5	ps
	BC	65-77	0,6	12,7	28,1	43,3	9,1	3,2	0	1	2	p
	C	<77	0,1	11,4	39,7	34,4	7,9	3,5	0	0	3	p
Gleba bielicowa właściwa												
8	Ol	10-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	org.**
	Of	9-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	org.
	Oh	3-0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	org.
	AE	0-12	0,6	6,3	33,6	44,3	5,8	2,4	1	1	5	ps
	Bh	12-18	0,9	8,0	38,8	39,5	4,2	1,6	0	1	6	ps
	Bfe	18-36	1,1	7,8	35,6	39,5	3,8	3,2	1	0	8	pg
	B/C	36-84	0,7	7,4	37,3	42,8	5,2	1,6	0	1	4	p
	C1	84-125	0,1	2,2	28,2	54,0	9,7	0,8	1	0	4	p
	C2	<125	0,4	10,0	34,2	44,9	6,0	1,5	0	0	3	p

* - grupa granulometryczna:
p – piasek
ps – piasek słabogliniasty
pg – piasek gliniasty
gp – glina piaszczysta
gl – glina lekka
g – glina
gs – glina średnia
gpł – glina pylasta
płp – pył piaszczysty
płi – pył ilasty
ipł – ił pylasty

** - poziom organiczny

Tabela nr 4. Główne wskaźniki sedymentologiczne i granulometryczne badanych gleb.

Profil nr	Poziom genetyczny	Głębokość [cm]	Wskaźniki sedymentologiczne				Wskaźniki granulometryczne (∅ w mm)					Gatunek
			GSS	GSO	GSK	GSP	A	B	C	D	E	
			Średnia średnica ziaren [mm]	Odchylenie standardowe	Skośność	Spłaszczenie (kurtoza)	∅ 0,25 – 0,1 / ∅ 0,5 – 0,25	∅ 0,25 – 0,05 / ∅ 0,5 – 0,25	∅ 0,25 – 0,1 / ∅ 1,0 – 0,5	∅ 0,25 – 0,02 / ∅ 1,0 – 0,25	∅ 0,5 – 0,05 / ∅ 1,0 – 0,5	
Gleba płowa typowa												
1	Ap	0-22	0,034	3,64	0,58	1,81	3,6	6,0	9,4	5,6	17,9	gl
	Bt	22-61	0,015	4,19	0,64	1,23	8,0	15,5	22,4	16,3	46,1	g
	Cca	61-95	0,024	3,45	0,50	1,18	3,5	6,7	12,8	7,2	27,8	g
	IICca	<95	0,010	4,31	0,45	1,20	3,5	5,1	9,6	8,7	16,9	gpł
Czarna ziemia glejowa												
2	Ap	0-35	0,096	2,56	0,51	1,83	2,2	2,9	10,4	2,8	18,5	gp
	AC	35-48	0,015	5,14	0,61	1,30	2,7	3,6	8,6	4,0	15,0	g
	C1gg	48-95	0,017	4,70	0,63	1,29	3,2	5,2	11,7	5,3	22,7	g
	C2gg	95-140	0,020	4,34	0,61	1,38	3,3	5,7	10,6	5,8	21,8	g
	C3cagg	<140	0,024	3,91	0,52	1,13	3,1	5,0	7,9	4,6	15,1	g
Mada rzeczna właściwa												
3	Ap	0-20	0,003	3,32	0,13	0,80	6,7	19,4	15,5	59,0	47,5	ipł
	IIAC	20-45	0,006	2,83	0,52	0,91	6,3	24,2	0,0	169,0	0,0	płi
	IICg	45-70	0,007	2,98	0,50	0,96	6,5	55,4	0,0	204,0	0,0	płi
	IIIC1gg	70-100	0,010	3,22	0,67	1,34	4,3	73,0	9,8	165,7	170,1	płi
	IIIC2gg	<100	0,010	2,62	0,66	1,16	3,4	20,1	5,6	85,9	34,8	płi
Mada rzeczna właściwa												
4	Ap	0-15	0,091	1,83	0,64	2,91	15,9	20,0	182,8	20,3	241,4	pg
	IIC	15-55	0,059	2,48	0,66	2,00	16,2	23,8	109,1	25,1	167,5	gp
	IIIC1	55-73	0,022	2,87	0,48	1,33	14,9	30,1	129,2	45,9	269,7	g
	IIIC2	73-90	0,026	2,75	0,46	1,68	15,0	31,9	92,4	48,0	202,1	płp
	IVC	<90	0,284	0,72	0,41	2,67	0,3	0,3	13,4	0,4	55,0	p
Gleba płowa typowa												
5	Ap	0-26	0,095	2,33	0,46	1,68	2,3	3,2	8,4	3,0	15,6	gp
	Eet	26-36	0,092	1,14	-1,88	0,15	2,1	3,0	5,7	2,8	11,1	gp
	E/B	36-57	0,030	4,23	0,62	1,37	2,4	3,6	6,5	3,1	12,6	gl
	B1t	57-90	0,024	3,88	0,54	0,86	2,5	3,6	7,5	3,3	14,2	gs
	B2t	90-120	0,019	4,40	0,61	1,02	2,9	4,2	10,2	4,2	18,8	gs
	Cca	<120	0,032	3,90	0,50	1,24	2,5	3,9	4,3	3,2	8,4	gl
Gleba płowa typowa												
6	Ap	0-27	0,095	2,09	0,25	1,46	2,6	4,2	5,5	3,7	11,0	gp
	Eetg	27-40	0,087	1,70	0,11	1,17	3,2	5,5	6,4	5,1	13,0	gp
	B1tg	40-76	0,023	3,82	0,41	0,95	2,5	4,0	4,5	3,7	8,9	g
	B2t	76-105	0,029	3,88	0,58	1,53	3,0	4,8	7,4	4,4	14,1	gl
	BC	105-135	0,046	2,78	0,38	1,49	2,4	3,7	5,3	3,4	10,6	gl
	Cca	<135	0,038	3,18	0,44	1,37	2,6	4,0	6,6	4,1	12,7	gl
Gleba rdzawa właściwa												
7	Ap	0-29	0,181	1,71	0,43	1,74	1,1	1,3	3,6	1,2	7,7	ps
	A/B	29-37	0,170	1,71	0,36	2,06	1,7	2,1	6,3	1,7	11,5	ps
	Bv	37-65	0,184	0,74	-1,07	0,26	1,3	1,6	4,9	1,4	9,7	ps
	BC	65-77	0,216	1,16	0,08	1,14	1,5	1,9	3,4	1,4	6,3	p
	C	<77	0,233	1,12	0,29	1,18	0,9	1,1	3,0	0,9	7,2	p
Gleba bielicowa właściwa												
8	Ol	10-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	org.
	Of	9-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	org.
	Oh	3-0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	org.
	AE	0-12	0,205	0,59	-1,13	0,27	1,3	1,5	7,1	1,3	13,3	ps
	Bh	12-18	0,228	1,89	0,44	3,41	1,0	1,1	4,9	1,0	10,3	ps
	Bfe	18-36	0,210	1,94	0,60	3,46	1,1	1,2	5,1	1,1	10,1	pg
	B/C	36-84	0,225	1,17	0,29	1,78	1,1	1,3	5,8	1,1	11,6	p
	C1	84-125	0,183	1,07	0,32	1,69	1,9	2,3	24,5	2,1	41,7	p
	C2	<125	0,230	0,97	0,09	1,17	1,3	1,5	4,5	1,2	8,5	p

Tabela nr 5. Właściwości fizykochemiczne badanych gleb.

Profil nr	Poziom genetyczny	Głębokość [cm]	$C_{org.}$* [g·kg^{-1}]	S_c** [mg·kg^{-1}]	$CaCO_3$ [%]	pH H_2O	pH 1M KCl	Hh*** [mmol·kg^{-1}]
				Gleba płowa typowa				
1	Ap	0-22	9,65	51,00	< 1	6,47	5,86	5,18
	Bt	22-61	2,95	15,50	< 1	6,26	4,94	4,97
	Cca	61-95	1,20	7,00	11,54	8,01	7,32	0,82
	IICca	<95	1,02	12,50	13,55	7,98	7,33	0,83
				Czarna ziemia glejowa				
2	Ap	0-35	18,75	103,50	< 1	6,22	5,78	7,49
	AC	35-48	4,85	20,00	< 1	6,97	5,79	4,17
	C1gg	48-95	1,95	8,50	< 1	7,50	6,38	2,08
	C2gg	95-140	0,10	9,50	< 1	7,55	6,47	2,31
	C3cagg	<140	0,33	31,50	5,00	7,85	7,31	1,39
				Mada rzeczna właściwa				
3	Ap	0-20	23,45	223,50	7,16	7,48	7,08	2,28
	IIAC	20-45	20,35	138,50	5,01	7,56	7,02	1,79
	IICg	45-70	14,05	99,00	4,28	7,68	7,09	1,63
	IIIC1gg	70-100	11,65	81,00	4,29	7,81	7,21	1,93
	IIIC2gg	<100	11,65	78,50	3,49	7,80	7,21	1,63
				Mada rzeczna właściwa				
4	Ap	0-15	18,00	69,00	< 1	7,04	6,70	3,23
	IIC	15-55	8,65	25,50	< 1	7,44	7,20	1,68
	IIIC1	55-73	6,85	45,00	1,84	7,57	7,16	1,60
	IIIC2	73-90	9,85	53,00	2,03	7,65	7,27	1,44
	IVC	<90	7,30	p.g.w.****	< 1	7,82	7,42	1,99
				Gleba płowa typowa				
5	Ap	0-26	6,40	78,50	< 1	5,66	4,69	13,47
	Ect	26-36	5,50	52,50	< 1	5,80	4,60	6,94
	E/B	36-57	1,25	51,50	< 1	6,32	4,94	4,78
	B1t	57-90	1,35	56,50	< 1	6,72	5,21	4,48
	B2t	90-120	0,70	59,50	< 1	7,05	5,85	3,40
	Cca	<120	0,73	55,00	12,32	7,99	7,32	0,73
				Gleba płowa typowa				
6	Ap	0-27	3,75	60,50	< 1	6,82	6,57	1,79
	Eetg	27-40	1,05	50,50	< 1	6,60	5,62	2,84
	B1tg	40-76	1,35	55,50	< 1	6,85	5,26	5,44
	B2t	76-105	1,00	49,50	< 1	6,52	5,02	4,48
	BC	105-135	0,45	49,50	< 1	7,30	6,53	2,23
	Cca	<135	0,39	56,00	6,38	8,00	7,40	0,56
				Gleba rdzawa właściwa				
7	Ap	0-29	8,50	11,50	n.o.	4,82	4,14	20,90
	A/B	29-37	4,85	p.g.w.	n.o.	5,29	4,47	11,99
	Bv	37-65	2,90	p.g.w.	n.o.	5,69	4,83	13,35
	BC	65-77	1,30	p.g.w.	n.o.	6,32	5,09	7,29
	C	<77	0,35	p.g.w.	n.o.	6,57	5,15	6,06
				Gleba bielicowa właściwa				
8	Ol	10-9	448,15	80,60	n.o.	4,72	4,28	104,25
	Of	9-3	485,15	726,40	n.o.	4,29	3,66	189,00
	Oh	3-0	216,85	91,00	n.o.	4,19	3,50	144,00
	AE	0-12	16,55	6,50	n.o.	4,39	3,92	48,79
	Bh	12-18	9,45	9,00	n.o.	4,66	4,31	25,16
	Bfe	18-36	6,65	17,50	n.o.	4,56	4,53	18,31
	B/C	36-84	1,60	p.g.w.	n.o.	4,83	4,57	12,28
	C1	84-125	0,30	p.g.w.	n.o.	4,84	4,69	7,51
	C2	<125	1,35	p.g.w.	n.o.	5,11	4,71	6,72

* – zawartość węgla organicznego; ** – zawartość całkowita siarki; *** – kwasowość hydrolityczna;
**** - zawartość poniżej granicy wykrywalności w stosowanej metodzie; n.o. – nie oznaczono.

Tabela nr 6. Całkowita kationowa pojemność wymienna (PWKc), kationowa pojemność wymienna (PWKs), suma kationów zasadowych (S) i zawartość kationów wymiennych w badanych glebach.

