ROZPRAWA DOKTORSKA

Mgr inż. Zofia Dwulit

ZRÓŻNICOWANIE PRZESTRZENNE ZAWARTOŚCI CAŁKOWITEJ I BIOPRZYSWAJALNYCH FORM METALI CIĘŻKICH W GLEBACH BASENU UNISŁAWSKIEGO

PROMOTOR

PROF. DR HAB. INŻ. JACEK DŁUGOSZ

BYDGOSZCZ 2016

Składam serdeczne podziękowania
Panu prof. dr hab. inż. Jackowi Długoszowi
za cenne uwagi, za cierpliwość i wyrozumiałość
udzielone w trakcie przygotowywania pracy doktorskiej.
Szczególnie dziękuję
Panu Henrykowi Stokłosie
za motywację, która była niezbędna przy redagowaniu niniejszej pracy.

SPIS TREŚCI

1. Wstęp i cel pracy 8
2. Przegląd literatury 9
2.1. Specyfika gleb dolin rzecznych 9
2.2. Metale ciężkie w glebach 10
2.3. Metody geostatystyczne i ich zastosowanie w gleboznawstwie i naukach o środowisku 15
3. Materiał i metody 19
3.1. Opis obszaru badawczego 19
3.2. Metodyka badań 20
4. Omówienie wyników 27
4.1. Wybrane właściwości pokrywy glebowej badanego obszaru 27
4.2. Zawartość formy całkowitej metali ciężkich w pokrywie glebowej Basenu Unisławskiego 32
4.3. Zawartość i udział form metali ciężkich ekstrahowanych DTPA w pokrywie glebowej Basenu Unisławskiego 45
4.4. Zmienność przestrzenna zawartości formy całkowitej i ekstrahowanej DTPA analizowanych metali ciężkich w pokrywie glebowej Basenu Unisławskiego 56
4.4.1. Zmienność przestrzenna zawartości formy całkowitej analizowanych metali ciężkich w pokrywie glebowej Basenu Unisławskiego 56
4.4.2. Zmienność przestrzenna zawartości form ekstrahowanych w DTPA analizowanych metali ciężkich w pokrywie glebowej Basenu Unisławskiego 64
5. Dyskusja 73
6. Wnioski 81
7. Bibliografia 82

1. WSTĘP I CEL PRACY

Basen Unisławski, położona na północ od Przełomu Fordońskiego część doliny dolnej Wisły, jest obszarem bardzo zróżnicowanym pod względem pokrywy glebowej. Część basenu położoną w pobliżu obecnego koryta rzeki pokrywają utwory aluwialne typowe dla dolin rzecznych. Innego charakteru są osady występujące w części basenu usytuowanej w pobliżu krawędzi wysoczyzny, gdyż są one pochodzenia zastoiskowego. Można wśród nich wyróżnić zarówno utwory organiczne, mineralne jak i mineralno – organiczne. Dopełnieniem tej różnorodności są występujące lokalnie na całym obszarze utwory piaszczyste pochodzenia wydmowego [Kordowski 2001, 2003]. Tak duże zróżnicowanie utworów macierzystych spowodowało, że na tym terenie powstało wiele zróżnicowanych ekologicznie siedlisk, które mają zarówno duże walory przyrodnicze, jak i kulturowe. Dlatego też dla ich ochrony w 1993 r. utworzono Zespół Nadwiślańskich Parków Krajobrazowych [Rozporządzenie nr 142/93 Wojewody Bydgoskiego z dnia 6 maja 1993 r., Dz. Urz. nr 11 poz. 143 z dn. 9 sierpnia 1993r.] w skład którego wszedł również Basen Unisławski. Od 2003 roku teren ten wchodzi w skład Zespołu Parków Krajobrazowych Chełmińskiego i Nadwiślańskiego [Zarządzenie nr 144/03 Wojewody Kujawsko – Pomorskiego z dnia 21 maja 2003 r.]. Obszar ten pokrywają gleby o bardzo zróżnicowanych właściwościach i różnej wrażliwości na zanieczyszczenia, np. metalami ciężkimi, na które mogą być narażone z racji swojego położenia. Przyczyną tych zanieczyszczeń może być oddziaływanie zarówno wód Wisły, jak i wód erozyjnych spływających z okalającej basen wysoczyzny. Innym potencjalnym czynnikiem zwiększającym zanieczyszczenie tych gleb jest intensywna gospodarka rolna prowadzona na tym terenie. Dlatego też poznanie przestrzennego i pionowego rozmieszczenia formy całkowitej i bioprzyswajalnej metali ciężkich na tym terenie wydaje się w pełni uzasadnione.

Celem podjętych badań było:

1. Ustalenie przestrzennego i pionowego zróżnicowania zawartości formy całkowitej i bioprzyswajalnej metali ciężkich w glebach uprawnych,
2. Zbadanie wpływu wód Wisły na zawartość metali ciężkich w glebach badanego obszaru.