Profil nr	Poziom genetyczny	Głębokość [cm]	[mmol(+)·kg^{-1}]							
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}	H^{+}	S	PWKs	PWKc
Gleba płowa typowa										
1	Ap	0-22	43,15	6,60	3,40	1,12	5,18	54,27	59,45	68,17
	Bt	22-61	71,63	10,74	3,13	1,54	4,97	87,04	92,01	115,97
	Cca	61-95	76,33	4,14	2,04	1,31	0,82	83,83	84,65	100,65
	IICca	<95	59,37	4,34	1,85	1,10	0,83	66,66	67,49	81,52
Czarna ziemia glejowa										
2	Ap	0-35	111,71	6,15	2,03	1,20	7,49	121,09	128,58	138,33
	AC	35-48	106,21	11,43	2,44	1,38	4,17	121,46	125,63	150,93
	C1gg	48-95	96,36	10,74	2,54	1,67	2,08	111,31	113,39	132,12
	C2gg	95-140	79,32	11,51	2,73	1,91	2,31	95,47	97,78	107,00
	C3cagg	<140	82,71	7,09	2,21	3,00	1,39	95,01	96,40	106,83
Mada rzeczna właściwa										
3	Ap	0-20	282,90	9,19	2,21	4,36	2,28	298,67	300,95	317,22
	IIAC	20-45	214,49	7,79	2,19	3,44	1,79	227,92	229,71	252,10
	IICg	45-70	197,44	8,10	2,15	4,15	1,63	211,84	213,47	236,70
	IIIC1gg	70-100	168,49	6,51	1,89	3,33	1,93	180,21	182,14	198,59
	IIIC2gg	<100	161,87	6,83	2,21	3,33	1,63	174,25	175,88	196,94
Mada rzeczna właściwa										
4	Ap	0-15	73,73	4,67	1,30	3,00	3,23	82,71	85,94	93,34
	IIC	15-55	76,81	2,72	1,32	3,27	1,68	84,13	85,81	98,63
	IIIC1	55-73	129,94	3,60	1,61	2,48	1,60	137,62	139,22	153,07
	IIIC2	73-90	120,00	3,45	1,60	3,35	1,44	128,39	129,84	139,69
	IVC	<90	12,79	0,20	0,22	2,14	1,99	15,35	17,34	19,63
Gleba płowa typowa										
5	Ap	0-26	22,87	1,35	3,52	0,91	13,47	28,65	42,13	43,86
	Eet	26-36	18,24	1,31	3,35	0,91	6,94	23,81	30,75	39,07
	E/B	36-57	56,61	4,44	3,08	0,78	4,78	64,91	69,70	82,55
	B1t	57-90	84,45	7,28	2,73	0,90	4,48	95,35	99,83	112,13
	B2t	90-120	96,02	6,45	2,73	1,38	3,40	106,58	109,98	124,54
	Cca	<120	70,73	2,70	1,70	0,86	0,73	76,00	76,73	103,51
Gleba płowa typowa										
6	Ap	0-27	19,50	0,88	1,77	0,49	1,79	22,64	24,43	28,03
	Eetg	27-40	13,08	1,16	1,60	0,60	2,84	16,44	19,27	25,02
	B1tg	40-76	105,39	11,21	2,99	1,36	5,44	120,95	126,39	145,40
	B2t	76-105	73,81	9,41	2,61	1,17	4,48	87,00	91,48	106,98
	BC	105-135	60,54	6,86	2,29	1,20	2,23	70,89	73,12	93,18
	Cca	<135	64,44	3,47	1,77	0,98	0,56	70,66	71,22	84,58
Gleba rdzawa właściwa										
7	Ap	0-29	2,81	0,20	0,72	3,25	20,90	6,99	27,89	30,32
	A/B	29-37	1,94	0,07	0,63	2,77	11,99	5,41	17,40	18,61
	Bv	37-65	3,58	0,36	1,39	5,70	13,35	11,02	24,37	25,26
	BC	65-77	5,46	0,41	0,79	5,71	7,29	12,37	19,66	20,17
	C	<77	6,47	0,59	1,27	6,48	6,06	14,82	20,88	21,67
Gleba bielicowa właściwa										
8	Ol	10-9	249,09	64,54	71,11	23,11	104,25	407,85	512,10	852,49
	Of	9-3	268,63	31,17	22,34	15,08	189,00	337,21	526,21	816,89
	Oh	3-0	126,93	12,66	10,57	9,38	144,00	159,55	303,55	515,30
	AE	0-12	2,63	0,04	0,44	0,99	48,79	4,10	52,89	55,14
	Bh	12-18	0,01	0,01	0,07	0,79	25,16	0,89	26,05	27,35
	Bfe	18-36	0,04	0,01	0,04	0,57	18,31	0,66	18,97	19,82
	B/C	36-84	0,07	0,00	0,09	0,71	12,28	0,87	13,15	14,42
	C1	84-125	1,07	0,13	0,04	3,93	7,51	5,18	12,69	13,04
	C2	<125	0,23	0,04	0,10	5,09	6,72	5,46	12,18	14,01

Tabela nr 7. Zawartość procentowa kationów wymiennych, stopień wysycenia zasadami (V) oraz stosunki molarne między kationami kompleksu sorpcyjnego w badanych glebach.

Profil nr	Poziom genetyczny	Głębokość [cm]	[%]						$\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}$	$\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{K^{+} + Na^{+}}$
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}	H^{+}	V		
Gleba płowa typowa										
1	Ap	0-22	72,57	11,11	5,72	1,89	8,71	91,29	6,53	11,00
	Bt	22-61	77,85	11,67	3,40	1,67	5,40	94,60	6,67	17,64
	Cca	61-95	90,17	4,89	2,41	1,55	0,97	99,03	18,44	23,97
	IICca	<95	87,96	6,44	2,74	1,63	1,23	98,77	13,66	21,60
Czarna ziemia glejowa										
2	Ap	0-35	86,88	4,78	1,58	0,93	5,82	94,18	18,17	36,43
	AC	35-48	84,54	9,10	1,95	1,10	3,32	96,68	9,29	30,78
	C1gg	48-95	84,98	9,47	2,24	1,47	1,83	98,17	8,97	25,43
	C2gg	95-140	81,12	11,77	2,79	1,95	2,36	97,64	6,89	19,58
	C3cagg	<140	85,80	7,36	2,30	3,11	1,44	98,56	11,66	17,23
Mada rzeczna właściwa										
3	Ap	0-20	94,00	3,05	0,74	1,45	0,76	99,24	30,79	44,41
	IIAC	20-45	93,37	3,39	0,95	1,50	0,78	99,22	27,52	39,44
	IICg	45-70	92,49	3,80	1,01	1,94	0,76	99,24	24,37	32,65
	IIIC1gg	70-100	92,51	3,57	1,04	1,83	1,06	98,94	25,89	33,54
	IIIC2gg	<100	92,04	3,88	1,26	1,90	0,93	99,07	23,70	30,44
Mada rzeczna właściwa										
4	Ap	0-15	85,79	5,44	1,52	3,49	3,76	96,24	15,78	18,21
	IIC	15-55	89,51	3,17	1,54	3,81	1,96	98,04	28,21	17,30
	IIIC1	55-73	93,33	2,58	1,16	1,78	1,15	98,85	36,12	32,65
	IIIC2	73-90	92,42	2,66	1,23	2,58	1,11	98,89	34,75	24,98
	IVC	<90	73,75	1,17	1,24	12,37	11,47	88,53	63,09	5,50
Gleba płowa typowa										
5	Ap	0-26	54,29	3,21	8,35	2,17	31,98	68,02	16,89	5,47
	Eet	26-36	59,30	4,26	10,90	2,97	22,57	77,43	13,92	4,58
	E/B	36-57	81,23	6,37	4,41	1,12	6,87	93,13	12,75	15,82
	B1t	57-90	84,60	7,29	2,73	0,90	4,48	95,52	11,61	25,33
	B2t	90-120	87,31	5,86	2,49	1,25	3,09	96,91	14,89	24,92
	Cca	<120	92,18	3,52	2,22	1,13	0,95	99,05	26,19	28,61
Gleba płowa typowa										
6	Ap	0-27	79,82	3,60	7,25	2,01	7,33	92,67	22,18	9,01
	Eetg	27-40	67,85	6,04	8,30	3,10	14,72	85,28	11,24	6,48
	B1tg	40-76	83,38	8,87	2,36	1,08	4,30	95,70	9,40	26,82
	B2t	76-105	80,68	10,29	2,86	1,28	4,90	95,10	7,84	22,01
	BC	105-135	82,79	9,38	3,14	1,64	3,05	96,95	8,83	19,29
	Cca	<135	90,48	4,87	2,49	1,38	0,79	99,21	18,59	24,68
Gleba rdzawa właściwa										
7	Ap	0-29	10,07	0,73	2,60	11,65	74,95	25,05	13,84	0,76
	A/B	29-37	11,17	0,41	3,61	15,91	68,90	31,10	27,57	0,59
	Bv	37-65	14,67	1,47	5,69	23,39	54,77	45,23	10,00	0,56
	BC	65-77	27,80	2,09	3,99	29,06	37,06	62,94	13,30	0,90
	C	<77	30,99	2,83	6,10	31,05	29,03	70,97	10,94	0,91
Gleba bielicowa właściwa										
8	Ol	10-9	48,64	12,60	13,89	4,51	20,36	79,64	3,86	3,33
	Of	9-3	51,05	5,92	4,24	2,87	35,92	64,08	8,62	8,01
	Oh	3-0	41,82	4,17	3,48	3,09	47,44	52,56	10,03	7,00
	AE	0-12	4,97	0,08	0,82	1,88	92,25	7,75	65,79	1,87
	Bh	12-18	0,03	0,05	0,28	3,04	96,60	3,40	0,68	0,02
	Bfe	18-36	0,23	0,04	0,22	3,01	96,50	3,50	6,38	0,08
	B/C	36-84	0,54	0,00	0,66	5,42	93,39	6,61	0,00	0,09
	C1	84-125	8,47	1,04	0,28	31,01	59,20	40,80	8,14	0,30
	C2	<125	1,88	0,30	0,85	41,81	55,16	44,84	6,22	0,05

Tabela nr 8. Zawartość całkowita żelaza (Fe_c), żelaza wolnego (Fe_d), amorficznego (Fe_o) i krystalicznego (Fe_k=Fe_d-Fe_o) oraz wskaźnik krystaliczności (Fe_o/Fe_d) w badanych glebach.

Profil nr	Poziom genetyczny	Głębokość [cm]	[g·kg^{-1}]				Fe_o/Fe_d
			Fe_c	Fe_d	Fe_o	Fe_k	
Gleba płowa typowa							
1	Ap	0-22	12,93	4,27	1,44	2,83	0,34
	Bt	22-61	24,55	8,01	1,69	6,32	0,21
	Cca	61-95	17,53	4,53	0,67	3,86	0,15
	IICca	<95	20,02	5,99	0,57	5,42	0,09
Czarna ziemia glejowa							
2	Ap	0-35	7,17	1,83	0,67	1,16	0,37
	AC	35-48	15,63	2,32	0,26	2,06	0,11
	C1gg	48-95	23,17	10,54	0,52	10,02	0,05
	C2gg	95-140	18,76	5,29	0,40	4,89	0,08
	C3cagg	<140	18,33	5,28	0,55	4,73	0,10
Mada rzeczna właściwa							
3	Ap	0-20	39,59	18,90	8,05	10,85	0,43
	IIAC	20-45	33,65	15,09	6,36	8,73	0,42
	IICg	45-70	30,22	13,48	5,86	7,63	0,43
	IIIC1gg	70-100	24,03	10,63	4,72	5,91	0,44
	IIIC2gg	<100	24,48	10,13	3,42	6,71	0,34
Mada rzeczna właściwa							
4	Ap	0-15	9,65	3,70	1,97	1,73	0,53
	IIC	15-55	12,47	4,42	2,46	1,96	0,56
	IIIC1	55-73	18,07	6,96	3,78	3,18	0,54
	IIIC2	73-90	16,72	6,07	3,43	2,65	0,56
	IVC	<90	2,34	0,93	0,43	0,50	0,46
Gleba płowa typowa							
5	Ap	0-26	7,91	2,11	0,81	1,30	0,38
	Eet	26-36	8,58	1,78	0,53	1,25	0,30
	E/B	36-57	18,19	4,45	0,99	3,47	0,22
	B1t	57-90	25,43	6,91	1,29	5,62	0,19
	B2t	90-120	22,78	6,21	1,03	5,17	0,17
	Cca	<120	18,07	4,18	0,53	3,65	0,13
Gleba płowa typowa							
6	Ap	0-27	7,17	2,08	0,89	1,19	0,43
	Eetg	27-40	7,66	1,65	0,76	0,89	0,46
	B1tg	40-76	29,03	7,60	2,60	4,99	0,34
	B2t	76-105	21,88	6,11	1,43	4,68	0,23
	BC	105-135	19,20	5,33	1,16	4,17	0,22
	Cca	<135	16,45	4,58	0,41	4,17	0,09
Gleba rdzawa właściwa							
7	Ap	0-29	5,90	2,29	1,05	1,23	0,46
	A/B	29-37	5,21	2,18	1,57	0,62	0,72
	Bv	37-65	5,15	2,31	1,41	0,90	0,61
	BC	65-77	5,12	1,44	0,56	0,87	0,39
	C	<77	3,94	1,08	0,44	0,64	0,40
Gleba bielicowa właściwa							
8	Ol	10-9	1,94	0,98	0,44	0,54	0,45
	Of	9-3	5,17	2,66	1,40	1,26	0,53
	Oh	3-0	5,58	3,50	1,77	1,73	0,51
	AE	0-12	2,82	1,36	0,89	0,48	0,65
	Bh	12-18	2,82	1,51	1,19	0,32	0,79
	Bfe	18-36	3,10	1,69	1,40	0,29	0,83
	B/C	36-84	2,59	0,78	0,39	0,39	0,50
	C1	84-125	2,99	0,78	0,43	0,35	0,55
	C2	<125	2,77	0,42	0,04	0,38	0,09

Tabela nr 9. Zawartość całkowita siarki (S_c), zawartość całkowita rtęci (Hg_c), rtęci rozpuszczalnej w wodzie (Hg_{H_2O}), rtęci ekstrahowanej DTPA (Hg_{DTPA}) i rtęci ekstrahowanej NaOH (Hg_{NaOH}) oraz wskaźnik akumulacji rtęci.

Profil nr	Poziom genetyczny	Głębokość [cm]	[mmol·kg^{-1}]	[μmol·kg^{-1}]	[μg·kg^{-1}]				[%]			Wskaźnik akumulacji*
			S_c	**Hg_c**	**Hg_c**	**Hg_{H_2O}**	**Hg_{DTPA}**	**Hg_{NaOH}**	**Hg_{H_2O}**	**Hg_{DTPA}**	**Hg_{NaOH}**	
Gleba płowa typowa												
1	Ap	0-22	1,59	0,24	48,62	0,23	0,27	35,83	0,47	0,56	73,70	2,52
	Bt	22-61	0,48	0,18	36,26	0,06	0,13	16,68	0,17	0,36	46,01	1,88
	Cca	61-95	0,22	0,10	19,07	0,02	0,15	8,99	0,10	0,78	47,13	-
	IICca	<95	0,39	0,10	19,50	0,05	0,12	7,86	0,26	0,64	40,31	-
Czarna ziemia glejowa												
2	Ap	0-35	3,23	0,18	36,66	0,20	0,39	23,46	0,54	1,07	63,99	1,86
	AC	35-48	0,62	0,11	21,66	0,09	0,28	8,83	0,41	1,29	40,77	1,10
	C1gg	48-95	0,27	0,12	23,26	0,00	0,31	9,46	0,00	1,32	40,65	-
	C2gg	95-140	0,30	0,09	17,60	0,01	0,44	6,43	0,06	2,52	36,51	-
	C3cagg	<140	0,98	0,09	18,13	0,02	0,32	3,82	0,11	1,74	21,07	-
Mada rzeczna właściwa												
3	Ap	0-20	6,97	7,17	1438,00	0,18	0,20	33,70	0,01	0,01	2,34	4,71
	IIAC	20-45	4,32	1,40	280,50	0,05	0,21	113,82	0,02	0,07	40,58	0,92
	IICg	45-70	3,09	1,92	384,70	0,08	0,19	159,37	0,02	0,05	41,43	-
	IIIC1gg	70-100	2,53	1,46	292,00	0,04	0,24	142,49	0,01	0,08	48,80	-
	IIIC2gg	<100	2,45	1,19	238,40	0,04	0,24	96,70	0,02	0,10	40,56	-
Mada rzeczna właściwa												
4	Ap	0-15	2,15	0,71	142,90	0,42	0,49	76,00	0,29	0,35	53,18	2,33
	IIC	15-55	0,80	0,40	80,60	0,08	0,12	43,97	0,10	0,15	54,56	-
	IIIC1	55-73	1,40	0,44	88,93	0,04	0,12	48,36	0,04	0,14	54,38	-
	IIIC2	73-90	1,65	0,36	71,90	0,03	0,14	35,23	0,04	0,19	49,00	-
	IVC	<90	0,00	0,02	3,73	0,04	0,38	1,18	1,07	10,19	31,59	-

* - obliczony ze stosunku zawartości całkowitej w danym poziomie do zawartości całkowitej w skale macierzystej (przy więcej jak jednym poziomie skały macierzystej obliczone ze średniej arytmetycznej wszystkich podpoziomów C)

Tabela nr 9. Zawartość całkowita siarki (S_c), zawartość całkowita rtęci (Hg_c), rtęci rozpuszczalnej w wodzie (Hg_{H_2O}), rtęci ekstrahowanej DTPA (Hg_{DTPA}) i rtęci ekstrahowanej NaOH (Hg_{NaOH}) oraz wskaźnik akumulacji rtęci c.d.

Profil nr	Poziom genetyczny	Głębokość [cm]	[mmol·kg^{-1}]	[μmol·kg^{-1}]	[μg·kg^{-1}]				[%]			Wskaźnik akumulacji*
			S_c	Hg_c	Hg_c	Hg_{H_2O}	Hg_{DTPA}	Hg_{NaOH}	Hg_{H_2O}	Hg_{DTPA}	Hg_{NaOH}	
Gleba płowa typowa												
5	Ap	0-26	2,45	0,13	26,93	0,13	0,61	15,62	0,48	2,26	57,99	1,52
	Eet	26-36	1,64	0,08	16,01	0,08	0,28	6,51	0,50	1,76	40,68	0,91
	E/B	36-57	1,61	0,11	21,60	0,04	0,21	9,06	0,18	0,97	41,96	1,22
	B1t	57-90	1,76	0,11	22,15	0,04	0,10	7,32	0,18	0,47	33,04	1,25
	B2t	90-120	1,86	0,16	33,04	0,01	0,09	8,77	0,03	0,26	26,54	1,87
	Cca	<120	1,72	0,09	17,67	0,01	0,11	4,64	0,06	0,62	26,26	-
Gleba płowa typowa												
6	Ap	0-27	1,89	0,13	26,61	0,09	0,30	14,01	0,34	1,13	52,66	1,56
	Eetg	27-40	1,57	0,07	14,19	0,10	0,34	4,90	0,70	2,36	34,53	0,83
	B1tg	40-76	1,73	0,18	36,85	0,08	0,08	10,79	0,22	0,22	29,28	2,16
	B2t	76-105	1,54	0,15	29,38	0,09	0,09	6,68	0,31	0,31	22,74	1,72
	BC	105-135	1,54	0,16	31,30	0,02	0,09	7,73	0,06	0,29	24,71	1,83
	Cca	<135	1,75	0,09	17,08	0,02	0,16	4,02	0,12	0,94	23,52	-
Gleba rdzawa właściwa												
7	Ap	0-29	0,36	0,12	24,64	0,09	2,20	14,36	0,37	8,92	58,26	3,53
	A/B	29-37	0,00	0,11	22,20	0,11	0,53	13,03	0,50	2,40	58,71	3,18
	Bv	37-65	0,00	0,11	21,71	0,05	0,36	11,55	0,23	1,64	53,19	3,11
	BC	65-77	0,00	0,04	8,95	0,09	0,29	2,75	1,00	3,21	30,68	1,28
	C	<77	0,00	0,03	6,98	0,10	0,28	0,78	1,43	3,96	11,22	-
Gleba bielicowa właściwa												
8	Ol	10-9	2,51	0,63	126,50	0,59	5,45	58,40	0,46	4,31	46,17	20,34
	Of	9-3	22,65	1,33	266,70	0,38	1,21	85,86	0,14	0,46	32,19	42,88
	Oh	3-0	2,84	1,61	322,00	0,82	6,83	76,06	0,25	2,12	23,62	51,77
	AE	0-12	0,20	0,11	21,12	0,09	1,46	9,93	0,43	6,93	47,00	3,40
	Bh	12-18	0,28	0,10	19,56	0,01	0,99	8,82	0,05	5,08	45,11	3,15
	Bfe	18-36	0,55	0,12	23,11	0,02	0,73	12,57	0,09	3,14	54,38	3,72
	B/C	36-84	0,00	0,04	7,40	0,00	0,98	1,81	0,00	13,26	24,52	1,19
	C1	84-125	0,00	0,03	6,88	0,00	0,74	1,40	0,00	10,79	20,39	-
	C2	<125	0,00	0,03	5,56	0,01	0,61	0,85	0,18	10,98	15,34	-

Tabela nr 10. Zawartości całkowite metali w badanych glebach.

Profil nr	Poziom genetyczny	Głębokość [cm]	Zawartości całkowite [mg·kg^{-1}]										
			Mn	Zn	Cu	Ca	Mg	Na	K	Cd	Ni	Pb	Cr
Gleba płowa typowa													
1	Ap	0-22	289,07	25,99	6,02	1619,13	2658,77	5892,62	17412,92	p.g.w.*	8,64	15,38	p.g.w.
	Bt	22-61	273,19	31,17	10,89	2028,47	4960,15	3868,11	20051,93	p.g.w.	16,71	12,63	p.g.w.
	Cca	61-95	264,59	26,51	8,47	41887,28	7134,54	5251,96	18420,63	p.g.w.	14,61	10,98	p.g.w.
	IICca	<95	322,03	30,53	10,42	61689,93	10736,54	3888,33	20528,41	p.g.w.	16,87	11,84	p.g.w.
Czarna ziemia glejowa													
2	Ap	0-35	159,84	18,12	7,07	2743,91	1649,71	4216,60	12525,70	p.g.w.	6,41	13,34	p.g.w.
	AC	35-48	90,79	23,51	5,37	2483,95	3964,26	3628,93	16974,83	p.g.w.	15,88	13,36	p.g.w.
	C1gg	48-95	118,31	24,66	8,41	2064,08	4255,36	4004,29	18342,01	p.g.w.	18,87	12,83	p.g.w.
	C2gg	95-140	253,68	30,08	8,31	2472,23	4562,27	6919,14	19316,40	p.g.w.	19,02	11,97	p.g.w.
	C3cagg	<140	334,10	30,45	8,69	12834,91	7108,05	6504,63	15933,89	p.g.w.	17,93	10,98	p.g.w.
Mada rzeczna właściwa													
3	Ap	0-20	1400,48	532,09	47,26	16841,63	876,74	5912,15	17132,58	5,32	45,11	74,15	124,95
	IIAC	20-45	1182,88	187,60	24,80	12939,28	824,07	6338,49	17907,44	1,95	40,41	30,86	86,98
	IICg	45-70	789,98	182,48	24,74	9001,99	778,75	6258,12	18065,91	p.g.w.	38,12	31,37	90,75
	IIIC1gg	70-100	738,77	116,84	18,65	10801,72	669,29	8737,67	17035,39	p.g.w.	32,16	24,93	76,31
	IIIC2gg	<100	497,66	102,93	16,94	8747,54	674,94	9872,35	18046,08	p.g.w.	32,64	16,32	71,47
Mada rzeczna właściwa													
4	Ap	0-15	142,18	86,67	10,10	1905,77	1395,87	6566,03	10343,39	p.g.w.	9,58	11,34	51,42
	IIC	15-55	332,12	44,52	9,59	2281,15	2178,04	6811,38	12269,88	p.g.w.	12,95	6,14	59,55
	IIIC1	55-73	530,36	46,92	12,84	5795,98	4876,56	6862,31	14959,72	p.g.w.	19,45	8,45	66,52
	IIIC2	73-90	474,36	35,08	11,87	5031,08	4627,29	8171,14	14767,19	p.g.w.	19,44	6,73	60,26
	IVC	<90	39,52	2,81	2,40	561,83	337,90	2711,13	5704,47	p.g.w.	3,06	p.g.w.	p.g.w.

Tabela nr 10. Zawartości całkowite metali w badanych glebach c.d.

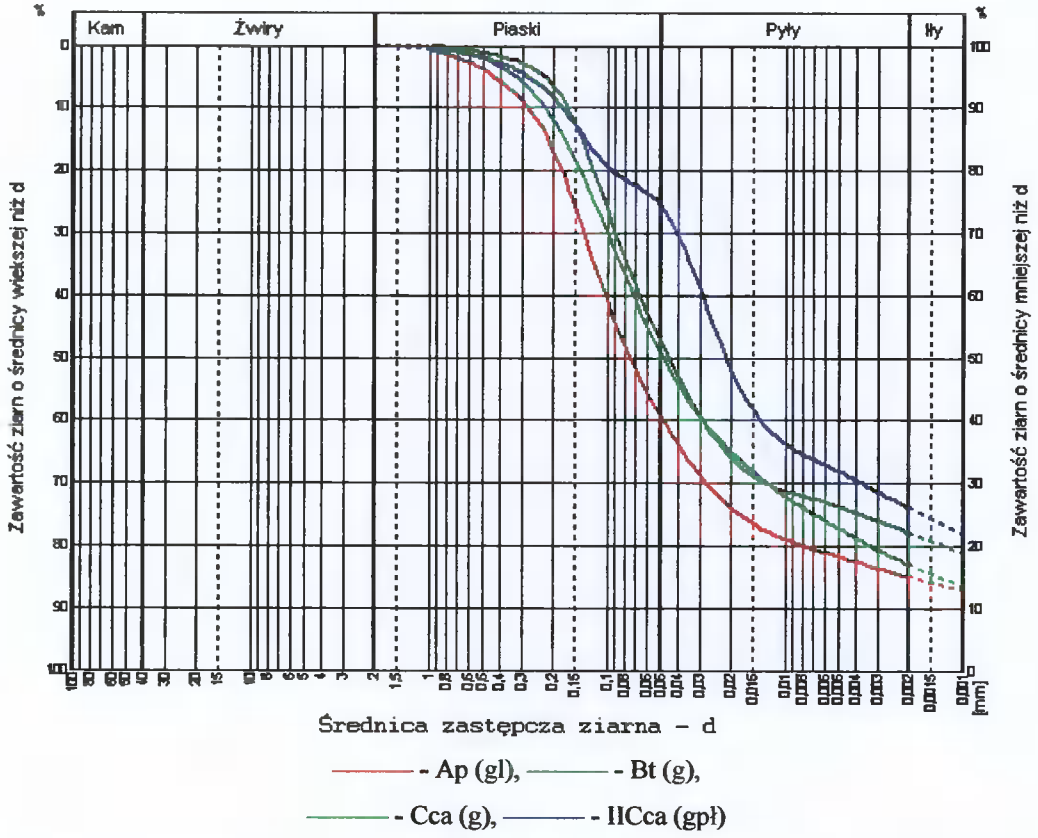
Profil nr	Poziom genetyczny	Głębokość [cm]	Zawartości całkowite [mg·kg^{-1}]										
			Mn	Zn	Cu	Ca	Mg	Na	K	Cd	Ni	Pb	Cr
Gleba płowa typowa													
5	Ap	0-26	267,30	26,88	5,60	1034,70	1023,08	6176,47	13961,89	p.g.w.	6,42	5,49	p.g.w.
	Eet	26-36	160,98	15,08	4,49	979,74	1217,75	5569,49	15607,30	p.g.w.	7,31	2,50	p.g.w.
	E/B	36-57	133,65	22,91	8,32	1531,92	2900,12	5637,46	18165,87	p.g.w.	14,84	3,10	p.g.w.
	B1t	57-90	339,61	31,41	13,25	2071,53	4822,05	4027,34	19369,39	p.g.w.	19,22	4,59	p.g.w.
	B2t	90-120	349,04	30,45	13,00	2942,61	4592,34	4523,29	19094,47	p.g.w.	22,87	4,20	p.g.w.
	Cca	<120	271,12	25,37	9,83	37400,60	5326,16	6146,35	17444,95	p.g.w.	16,39	2,50	p.g.w.
Gleba płowa typowa													
6	Ap	0-27	215,00	13,23	4,66	1296,59	976,39	7081,52	13609,92	p.g.w.	4,14	3,78	p.g.w.
	Eetg	27-40	145,34	9,59	4,19	1252,72	1104,42	7517,34	14387,44	p.g.w.	5,95	0,27	p.g.w.
	B1tg	40-76	215,05	32,86	13,16	2254,21	6002,23	8172,17	19488,87	p.g.w.	19,56	5,83	p.g.w.
	B2t	76-105	159,44	24,44	10,37	1987,61	4038,37	5586,92	16270,97	p.g.w.	14,47	3,01	p.g.w.
	BC	105-135	240,54	23,15	9,18	2515,63	3664,23	6535,02	16071,07	p.g.w.	19,59	2,50	p.g.w.
	Cca	<135	191,46	20,96	8,03	19186,37	4506,52	5840,34	15144,56	p.g.w.	14,21	0,88	p.g.w.
Gleba rdzawa właściwa													
7	Ap	0-29	229,08	17,05	2,72	509,14	679,19	4689,67	10847,01	p.g.w.	8,77	7,05	p.g.w.
	A/B	29-37	186,03	12,28	1,27	471,52	538,60	5136,50	9247,34	p.g.w.	8,97	1,47	p.g.w.
	Bv	37-65	63,04	12,22	1,06	384,95	497,15	2860,61	9140,46	p.g.w.	10,74	0,33	p.g.w.
	BC	65-77	60,31	5,61	0,41	514,13	558,20	4581,39	9645,94	p.g.w.	9,68	p.g.w.	p.g.w.
	C	<77	102,58	5,49	1,05	516,87	497,16	4594,18	9038,21	p.g.w.	10,67	p.g.w.	p.g.w.
Gleba bielicowa właściwa													
8	Ol	10-9	179,33	34,74	25,38	2031,70	599,60	1034,09	3572,84	p.g.w.	p.g.w.	14,68	p.g.w.
	Of	9-3	106,11	48,27	39,93	448,72	652,52	9456,86	2416,98	p.g.w.	p.g.w.	56,81	p.g.w.
	Oh	3-0	36,83	30,52	20,18	305,69	432,80	5260,12	6106,18	p.g.w.	p.g.w.	53,72	p.g.w.
	AE	0-12	31,49	5,94	2,79	311,07	220,32	4120,84	7524,45	p.g.w.	p.g.w.	9,53	p.g.w.
	Bh	12-18	26,56	3,93	2,55	298,38	197,33	3520,29	7325,36	p.g.w.	p.g.w.	4,84	p.g.w.
	Bfe	18-36	25,64	4,08	2,36	275,77	206,23	2918,71	7422,17	p.g.w.	p.g.w.	3,64	p.g.w.
	B/C	36-84	25,17	4,17	2,14	402,24	316,49	5923,36	8253,60	p.g.w.	p.g.w.	3,63	p.g.w.
	C1	84-125	30,50	3,52	2,68	493,94	388,87	3919,58	8837,62	p.g.w.	p.g.w.	3,41	p.g.w.
	C2	<125	38,51	3,12	2,26	555,13	403,28	5431,89	9031,66	p.g.w.	p.g.w.	3,82	p.g.w.