W niniejszych badaniach przyjęto następującą hipotezę badawczą: zmienność glebowa badanego obszaru warunkuje przestrzenne, jak i pionowe rozmieszczenie formy całkowitej metali ciężkich, a ewentualnym źródłem podwyższonych wartości tychże metali są wody rzeki Wisły powodujące okresowe zalewy gleb położonych blisko koryta rzeki. Natomiast zmienność przestrzenna jak i profilowa udziału formy bioprzyswajalnej w całkowitej ilości danego metalu uzależniona jest od podstawowych właściwości danej gleby takich jak odczyn gleby, zawartość węglanu wapnia oraz substancji organicznej.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. SPECYFIKA DOLIN RZECZNYCH

Rzeka jest jednym z najważniejszych czynników przekształcającym powierzchnię Ziemi. Jej rolę w kształtowaniu rzeźby terenu można rozpatrywać w trzech aspektach erozji, środka transportu erodowanego materiału, jak i depozycji niesionego materiału [Migoń 2006]. Cechą charakterystyczną rzeki jest współwystępowanie i przemieszczanie się stref erozji i depozycji, co jest związane z częstymi zmianami prędkości wody. Powoduje to, że materiał transportowany przez rzekę jest wielokrotnie deponowany i ponownie erodowany. Ze względu na złożoność tych procesów charakter gromadzonych przez rzekę osadów jest bardzo zróżnicowany, jednakże obszary ich akumulacji można podzielić na dwie grupy stożki napływowe, doliny rzeczne i równiny aluwialne [Gradziński i in. 1986].

Doliny rzeczne charakteryzują się specyficznymi osadami zwanymi fluwialnymi, które pod względem genetycznym można podzielić na osady korytowe i pozakorytowe. Osady korytowe tworzą się w obrębie koryta rzeki , natomiast osady pozakorytowe tworzą się tylko podczas wezbrań na równinie zalewowej [Gradziński i in. 1986, Migoń 2006]. Wypełniają one większość dolin rzecznych i nazywane są aluwiami. Na podstawie dotychczasowych badań uważa się, że strumienie i rzeki górskie charakteryzują się występowaniem aluwiów jedynie w bezpośrednim sąsiedztwie koryta, natomiast szerokie doliny dużych rzek tworzą rozległe płaskie dna z charakterystycznym zespołem teras [Weckwerth 2006]. W miejscach, gdzie następuje spadek prędkości przepływającej wody, np. poprzez zmniejszenie nachylenia koryta, przy ujściach rzek lub w wyniku szybkiej sedymentacji niesionego materiału mogą powstawać stożki napływowe lub delta.

W czasie powodzi, na skutek przemieszczania się nierozpuszczalnych cząstek osadów do toni wodnej (resuspensji) i ich depozycji wraz z zawiesiną na równinach zalewowych, powstają osady aluwialne w formie pionowo narastających kolejnych warstw. W strefie aktywnej geomorficznie, blisko koryta rzeki, na skutek dużej energii fali czas magazynowania osadu jest zazwyczaj krótki [Leece i in. 1997], podczas gdy na obszarach bardziej stabilnych, oddalonych od koryta rzeki, z powodu niskiej energii fali, osady mogą być deponowane dłuższy czas [Miller 1997].

W skład aluwiów wchodzi zarówno materiał mineralny, jak i organiczny, który jest transportowany przez wodę. Materiał mineralny mogą stanowić cząstki ilaste, pylaste, piaski, żwiry oraz głazy [Latocha 2007]. Rodzaj materiału niesionego przez rzekę zależy od energii płynącej wody.

Przestrzenna zmienność uziarnienia osadów stanowi ważną cechę depozytów powodziowych na równinach zalewowych. Zao i in. [1999] stosując model matematyczny wykazał, że ważnym czynnikiem decydującym o składzie

ziarnowym zdeponowanego osadu jest odległość od koryta rzeki. Ponadto autorzy wykazali, że w czasie procesów depozycji na równinie materiały drobnoziarniste zwykle przenoszone są dalej od koryta rzeki. Spowodowane jest to utratą transportującej zdolności fali wraz z odległością od koryta rzeki. Blisko brzegu rzeki gromadzą się wówczas osady gruboziarniste.

Z osadów gruboziarnistych powstały gleby zwane w Polsce madami. Zalicza się je do gleb astrefowych, które występują na całym świecie wzdłuż dolin rzecznych i wybrzeży morskich. Mady są młodymi glebami holoceńskimi, które powstają w specyficznych warunkach ekologicznych, hydrologicznych i geomorfologicznych uwarunkowanych charakterem rzeki, odcinka jej biegu, cechami jej zlewni oraz klimatem [Kawałko i in. 2011, Laskowski 1986]. Głównym czynnikiem ich tworzenia są powierzchniowe wody przepływowe, które w zależności od czasu, ilości i prędkości przepływu warunkują przestrzenne i pionowe rozmieszczenie osadów aluwialnych, skład granulometryczny oraz mikrorzeźbę terenu [Kawałko i in. 2011, Chojnicki 2002]. Profil glebowy mad cechuje się możliwością występowania w nich naprzemiennych warstw o często skrajnie różnym składzie granulometrycznym.

Z powodu złożonego pochodzenia występujące w dolinach rzecznych utwory aluwialne wykazują zróżnicowane właściwości fizyczne i chemiczne. Zróżnicowanie to może dotyczyć zarówno osadów różnych rzek, jak i aluwiów tej samej rzeki [Dąbkowska – Naskręt 1990, Długosz i in. 2009, Kawałko i in. 2011].

Do roku 2011 mady występowały w dziale gleb napływowych, natomiast w obecnie obowiązującej Systematyce Gleb Polski (wydanie piąte) gleby te przynależą do różnych rzędów np. mady brunatne przynależą do rzędu gleb brunatnoziemnych, mady czarnoziemne do rzędu gleb czarnoziemnych [Marcinek, Komisarek 2011]. Również w systematyce WRB, jak i Soil Taxonomy gleby te w zależności od właściwości zaliczane są do różnych jednostek systematycznych [IUSS WRB 2006, Soil Taxonomy 1999].

2.2. METALE CIEŻKIE W GLEBACH

Zanieczyszczenie gleb jest jednym ze wskaźników jakości środowiska przyrodniczego, a akumulacja metali ciężkich w glebach stanowi potencjalne zagrożenie dla zdrowia człowieka. W związku z powyższym tematyka zagrożeń związanych z zanieczyszczeniem pierwiastkami śladowymi oraz ich niedoborem w glebach intensywnie uprawianych ciągle pozostaje aktualna [Czekała i in. 2000, Gorlach i in. 2000, Królak i in. 2001, Uziak i in. 2004, Gróca– Królikowska i in. 2006, Pranagal 2006, Kobierski i in. 2007, Gondek 2009]. Matale ciężkie wprowadzane są do środowiska ze źródeł naturalnych oraz antropogenicznych (w wyniku działalności przemysłowej i rolniczej). Źródłami metali ciężkich w glebach mogą być między innymi zanieczyszczenia pochodzące ze stosowania nawozów mineralnych, środków ochrony roślin, odpadów z farm trzody chlewnej, drobiu i bydła [Kobierski i in. 2009]. Jednym

z najbardziej rozpowszechnionych systemów rozprzestrzeniania się metali ciężkich w środowisku jest system rzeczny.

Większość metali ciężkich dostarczanych do rzek jest związana i transportowana z zawiesiną. Według danych literaturowych może stanowić to blisko 90 % całkowitej ilości transportowanych metali [Miller 1997]. W czasie powodziowej sedymentacji drobnego osadu niesionego przez rzekę następuje znaczna redukcja ilości zanieczyszczeń transportowanych do ujścia. Redukcja ta mieści się w przedziale od 26 % do 47 % całkowitego ładunku zanieczyszczeń niesionych przez rzekę [Walling i in. 2003]. Zbiornikami gromadzącymi zawiesiny i związane z nimi metale ciężkie transportowane przez rzekę są równiny zalewowe [Taylor 1996, Zhao i in. 1999, Hudson–Edwards i in. 1999]. Depozycja powodziowa zawiesin na równinach zalewowych prowadzi do ich rozbudowy i ewolucji. Metale ciężkie związane z osadem, który jest składnikiem budulcowym równin zalewowych, mogą pozostawać w środowisku setki lat, w szczególności na obszarach o niewielkim tempie migracji korytowej. Okres zmagazynowania metali jest zależny od geomorfologii zbiornika. Zanieczyszczone osady powodziowe, stabilne w normalnych przepływach rzeki, mogą być erodowane w czasie wysokich stanów wody, powodując wzrost zanieczyszczenia osadów korytowych i wód rzek. Są one wobec tego możliwym wtórnym rozproszonym źródłem zanieczyszczenia rzek. Z powodu nagromadzenia metali zawartych w depozytach powodziowych potencjalne zanieczyszczenie rzeki może mieć miejsce długo po wygaśnięciu pierwotnego źródła zanieczyszczenia [Zhao i in. 1999]. Szerokie obszary równin zalewowych nie są jednak ostatecznym miejscem akumulacji metali ciężkich, znaczne ich ilości mogą przemieszczać się w obszarze zlewni.

W systemie rzecznym metale ciężkie mogą być transportowane z zawiesiną na znaczne odległości. Obecność zanieczyszczeń w osadach fluwialnych potwierdzają badania terenów odległych od wielkich ośrodków przemysłowych. Zanieczyszczenia docierają tam wraz z zawiesiną z obszarów uprzemysłowionych oraz na skutek resuspensji zanieczyszczonych osadów dennych rzek [Zhao i in. 1999, Dawson i in. 1998, Martin 2000].

Wzrost tempa remobilizacji metali ciężkich z zanieczyszczonych osadów równin zalewowych mógłby spowodować poważne konsekwencje w środowisku.

Przestrzenne rozmieszczenie metali ciężkich w osadach równin zalewowych zależy od częstości wylewów i wezbrań rzeki oraz od energii fali powodziowej [Zhao i in. 1999]. Wraz ze zwiększeniem odległości od koryta rzeki następuje zmniejszenie stężeń metali [Dawson i in. 1998, Martin 1997]. Jest to dowód na to, że większość metali osiąga równinę zalewową poprzez akumulację fluwialną niż eoliczną. Akumulacja fluwialna ma miejsce na skutek częstych wylewów, które prowadzą do znacznej ilości osadów gromadzonych w pobliżu brzegu rzeki. Bardziej równomierna depozycja zanieczyszczeń występuje na obszarach oddalonych od koryta rzeki. W porównaniu do osadów

przybrzeżnych obserwuje się zmniejszenie bądź zwiększenie stężeń metali ciężkich [Martin 1997, Zhao i in. 1999, Martin 2000]. Rozkład metali na równinie zalewowej w kierunku lateralnym wiąże się zwykle z czynnikami topograficznymi. Zwykle osady drobnoziarniste gromadzą się w niżej położonych obszarach równiny [Bradley i in. 1990]. Jednak stwierdzono również, że np. kadm wykazuje większe powinowactwo do osadów gruboziarnistych [Zhao i in. 1999]. Taylor [1996] zajmujący się tą problematyką zaobserwował brak wzajemnych powiązań pomiędzy stopniem uziarnienia osadu, a stężeniem metali ciężkich.