* - zawartość poniżej granicy wykrywalności metodą ASA w płomieniu acetylen-powietrze (Cd < 0,1 mg·kg^{-1}, Ni < 0,2 mg·kg^{-1}, Pb < 0,5 mg·kg^{-1}, Cr < 0,15 mg·kg^{-1}) [Crock i Severson 1987, Philips Scientific 1989]

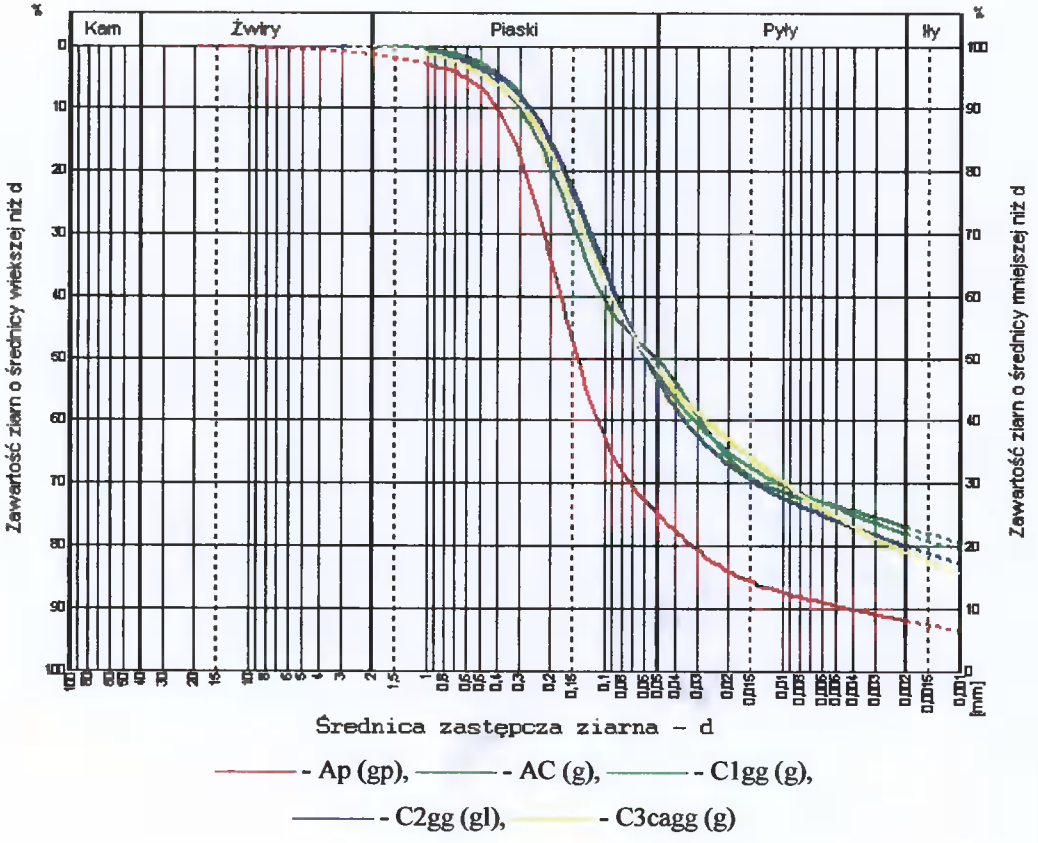
Tabela nr 11. Macierz korelacji wybranych parametrów glebowych (istotne statystycznie współczynniki korelacji prostych przy $p < 0,05$).

	< 0,002 mm	$C_{org.}$	S_c	$CaCO_3$	pH H_2O	pH KCl	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	H^+	V	PWKs	PWKc	Fe_c	Fe_d	Fe_o	Fe_k	Mn_c	Zn_c	Cu_c	Ca_c	Mg_c	Na_c	K_c	Ni_c	Pb_c	Hg_c	Hg_{H2O}	Hg_{DTPA}
$C_{org.}$																														
S_c	0,43	0,65																												
$CaCO_3$	0,48																													
pH H_2O	0,52			0,62																										
pH KCl	0,40			0,68																										
Ca^{2+}	0,85	0,42	0,46																											
Mg^{2+}	0,88	0,56	0,46				0,86																							
K^+	0,63	0,81	0,53			-0,47	0,50	0,76																						
Na^+		0,77	0,42						0,53																					
H^+	-0,46	0,76	0,47	-0,52		-0,87			0,69	0,65																				
V	0,58				0,77	0,64	0,83	0,70	0,50		-0,76																			
PWKs	0,89	0,64	0,57				0,93	0,90	0,66	0,43		0,62																		
PWKc	0,90	0,68	0,58				0,92	0,91	0,71	0,44		0,65	0,99																	
Fe_c	0,93			0,49	0,62	0,50	0,55			-0,44	-0,61	0,59																		
Fe_d	0,88			0,51	0,51	0,46	0,62	0,41			-0,45	0,47	0,54	0,49	0,92															
Fe_o		0,65											0,42		0,46	0,67														
Fe_k	0,92			0,52	0,58	0,84	0,64	0,64			-0,51	0,58	0,51	0,46	0,95	0,95	0,43													
Mn_c	0,65	0,45		0,58	0,49	0,52	0,48				-0,47		0,40		0,70	0,73	0,63	0,66												
Zn_c	0,74	0,59	0,41	0,48			0,74	0,56					0,76	0,71	0,65	0,80	0,74	0,69	0,77											
Cu_c	0,83		0,59				0,93	0,81	0,55			0,65	0,92	0,91	0,52	0,66	0,53	0,62	0,56	0,83									
Ca_c	0,69			0,90	0,76	0,77	0,55				-0,66	0,59			0,67	0,61		0,68	0,68	0,54	0,49								
Mg_c	0,59	-0,46			0,50					-0,57	-0,51	0,51			0,63	0,42		0,57				0,57							
Na_c															0,48	0,45	0,48													
K_c	0,81	-0,77	-0,48		0,66	0,50			-0,50	-0,75	-0,78	0,55			0,82	0,62		0,71	0,54			0,56	0,63							
Ni_c	0,83	-0,70		0,46	0,74	0,61			-0,60	-0,45	-0,80				0,82	0,71		0,72	0,66	0,42		0,58	0,43		0,85					
Pb_c	0,71	0,59	0,52												0,40						0,81									
Hg_c	0,55	0,75	0,56				0,67	0,54		0,47			0,78	0,75		0,57	0,79	0,40	0,54	0,89	0,79						0,82			
Hg_{H2O}		0,51										-0,77																		
Hg_{DTPA}	-0,49				-0,72	-0,58			0,65	0,64	0,81				-0,59			-0,43				-0,41	-0,48	-0,40	-0,68	-0,77				
Hg_{NaOH}	0,40	0,77	0,46				0,57	0,47		0,43			0,68	0,66		0,44	0,74		0,46	0,76	0,66						0,76	0,90		

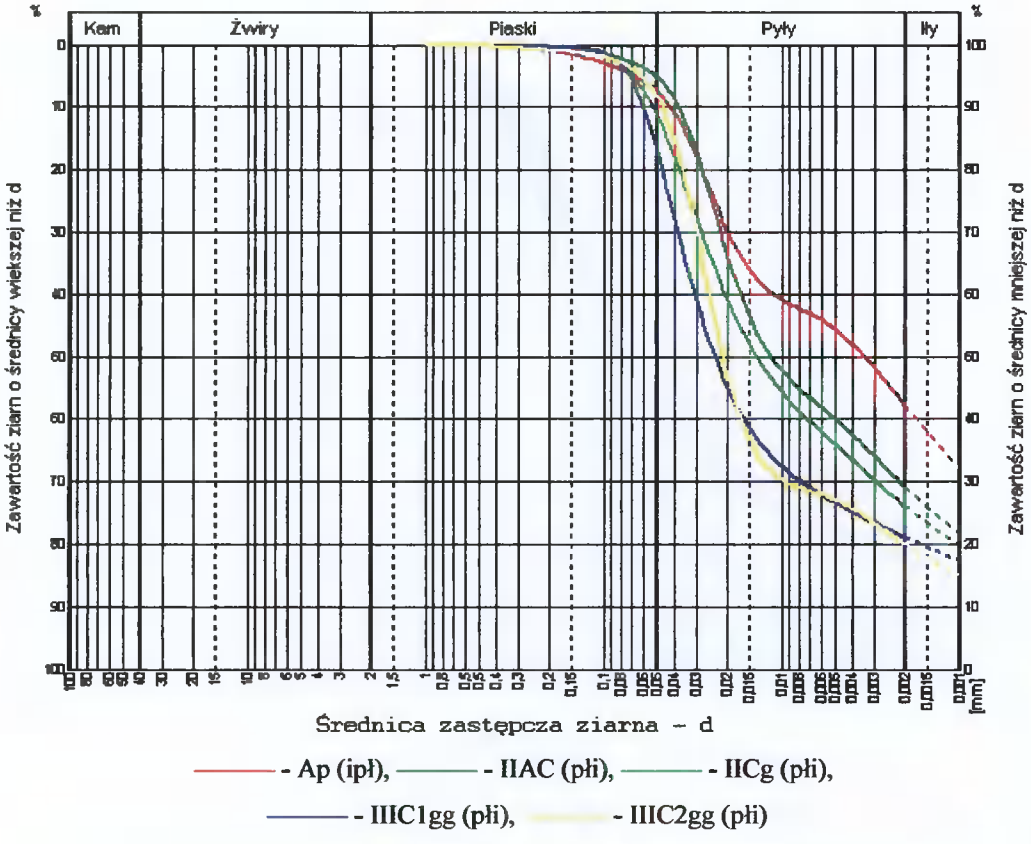
Rys. 4. Krzywe kumulacyjne uziarnienia profilu nr 1 (gleba płowa typowa).



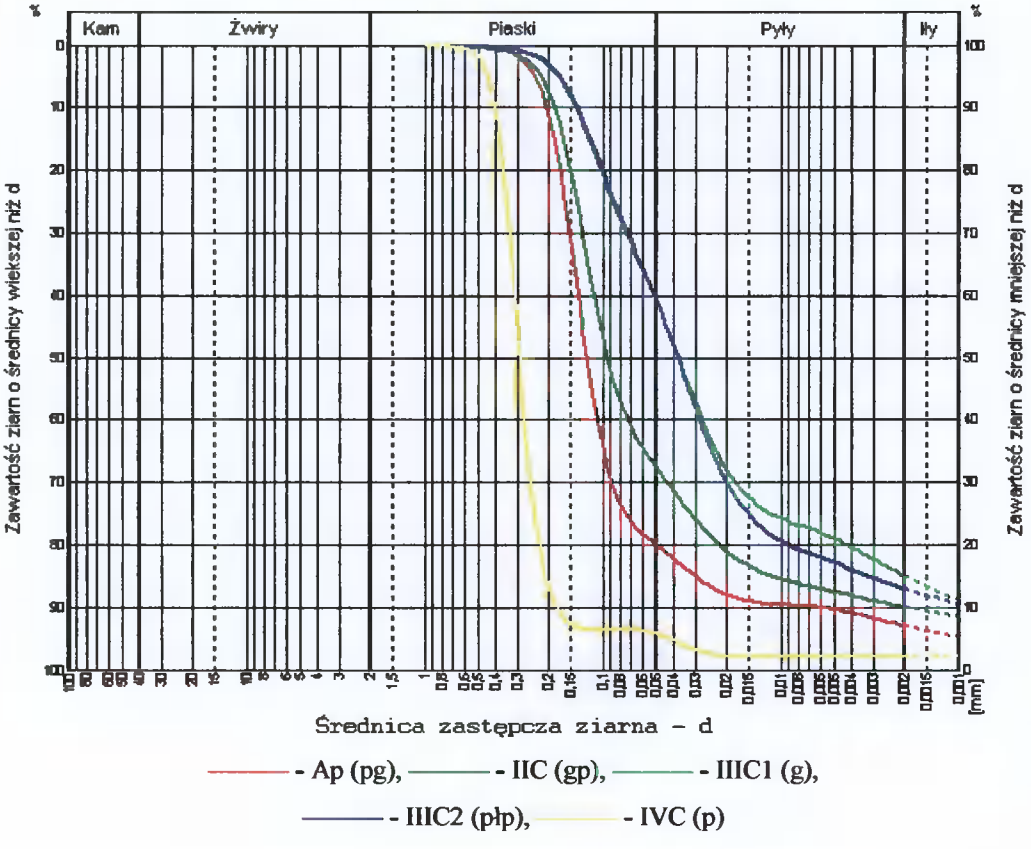
Rys. 5. Krzywe kumulacyjne uziarnienia profilu nr 2 (czarna ziemia zbrunatniała).