W obszarze doliny zalewowej pionowy i poziomy rozkład stężeń metali rzadko bywa równomierny, zmienia się najczęściej wraz z głębokością i w poprzek równiny [Zhao i in. 1999, Dawson i in. 1998, Bednarek i in. 2004, Ciszewski i in. 2004]. Pionowe warstwy odwzorowują historyczną depozycję osadów w dolinie, a frakcjonowanie osadów może być pomocne do datowania historii regionalnego zanieczyszczenia środowiska [Ciszewski i in. 2004, Ciszewski, Malik 2004, Zober i in. 1998]. O ilości akumulowanych osadów i czasie ich gromadzenia decyduje w dużym stopniu budowa morfologiczna doliny rzecznej. Akumulacji osadów i magazynowaniu zawartych w nich metali ciężkich sprzyjają szerokie odcinki doliny rzecznej [Ciszewski i in. 2004].

Specyfika równin zalewowych, nieprzewidywalność powodzi oraz niestałości rzek powoduje, że plany ochrony systemów rzecznych zanieczyszczonych metalami ciężkimi muszą być tworzone z uwzględnieniem wiedzy o rozmieszczeniu oraz możliwych kierunkach transportu i migracji metali nagromadzonych w osadach aluwialnych [Lake i in. 2000]. Dlatego też badania osadów równin zalewowych są ważne nie tylko w związku z możliwością mobilizacji metali w wyniku zjawisk migracji korytowej, wezbrań i powodzi, lecz również z powodu uruchomienia ich pod wpływem zmian warunków fizyczno– chemicznych. W ostatnich latach polegają one głównie na analizie zawartości metali w osadach dennych rzek i jezior [Głosińska i in. 2005, Boszke i in. 2004, Sobczyński i in. 2001, Adamiec i in. 2002, Morillo i in. 2002, Rios– Arana i in. 2004, Svete i in. 2001, Buykx i in. 2000, Tao i in. 2005], a w mniejszym stopniu na badaniach metali w glebach zgromadzonych na równinach zalewowych rzek. Jednakże znaczna część prac poruszających tematykę zawartości metali w osadach fluwialnych na świecie skupia się na zbiornikach obszarów górniczych i przemysłowych [Dawson i in.1998, Hudson– Edwards i in. 1998, Siuta 2002, Bednarek i in. 2004, Dennis i in. 2003, Hochella i in. 2005, Kooistra i in. 2001, Ciszewski i in. 2004, Ciszewski 2001, Ciszewski, Malik 2004]. Nieliczne prace [Walling i in. 2003, Martin 1997, Zober i in. 1998] dotyczą obszarów użytkowanych rolniczo, odległych od miejsc działalności przemysłowej i górniczej.

Metale ciężkie występują w glebach i osadach w postaci różnorodnych związków chemicznych, które zawierają różne typy wiązań. W niezanieczyszczonych glebach występują one przede wszystkim jako minerały pierwotne, w formach względnie niemobilnych. W wyniku

zachodzących procesów wietrzenia zawarte w glebach związane metale stopniowo przekształcają się do postaci dostępnych dla roślin. Gleby zanieczyszczone zawierają metale ciężkie w formach bardziej labilnych. Spowodowane jest to procesami sorpcji, kompleksowania oraz współstrącania z cząstkami gleby. Z tego powodu w specyficznych warunkach fizyko – chemicznych następuje powiększenie puli ewentualnie biodostępnych metali. Efekty toksyczne metali nagromadzonych w glebach fluwialnych są przede wszystkim uzależnione od stężeń potencjalnie biodostępnych form metali. Mogą one być pochodzenia naturalnego oraz antropogenicznego [Lopez–Sanchez i in. 2002].

Zmienność warunków powoduje możliwość przemiany metali obecnych w glebach w formy mobilne. W roztworze glebowym stają się one potencjalnie biodostępne i mogą stanowić zagrożenie dla jakości wód podziemnych, fauny i flory tych obszarów, a także dla człowieka. Dlatego też w badaniach środowiskowych, rolniczych oraz geochemicznych oprócz oznaczania całkowitej ilości metali zgromadzonych w glebach ważne jest zbieranie danych o ich mobilności i dostępności dla roślin. Ogólna ilość danego metalu w próbce środowiskowej jest częściową informacją analityczną, a odzwierciedleniem faktycznej toksyczności metali jest znajomość udziału form potencjalnie biodostępnych w całkowitym stężeniu danego metalu [Głosińska i in. 2001]. Posługiwanie się stężeniami całkowitymi w ocenie narażenia ekologicznego może przewyższać rzeczywiste narażenie na skażenie środowiska [Lopez–Sanchez i in. 2002, Hobbelen i in. 2004]. Liczne badania pokazują, że ogromną rolę podczas pobierania i oddziaływania metali na organizmy żywe odgrywają różne formy fizyko– chemiczne danego pierwiastka w określonym materiale badawczym (specjacja). W celu uzyskania danych o działaniu pierwiastka na ożywione elementy środowiska naturalnego należy wyznaczyć ilościowy udział poszczególnych form chemicznych i fizycznych tego metalu. Przyczyną tego jest wiązanie się metali z różnymi składnikami gleby. Do tych składników można zaliczyć różne rodzaje materii organicznej, tlenki żelaza i manganu, węglany oraz amorficzne siarczki. Ponadto wykazano, że mogą ulegać adsorpcji na cząstkach gleby na skutek sorpcji fizycznej lub chemisorpcji. W wyniku tego powstawać mogą frakcje najbardziej labilnych metali [Lopez– Sanchez i in. 2002, Snape i in. 2004].

Początkowo była ona stosowana przede wszystkim do określenia całkowitych obiegów geochemicznych pierwiastków w środowisku. Obecnie wykorzystuje się ją do określania toksycznego i ekotoksycznego działania poszczególnych pierwiastków, w szczególności metali ciężkich [Li i in. 2001].

Całkowite stężenie, potencjalna biodostępność oraz mobilność metali ciężkich w nagromadzonych na równinach zalewowych osadach fluwialnych zależy od wielu czynników. Można do nich zaliczyć skład mineralny i organiczny osadów, ich granulometrię [Zhao i in. 1999], warunki fizyko – chemiczne w profilu osadu oraz stosunki wodne na danym obszarze [Dawson i in. 1998, Ciszewski i in. 2004]. W glebach pokrywających równiny zalewowe

wysokość stężenia i mobilność metali jest uwarunkowana sumą kationowej i anionowej pojemności wymiennej gleby (całkowita pojemność wymienna). Z kolei całkowita pojemność wymienna gleby zależy od ilości materii organicznej i frakcji ilastej w niej zawartej, które tworzą glebowy kompleks sorpcyjny, czyli najaktywniejszą chemicznie część gleby. Stąd tak ważny jest skład ziarnowy osadów aluwialnych i gleb z nich wytworzonych. Im więcej frakcji ilastej zawiera dana gleba, tym posiada ona większe zdolności do zatrzymywania metali. Również większe ilości próchnicy powodują mniejszą dostępność metali ciężkich dla roślin, które jednak w wyniku procesu jej rozkładu mogą być stopniowo uwalniane [Gradziński i in. 1986].

W lokalnych warunkach mobilność metali może również ulegać wahaniom pod wpływem zmian wartości parametrów fizyko – chemicznych w profilu glebowym. Szczególny wpływ ma odczyn gleby (np. niska wartość pH sprzyja migracji metali) i wartość potencjału redoks. Metale ciężkie, w zależności od wartości pH, mogą występować w postaci różnych form [Li i in. 2009, Li i in. 2001]. W środowisku kwaśnym kompleksowe lub proste kationy tworzą np. chlorki i siarczany, a w zasadowym i obojętnym powstają kompleksy węglanowe. Kwaśny odczyn gleby (pH < 5,5) wpływa na lepszą bioprzyswajalność metali, natomiast intensywność pobierania metali maleje w miarę wzrostu pH do wartość 7,2. Powyżej takiego poziomu pH następuje zwiększenie mobilności metali w wyniku powstawania kompleksowych anionów tych pierwiastków, które są łatwo pobierane przez rośliny. Najmniejsza bioprzyswajalność metali ciężkich ma miejsce w glebach o pH 6,5 – 7,0.

Niedobór, a zwłaszcza całkowity brak tlenu, powoduje zmianę metabolizmu tlenowego na beztlenowy. Wiele składników gleby ulega procesom redukcji, które powodują przekształcenie ich do bardziej rozpuszczalnych i toksycznych postaci. Trudno rozpuszczalne związki metali ulegają wówczas redystrybucji i przechodzą do roztworu glebowego w formy bardziej labilne [Hudson– Edwards i in. 1998, Siuta 2002]. Czynnikiem ograniczającym lub odcinającym dostęp tlenu jest nadmierne uwilgotnienie gleby, które jest częste na równinach zalewowych, gdzie podwyższone stany wód rzecznych powodują podniesienie poziomu wód gruntowych [Rast i in. 2000]. Powoduje to modyfikacje w warunkach redoks w profilu glebowym, a co za tym idzie zmiany w rozpuszczalności, mobilności i biodostępności metali ciężkich. Zmiany te dotyczą przede wszystkim metali związanych z tlenkami i wodorotlenkami żelaza i manganu. Uwolnione w taki sposób metale mogą w znacznym stopniu wzbogacać frakcje metali łatwo wymienialnych [Dawson i in. 1998].

W związku z tym powodzie i okresowe zalewania powierzchni terenów, z których odpływ wód opadowych jest utrudniony, mają znaczny udział w metabolicznym zanieczyszczaniu gleb i wód gruntowych [Siuta 2002]. Innym czynnikiem mogącym powodować zmiany w potencjale redoks (Eh) jest występowanie w glebie dużych ilości łatwo rozkładalnej materii organicznej,

gdyż w czasie jej rozkładu zużywane są duże ilości tlenu, co może prowadzić do jego niedoboru. Związane jest to z wysoką korelacją Eh z ilością tlenu zawartego w glebie.

W związku z tym, że wielkość potencjału redoks jest silnie powiązana z wartością pH gleby dlatego też nie jest możliwa dokładna ocena stanu aerobiozy lub anaerobiozy gleby tylko na podstawie wyników pomiarów Eh. Jedynie równolegle pomiary Eh i pH umożliwiają w miarę precyzyjne określenie, które z metali, wrażliwych na zmiany potencjału redoks, występują w formie utlenionej, a które w postaci zredukowanej [Bednarek i in. 2004].

Badania gleb równin zalewowych dostarczają wielu cennych ekologicznie danych dotyczących przestrzennego rozkładu metali ciężkich w przekroju lateralnym równin oraz w profilach pionowych gleb z oznaczeniem form mobilnych metali ciężkich na głębokościach różnych systemów korzeniowych. Mobilność i potencjalną biodostępność metali w glebach można oznaczać w zależności od topografii terenu. Badania mogą być prowadzone zarówno na terenach zalewanych z różną częstotliwością i różnym stopniem nasilenia fali powodziowej, jak i na terenach o różnym stopniu prawdopodobieństwa wystąpienia wezbrań i powodzi. Ważne jest dokonanie oceny wpływu uziarnienia na wielkość gromadzenia i biodostępność metali ciężkich w glebach. Ponadto istotne jest badanie zależności między migracją metali ciężkich, a składem gleb, uziarnieniem, zawartością materii organicznej (w tym różnych form węgla organicznego) i odległością od koryta rzeki. Zależności pomiędzy parametrami gleby, a migracją metali ciężkich w środowisku rzecznym mogą zostać wykorzystane do pośredniej oceny stopnia zanieczyszczenia terenów zalewowych. Umożliwi to wyodrębnienie terenów o różnym stopniu zagrożenia środowiskowego z powodu mobilności i potencjalnej biodostępności metali ciężkich zawartych w osadach równin zalewowych, również w warunkach powodziowych [Głosińska i in. 2006].