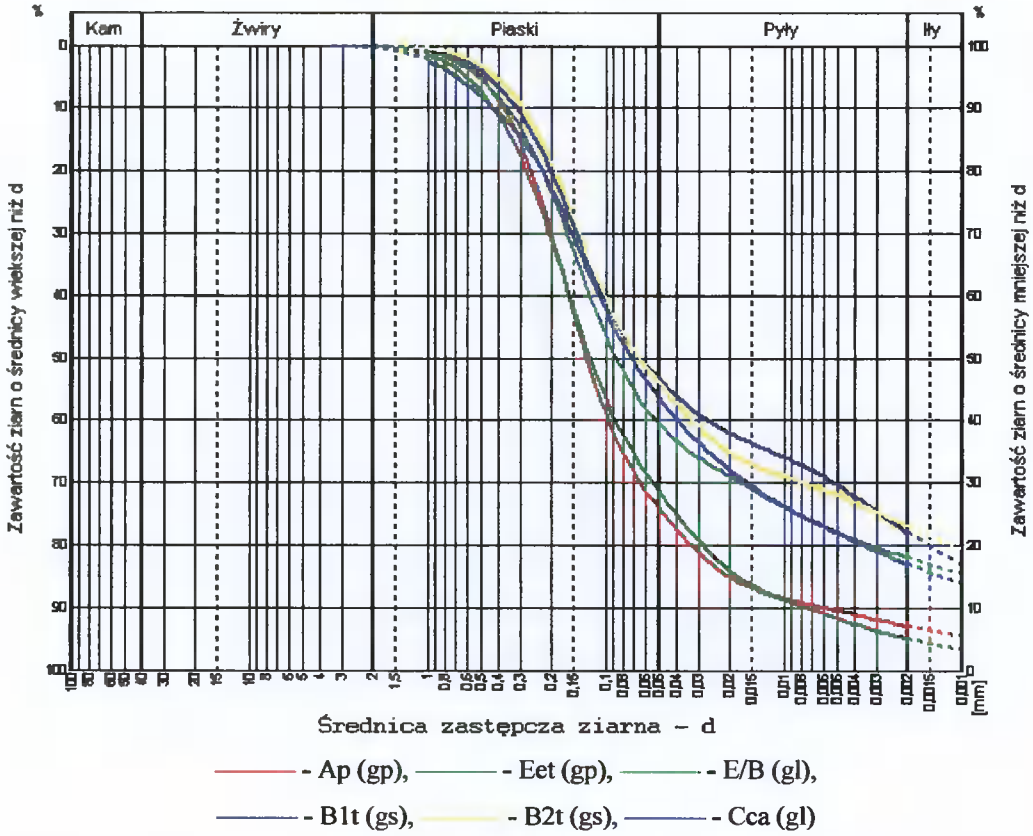
Rys. 6. Krzywe kumulacyjne uziarnienia profilu nr 3 (mada rzeczna właściwa).



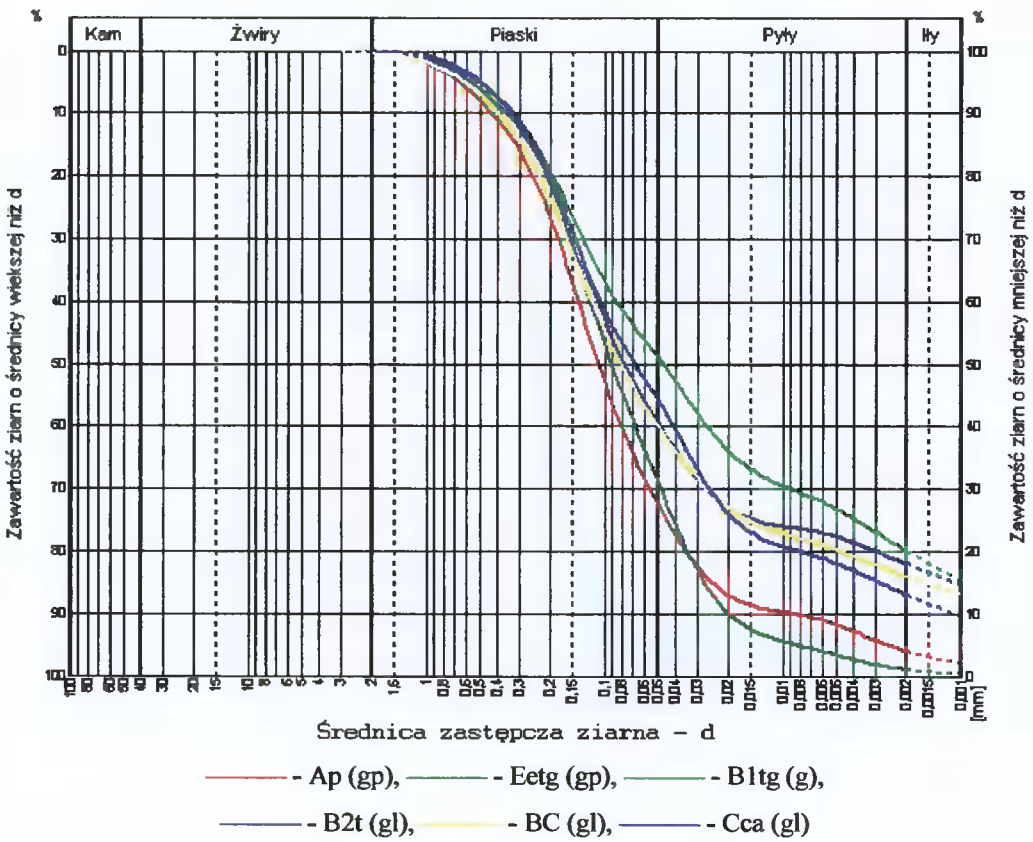
Rys. 7. Krzywe kumulacyjne uziarnienia profilu nr 4 (mada rzeczna właściwa).



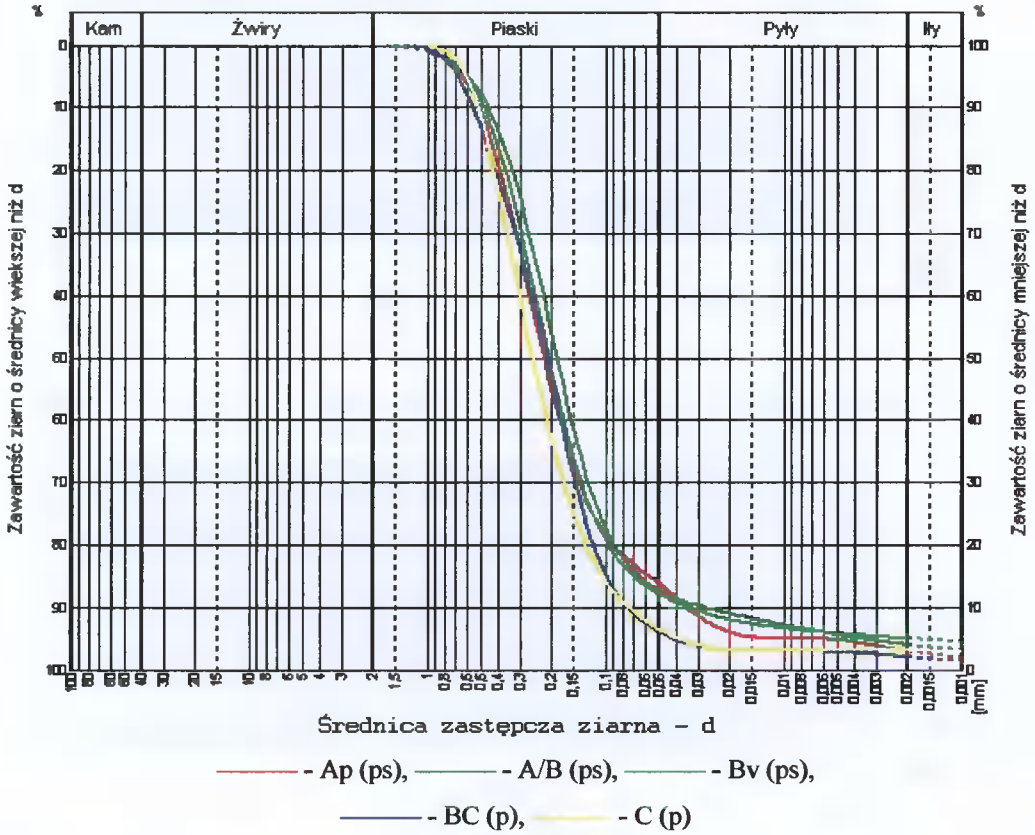
Rys. 8. Krzywe kumulacyjne uziarnienia profilu nr 5 (gleba płowa typowa).



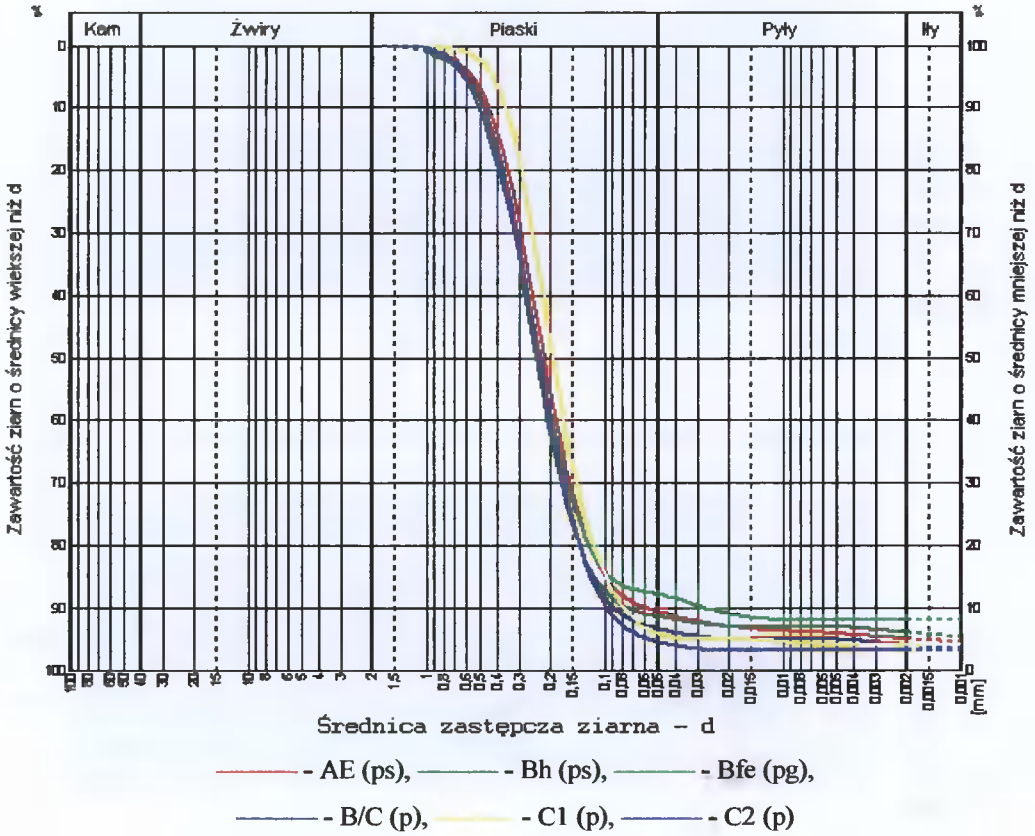
Rys. 9. Krzywe kumulacyjne uziarnienia profilu nr 6 (gleba płowa typowa).



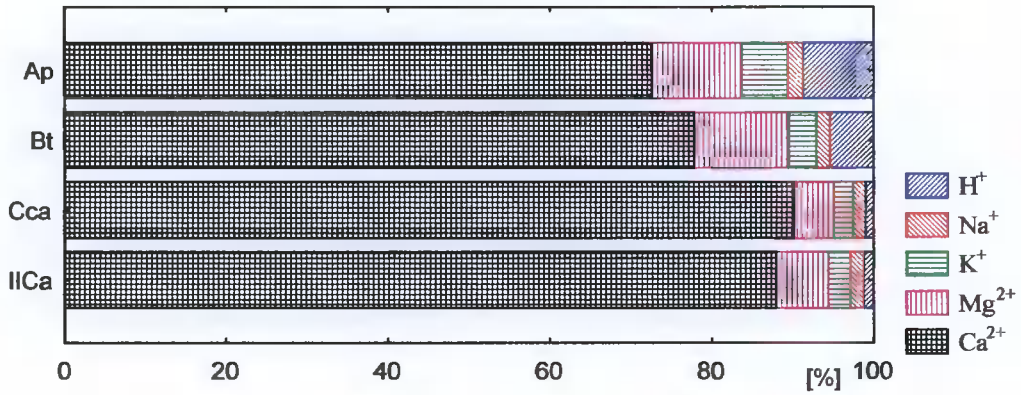
Rys. 10. Krzywe kumulacyjne uziarnienia profilu nr 7 (gleba rdzawa właściwa).



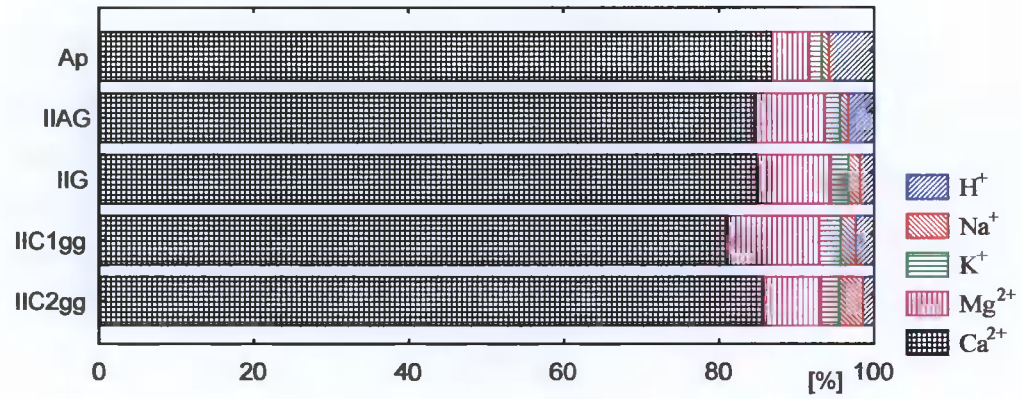
Rys. 11. Krzywe kumulacyjne uziarnienia profilu nr 8 (gleba bielicowa właściwa).



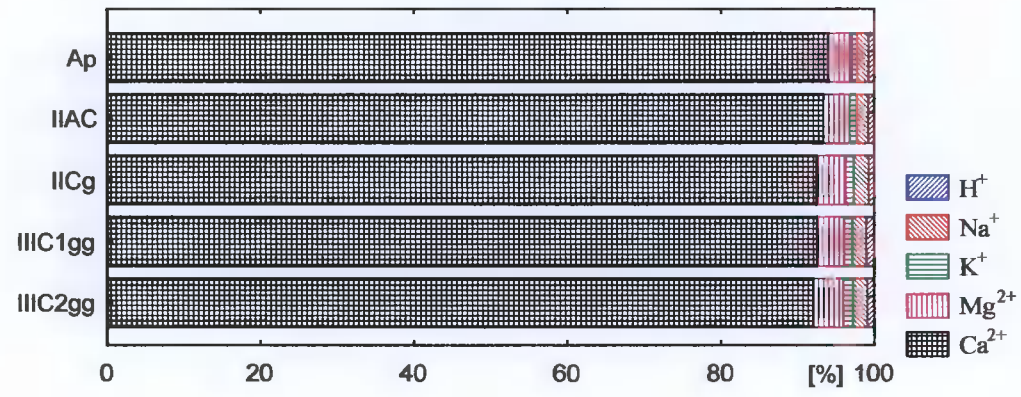
Rys.12. Udział procentowy kationów wymiennych w profilu nr 1.



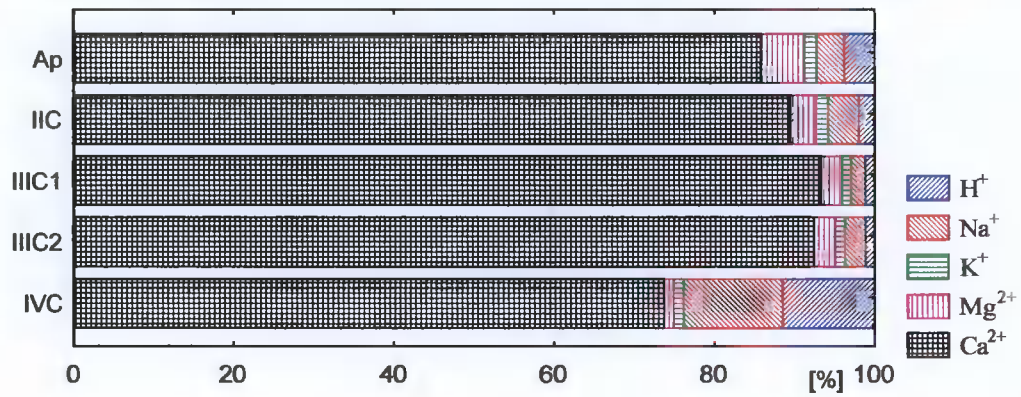
Rys. 13. Udział procentowy kationów wymiennych w profilu nr 2.



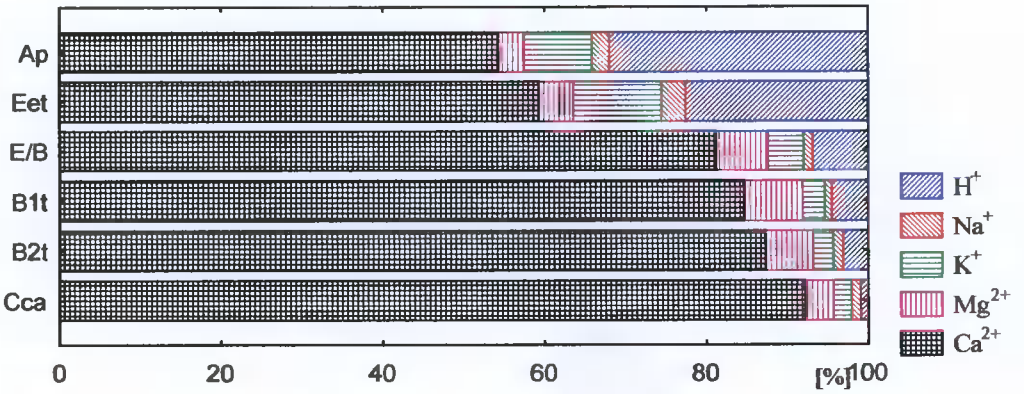
Rys. 14. Udział procentowy kationów wymiennych w profilu nr 3.



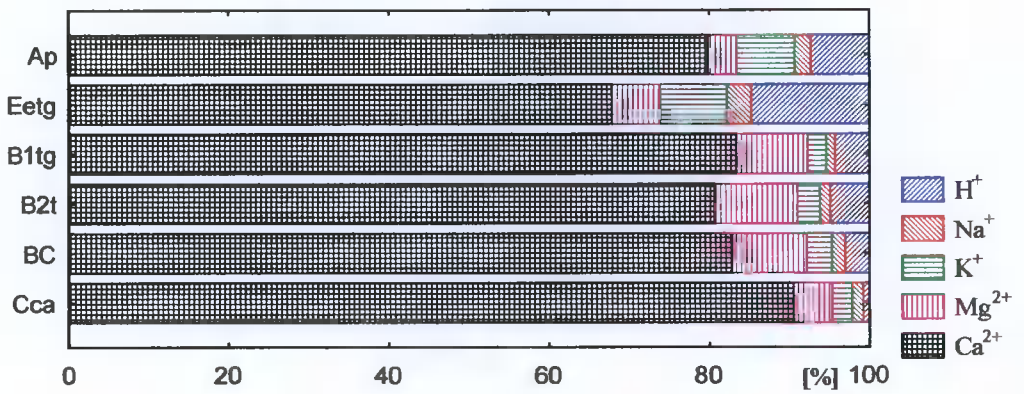
Rys. 15. Udział procentowy kationów wymiennych w profilu nr 4.



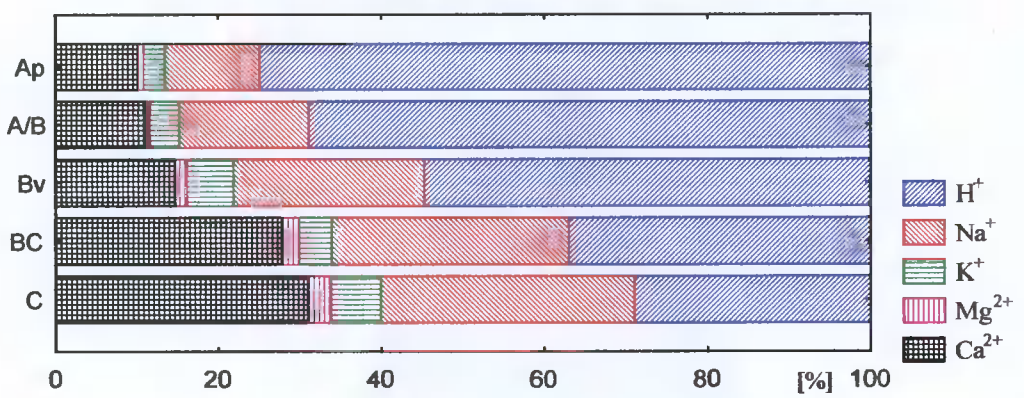
Rys. 16. Udział procentowy kationów wymiennych w profilu nr 5.



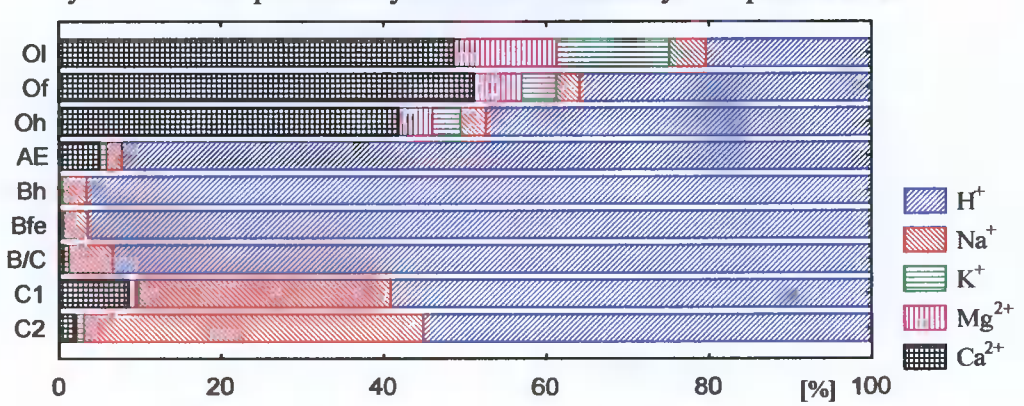
Rys. 17. Udział procentowy kationów wymiennych w profilu nr 6.



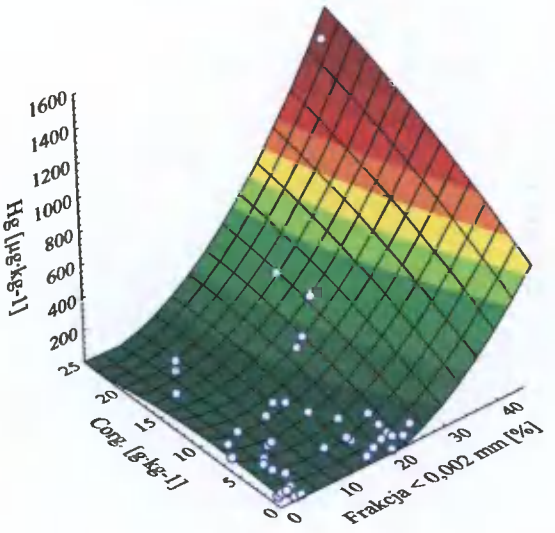
Rys. 18. Udział procentowy kationów wymiennych w profilu nr 7.



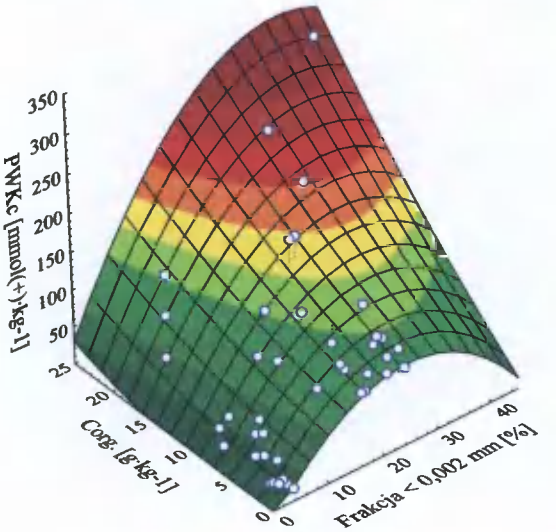
Rys. 19. Udział procentowy kationów wumiennych w profilu nr 8.