Uzupełnieniem wyników analiz fizyko – chemicznych jest analiza chemometryczna uzyskanych danych. Zastosowanie analizy wiązkowej (ang. Cluster Analysis) i analizy głównych składowych (ang. Principal Component Analysis – PCA) pozwala wyodrębnić możliwe źródła zanieczyszczeń gleb równin zalewowych oraz ich wkład w całkowity bilans zanieczyszczeń. Możliwe jest także wyróżnienie obszarów charakteryzujących się różnymi reżimami hydrologicznymi i sedymentacyjnymi. Zastosowanie techniki APCS (ang. Absolute Principal Component Scores) pozwala określić procentowy udział danego źródła zanieczyszczenia w sumarycznym stężeniu każdego metalu [Głosińska i in. 2006].

2.3. METODY GEOSTATYSTYCZNE I ICH ZASTOSOWANIE W GLEBOZNAWSTWIE I NAUKACH O ŚRODOWISKU

We współczesnych naukach o środowisku coraz większego znaczenia nabiera badanie zmienności zjawisk w nim zachodzących w ujęciu

przestrzennym bądź czasowym. Dlatego też coraz częściej w tego typu badaniach wykorzystuje się geostatystykę, która ze względu na uniwersalny charakter może być stosowana w wielu dziedzinach nauki (geologii, geofizyce, gleboznawstwie, hydrologii, ochronie środowiska, meteorologii, oceanografii). Obecnie wkracza ona również do praktyki rolniczej, gdyż na postawie metod geostatystycznych wykonuje się mapy pola wykorzystywane w rolnictwie precyzyjnym. Pierwsze doniesienie o próbie opisania zmienności przestrzennej pola uprawnego pochodzi z roku 1911, w którym Mercer i Hall opisali zmienność plonu roślin uzyskanego na licznych małych poletkach doświadczalnych w Rothamsted [Webster, Oliver 2001]. Natomiast pierwsze praktyczne zastosowanie metod geostatystycznych miało miejsce w Afryce Południowej, gdzie geolog Daniel G. Krige użył ich do szacowania zasobów złota w rudzie. Jednakże termin gesotatystyka pojawił się po raz pierwszy w pracy francuskiego matematyka Georgesa Matherona. Opracował on również teorię zmiennej zregionalizowanej, którą przedstawił swojej pracy doktorskiej [Namysłowska – Wilczyńska 2006, Webster, Oliver 2001, Zawadzki 2002].

Geostatystyka jest częścią przestrzennej statystyki stosowanej, która pozwala na wykonywanie analiz zjawisk przestrzennych i czasowych oraz prognoz obszarowo – czasowych. Zajmuje się ona zmiennymi losowymi zlokalizowanymi w czasie lub przestrzeni, nazywanymi zmiennymi zregionalizowanymi. Zmienne te charakteryzują się występowaniem aspektu losowości i struktury. Pierwszy z nich uwzględnia lokalne zaburzenia badanego zjawiska, natomiast drugi ukazuje jego wielkoskalowe trendy. Aspekty te zależą od lokalizacji próbek. W geostatystyce w celu ilościowego przedstawienia i zmodelowania korelacji przestrzennej danego zjawiska używa się najczęściej semiwariogramów.

„Semiwariogram jest miarą zmienności przestrzennej tradycyjnie określaną jako połowa średniej kwadratowej różnicy między dwiema wartościami cechy mierzalnej – zmiennej oddzielonymi w przybliżeniu odległością h (wektorem h). Można go wyrazić wzorem:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} (x_i - y_i)^2 \qquad (1)$$

gdzie:

N(h) – liczebność par próbek,

x_i, y_i – wartość badanej zmiennej w parze (odpowiednio w początku i końcu)" [Namysłowska – Wilczyńska 2006].

Analiza semiwariogramów polega na wyznaczeniu ich empirycznego przebiegu, a następnie ich modelowaniu. Do modelowania wykorzystuje się modele teoretyczne funkcji semiwariogramów. Do najczęściej wykorzystywanych należą modele: sferyczny, efektu samorodka, liniowy, wykładniczy, Gaussa. Na podstawie wykonanego modelu określa się jego charakterystykę, która obejmuje (1) zakres oddziaływania semiwariogramu

(ang. range) czyli odległość między próbkami poza którą nie istnieje już żadna korelacja między nimi, (2) wariancję progową „C" (próg – ang. sill), czyli górną granicę dla każdego modelu semiwariogramu, (3) wariancję samorodków „Co" (ang. nugget), czyli wariancję losową oraz (4) efekt samorodka (ang. nugget effect) [Co/C]*100, który określa jaka część zmiennej zregionalizowanej jest losowa.

Pandto jako miary ciągłości przestrzennej wykorzystuje się: kowariogram, korelogram, korelogram standaryzowany, madogram. Natomiast do estymacji stosowane są różne rodzaje krigingu [Isaaks i Srivastava 1989, Namysłowska–Wilczyńska 2006, Nielsen i Wendroth 2003].