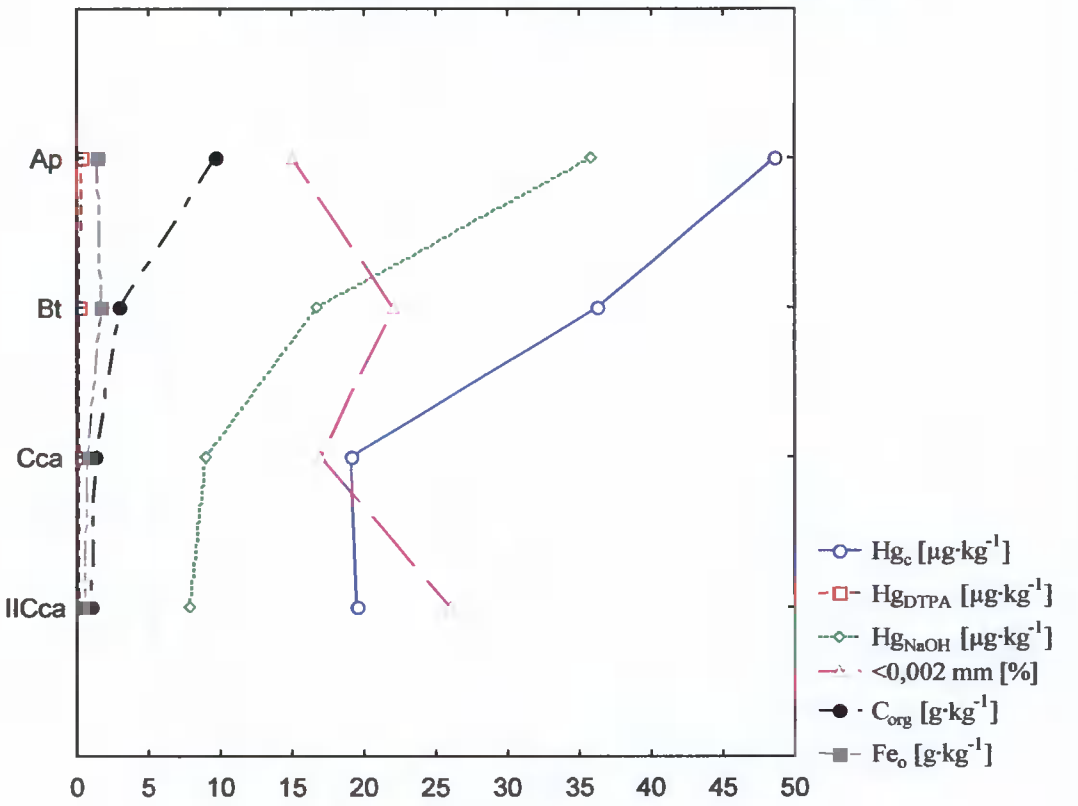
Rys. 20. Wykres zależności między zawartością całkowitą rtęci a zawartością frakcji ilastej i węgla organicznego.



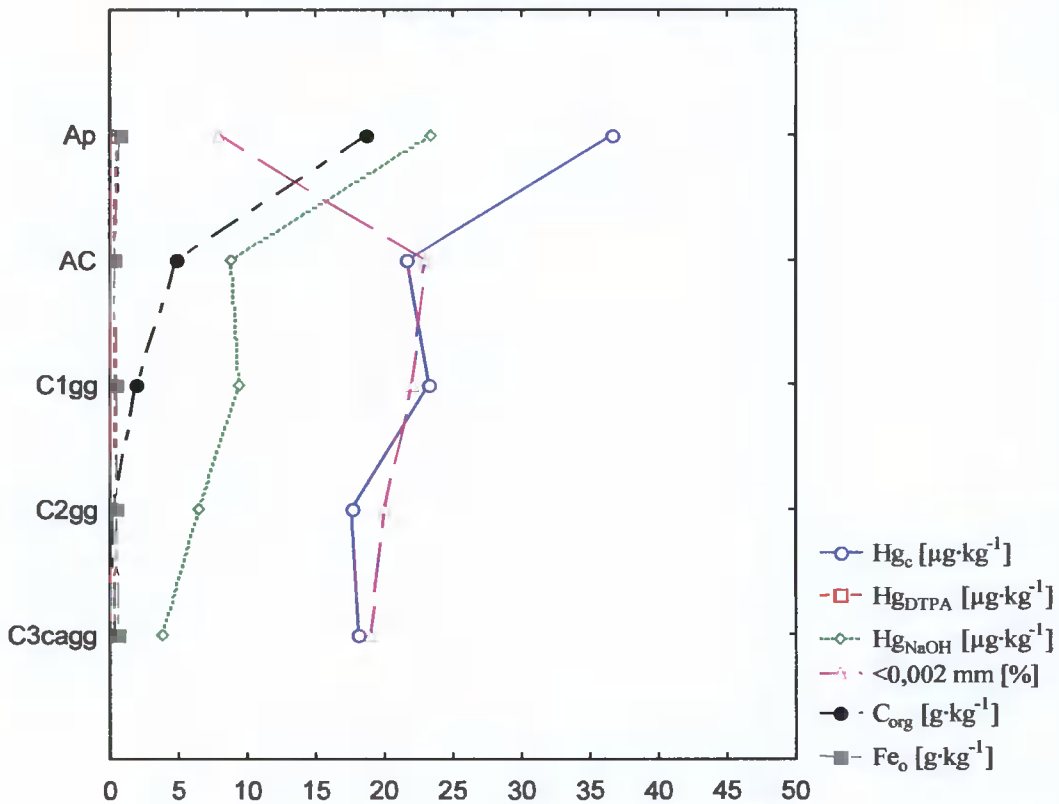
Rys. 21. Wykres zależności między całkowitą kationową pojemnością wymienną a zawartością frakcji ilastej i węgla organicznego.



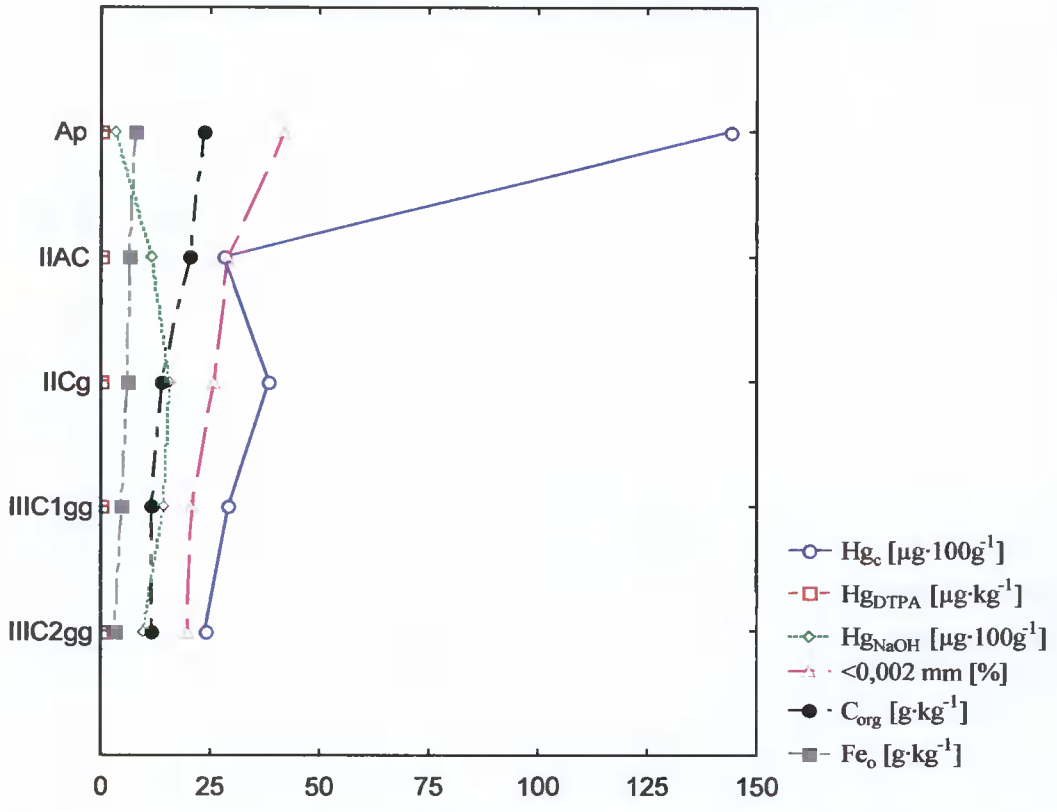
Rys. 22. Rozmieszczenie profilowe rtęci na tle zawartości frakcji ilastej, węgla organicznego oraz żelaza amorficznego (profil nr 1).



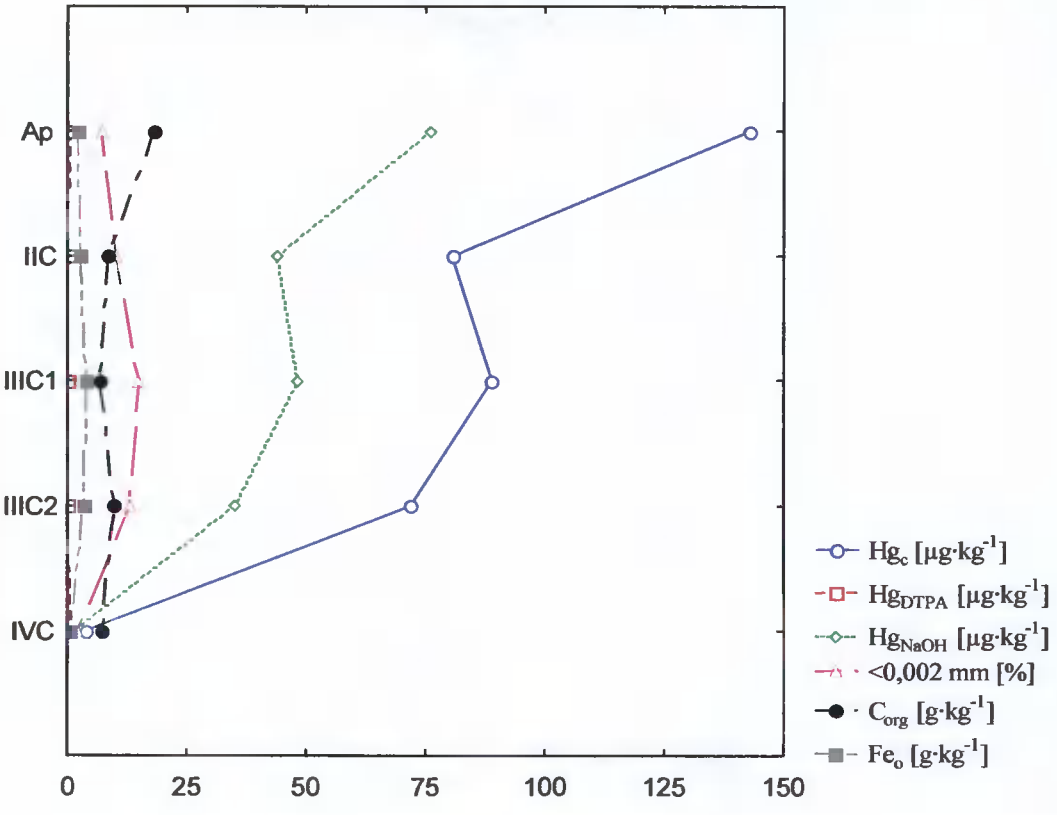
Rys. 23. Rozmieszczenie profilowe rtęci na tle zawartości frakcji ilastej, węgla organicznego oraz żelaza amorficznego (profil nr 2).



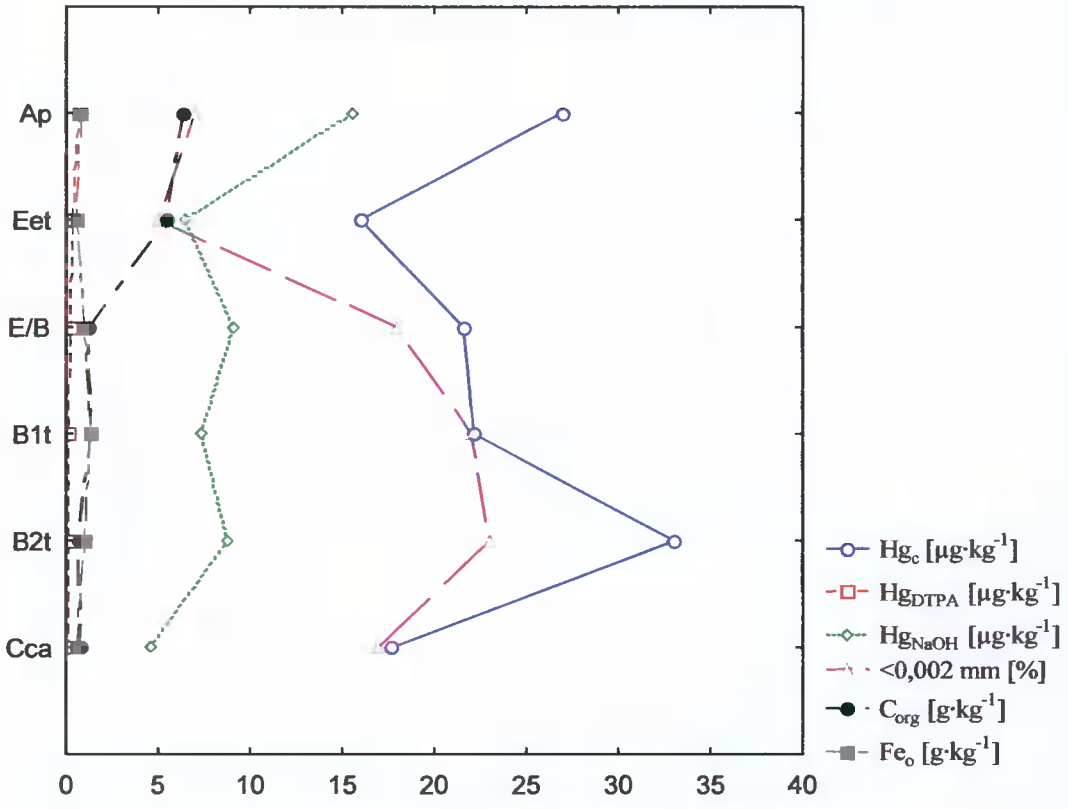
Rys. 24. Rozmieszczenie profilowe rtęci na tle zawartości frakcji ilastej, węgla organicznego oraz żelaza amorficznego (profil nr 3).



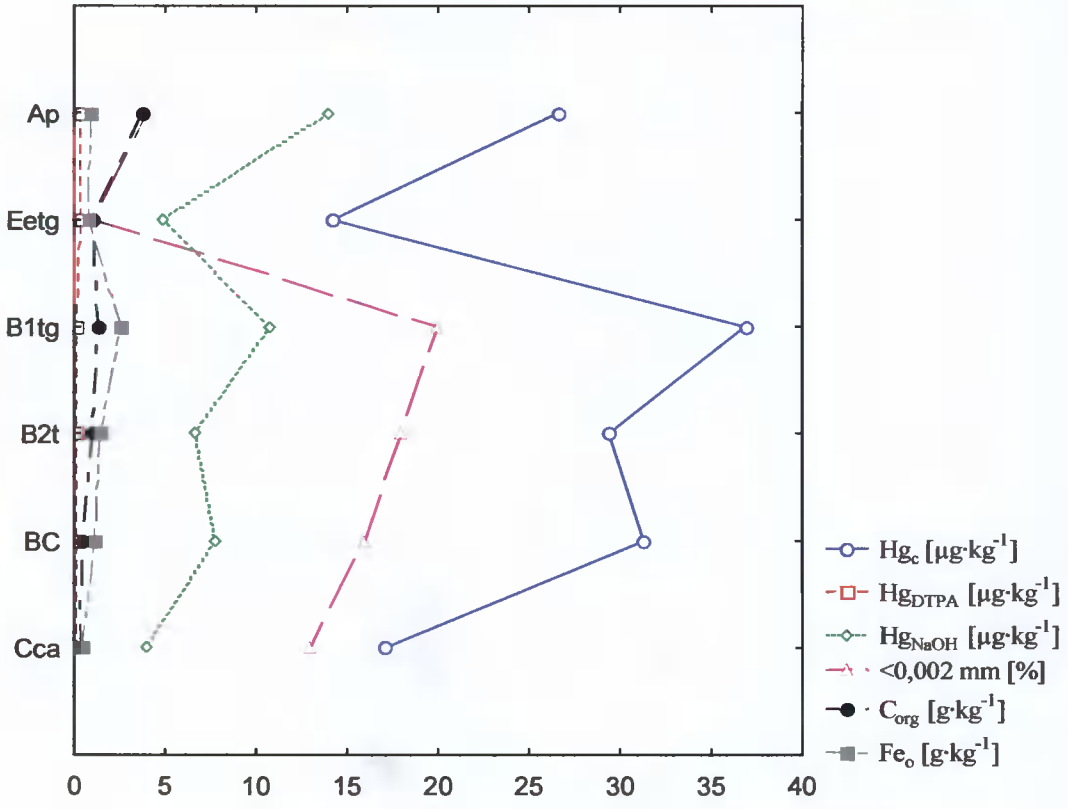
Rys. 25. Rozmieszczenie profilowe rtęci na tle zawartości frakcji ilastej, węgla organicznego oraz żelaza amorficznego (profil nr 4).



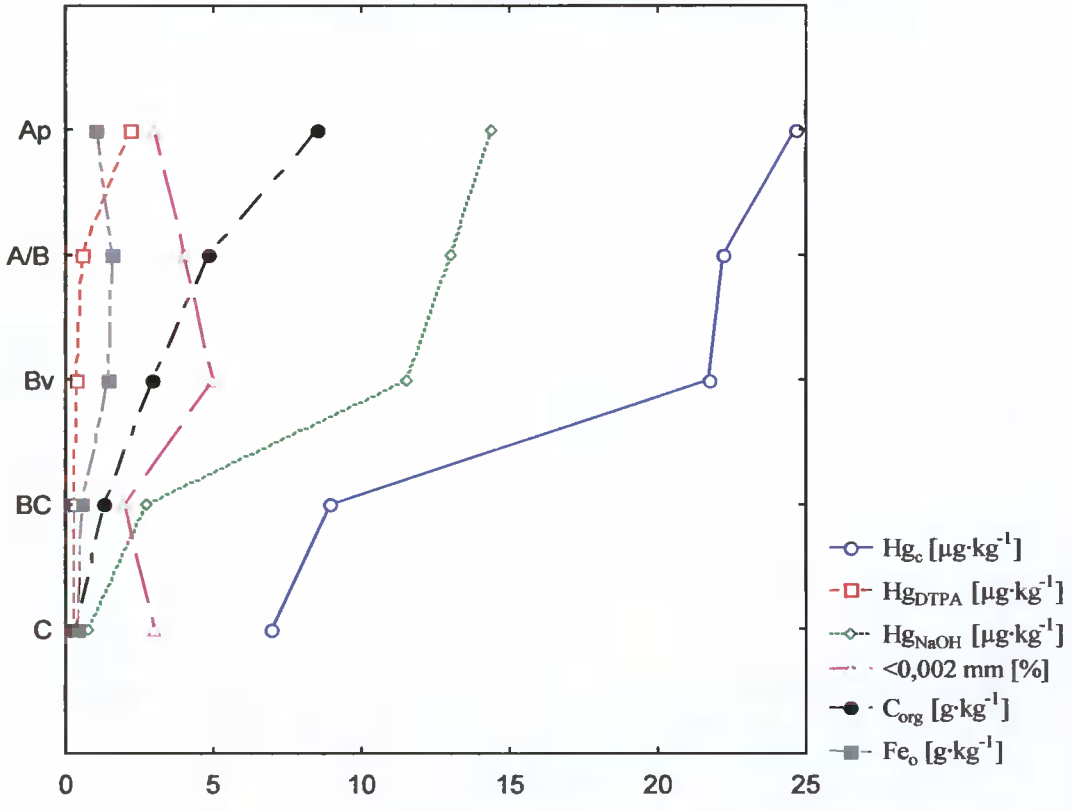
Rys. 26. Rozmieszczenie profilowe rtęci na tle zawartości frakcji ilastej, węgla organicznego oraz żelaza amorficznego (profil nr 5).



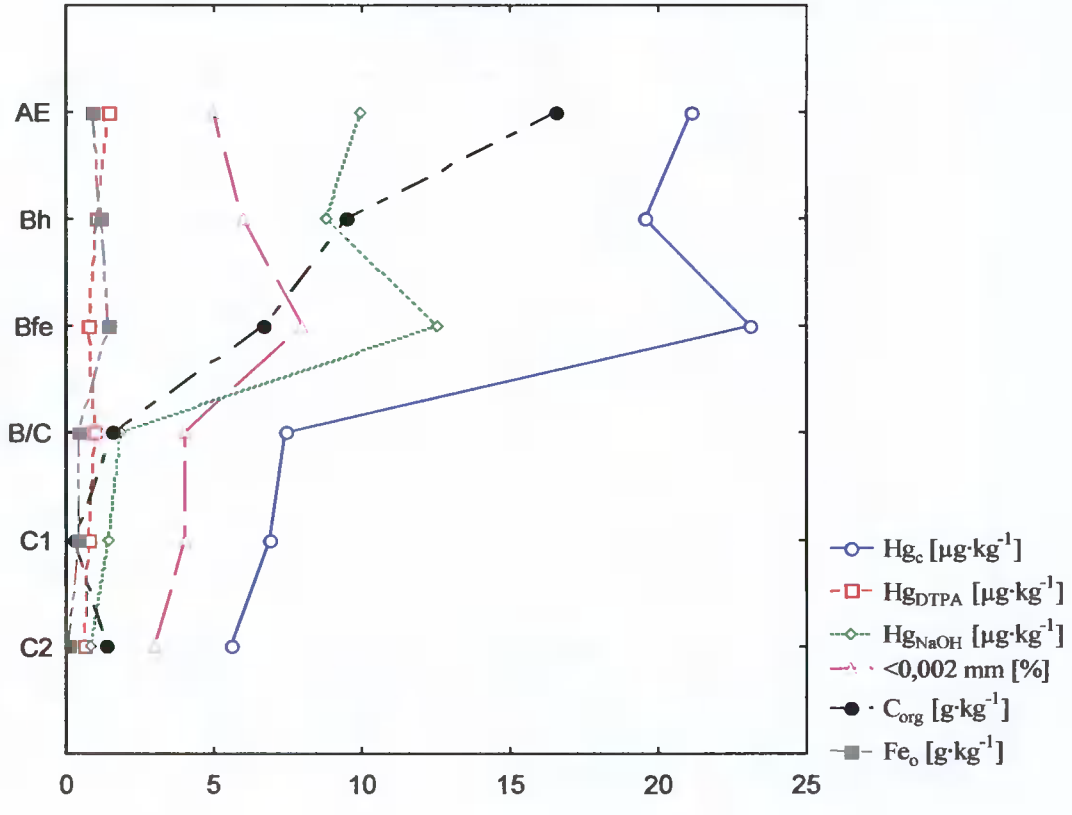
Rys. 27. Rozmieszczenie profilowe rtęci na tle zawartości frakcji ilastej, węgla organicznego oraz żelaza amorficznego (profil nr 6).



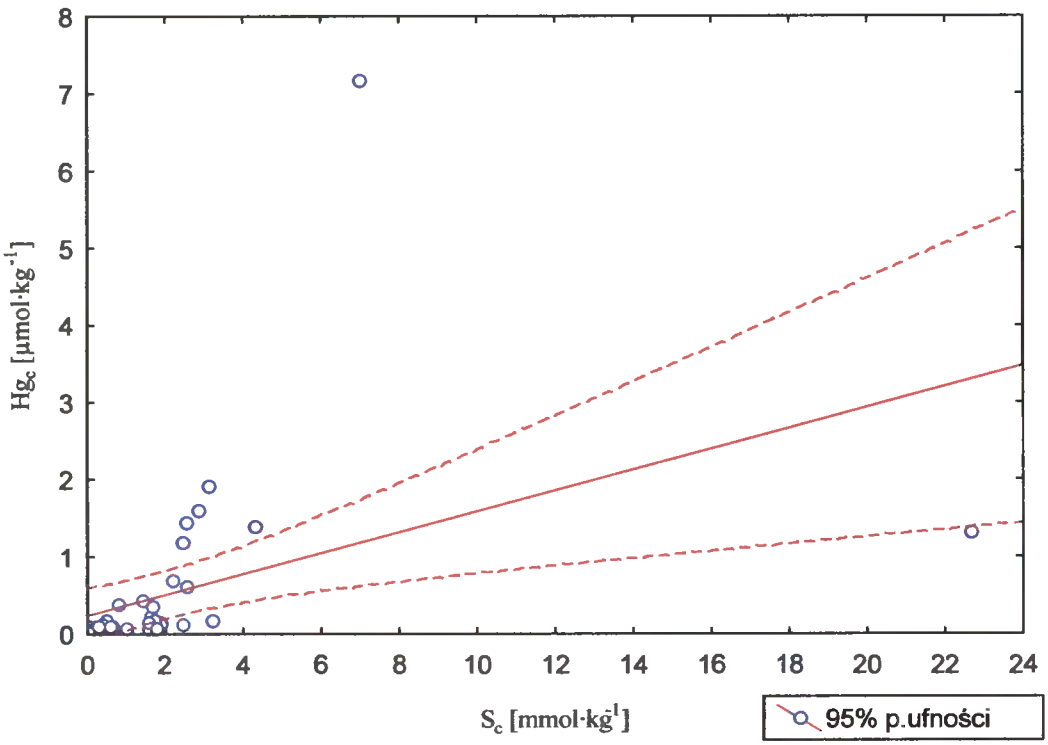
Rys. 28. Rozmieszczenie profilowe rtęci na tle zawartości frakcji ilastej, węgla organicznego oraz żelaza amorficznego (profil nr 7).



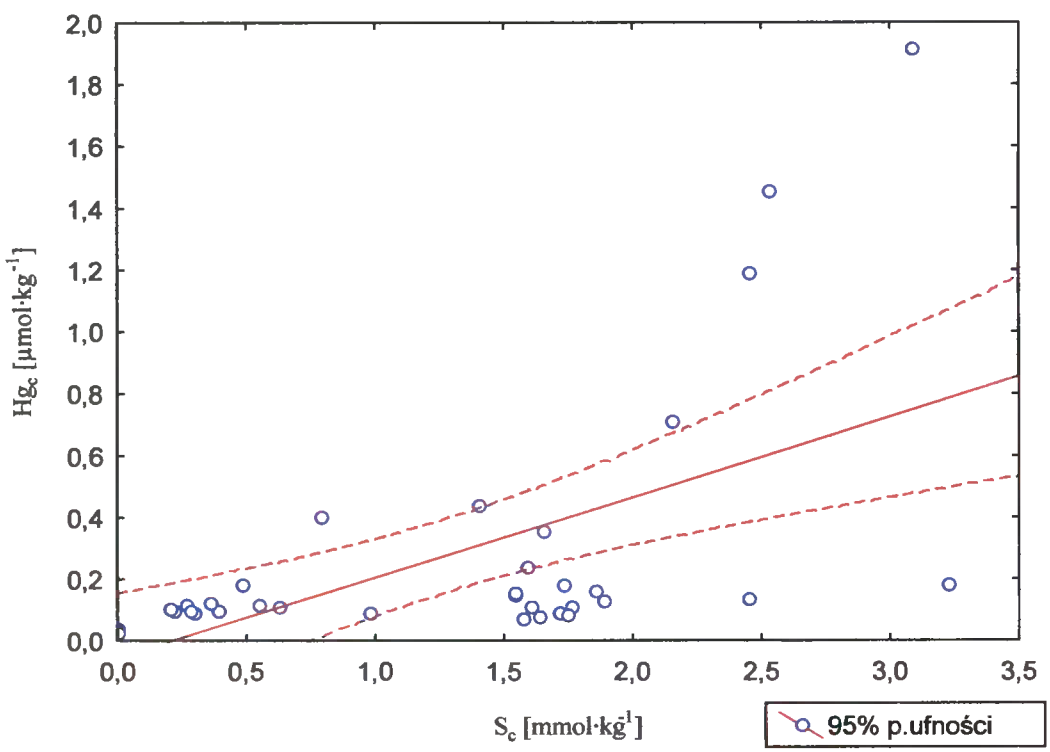
Rys. 29. Rozmieszczenie profilowe rtęci na tle zawartości frakcji ilastej, węgla organicznego oraz żelaza amorficznego (profil nr 8, poziomy mineralne).



Rys. 30. Wykres rozrzutu między zawartością całkowitą rtęci i siarki.
r=0,56



Rys. 31. Wykres rozrzutu między zawartością całkowitą rtęci i siarki
(bez wartości maksymalnych).
r=0,75



Biblioteka Główna ATR w Bydgoszczy
D 284