W praktyce źródłem wiedzy na temat zawartości poszczególnych składników gleby np. metali ciężkich są analizy próbek pobranych w określonych miejscach badanego obszaru, co nie oddaje w pełni przestrzennego rozmieszczenia badanego składnika. Powodem tego jest brak informacji o ich zawartości w punktach leżących pomiędzy miejscami poboru próbek. Dlatego też dla oszacowania występującej na danym terenie zmienności przestrzennej niezbędne jest oszacowanie zawartości danego składnika w tychże punktach. Do tego celu wykorzystuje się różne metody estymacji z których jedną z najczęściej wykorzystywanych jest metoda krigingu.

Metoda krigingu opracowana przez Kriega, a udoskonalona przez Matherona [Namysłowska– Wilczyńska 2006] polega na wyznaczaniu prostej średniej ruchomej badanej zmiennej zregionalizowanej, którą ocenia się na podstawie wariancji. Za najlepsze uznaje się średnie estymowane o minimalnej wariancji. Dokładność tej metody zależy między innymi od liczebności próbek, położenia próbek na analizowanym terenie, odległości między próbkami, a szacownym punktem oraz przestrzennej ciągłości badanego parametru. Określa się go również akronimem BLUE od angielskiego określenia „Best Linear Unbiased Estymator" (najlepszy liniowy nieobciążony estymator). Występuje wiele rodzajów krigingu, z których najczęściej stosowanym jest kriging zwyczajny. Oprócz niego stosuje się również kriging prosty, blokowy, wskaźnikowy i inne [Namysłowska– Wilczyńska 2006, Zawadzki 2002a]. W metodzie krigingu wykorzystuje się modele semiwariogramów. Do weryfikacji dokładności dopasowania semiwariogramu modelowego do empirycznego wykorzystuje się między innymi technikę kross – walidacji, która oparta jest na testowaniu danego modelu semiwariogramu za pomocą krigingu zwyczajnego. Polega ona na usuwaniu jednego punku ze zbioru, a następnie jego estymowaniu. Model na podstawie którego uzyska się wartość estymowaną najbliższą wartości rzeczywistej jest modelem najlepszym.

Opisane powyżej techniki są coraz częściej wykorzystywane do przedstawiana zmienności przestrzennej różnych parametrów pokrywy glebowej np. zawartości metali ciężkich, aktywności enzymatycznej, czy też zawartości substancji organiczne i frakcji ilastej. Metody geostatystyczne wykorzystuje się zarówno do analizy zmienności przestrzennej w mikroskali, w której badana powierzchnia nie przekracza $1m^2$, a próbki są pobierane co

kilka lub kilkanaście centymetrów [Stark i in. 2004], jak i w skali całych państw [Liu i in. 2009, White i in 1997], regionów [Brejda i in. 2000, Goovarerts, Webster 1994, Goovarerts i in. 1997] czy też krajobrazów [Cobo i in. 2010, Buscaglia i Varco 2003]. Coraz częściej metody geostatystyczne wykorzystywane są do określania zróżnicowania przestrzennego gleby w tzw. skali pola (ang. field scale), czyli w obrębie określonego pola uprawnego [Boszke i in. 2006, Cambardella i in 1994, Kobierski i in. 2009, Komisarek 2008, Li i in. 2009, Lin Y.– P. 2002, Lin Y.– P. i in. 2002, Rast i in. 2000, Sun L.– N. i in. 2008, Štipek i in. 2004, Usowicz i in. 2004, Zawadzki i in. 2007]. Ma to bardzo duże znaczenie w coraz częściej praktykowanym rolnictwie precyzyjnym, jak również w systemie rolnictwa zintegrowanego.

Geostatystyka jest również wykorzystywana w ochronie środowiska m. in. do określania zasięgów oddziaływania potencjalnych emiterów zanieczyszczeń [Formosa, Singh 2002, Šichorova i in. 2004, Zawadzki 2002b] oraz szacowania zmienności zawartości szkodliwych substancji w glebie na określonym obszarze. Do wykonywania obliczeń geostatystycznych wykorzystuje się specjalistyczne oprogramowanie np. Isatis firmy Geoscience (Francja), Surfer firmy GoldenSoftware (USD), GS+ firmy Gamma Design Software (USA), Variowin opracowany na Uniwersytecie w Lozannie, (Szwajcaria), Geostats 3–Plot98 opracowany przez IBRAE (Rosja).

3. MATERIAŁ I METODY

3.1. OPIS OBSZARU BADAWCZEGO

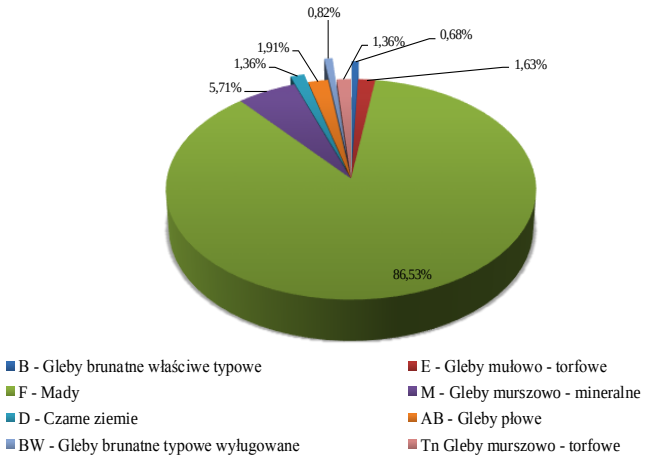
Obszarem badań był Basen Unisławski będący częścią mezoregionu Dolina Fordońska, należącego do makroregionu Dolina Dolnej Wisły [Kondracki 2000]. Jest to meandrowe rozszerzenie doliny szerokości do 9 km położone po prawej stronie rzeki. Od południa graniczy z Przełomem Fordońskim, natomiast na północy kończy się zwężeniem w okolicach Starogrodu. W obrębie basenu Gacki i Szukalski [1982] wyróżnili dwa mikroregiony kokocki i brucki.

Pod względem krajobrazu na terenie basenu wyróżniono występującą w pobliżu rzeki równinę zalewową (poziomy B3, B2 i B1) oraz pokrywającą pozostały obszar równinę biogeniczną. Na badanym terenie występują również formy eoliczne w postaci wydm [Kordowski 2001, 2003].

Równinę zalewową pokrywają osady pozakorytowe, których średnia miąższość wynosi 2,19 m, a całkowita jej szerokość jest zróżnicowana lecz nie przekracza 3,5 km. Najbliżej rzeki występuje poziom B3, którego obecność stwierdza się nie dalej niż 300 m od koryta Wisły. Natomiast najbardziej oddalony jest poziom B1, który występuje w odległości nie bliższej niż 1km od rzeki, a tworzą go osady facji basenów popowodziowych o miąższości wynoszącej około 0,5 m. Występują na niej osady zróżnicowane litologiczne (mułki piaszczyste i ilaste, iły utwory piaszczyste oraz w niewielkim procencie utwory organiczne (torfy i gytie) [Kordowski 2003].

Pokrywająca pozostałą cześć basenu równina biogeniczna zbudowana jest z osadów o charakterze jeziorno – bagiennym z dużym udziałem osadów organicznych i organiczno– mineralnych. Są one również zróżnicowane pod względem litologicznym. Cechą charakterystyczną tych osadów jest duża zmienność zawartości $CaCO_3$ oraz substancji organicznej spowodowana występowaniem wielu cykli sedymentacyjnych [Kordowski 2003].

W pokrywie glebowej badanego obszaru dominują mady (86,5%) o zróżnicowanym uziarnieniu. Oprócz nich analiza mapy glebowej w skali 1:100000 dawnego województwa toruńskiego wykazała obecność gleb brunatnych płowych, czarnych ziem oraz gleb organicznych, których łączny udział wynosił 13,5%. Orientacyjny udział poszczególnych gleb przedstawia rys. 1).



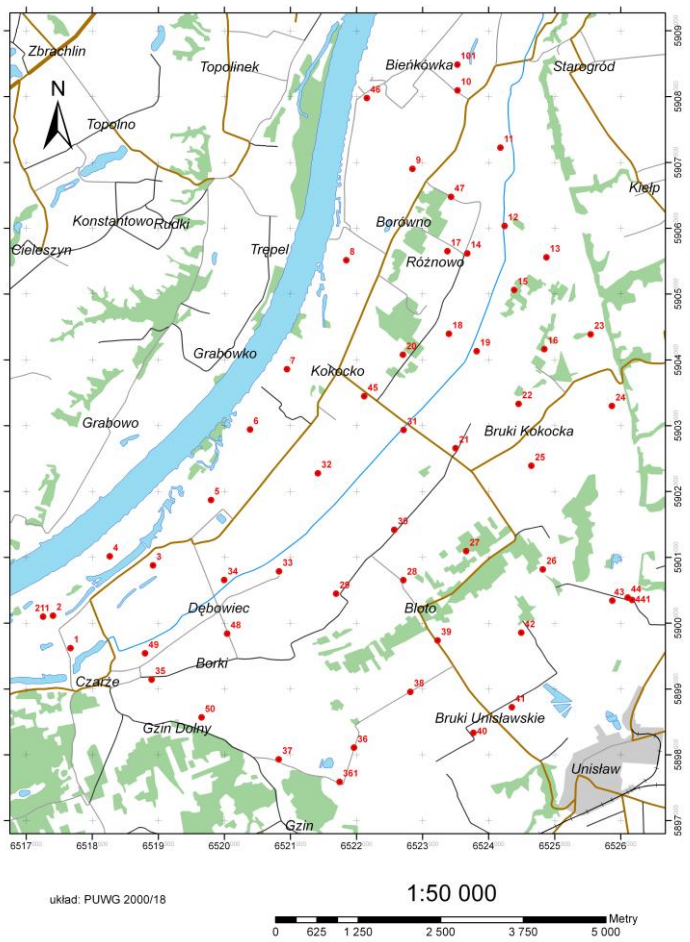
Rys. 1. Udział poszczególnych gleb w pokrywie glebowej Basenu Unisławskiego (wg mapy glebowej woj. Kujawsko – pomorskiego w skali 1:100000)

Obszar Basenu Unisławskiego ze względu na występowanie wielu zróżnicowanych siedlisk ekologicznych należy do utworzonego rozporządzeniem Wojewody Bydgoskiego w 1993 roku Zespół Nadwiślańskich Parków Krajobrazowych [Dz. Urz. nr 11 z dn. 9 sierpnia 1993r.], który po szeregu zmianach nosi obecnie nazwę Zespół Parków Krajobrazowych Chełmińskiego i Nadwiślańskiego, którą otrzymał na mocy Zarządzenia nr 144/03 Wojewody Kujawsko – Pomorskiego z dnia 21 maja 2003 r.

Na badanym obszarze oprócz typowych roślin rolniczych (zbóż, rzepaku, okopowych) uprawia się znaczne ilość warzyw w uprawie polowej oraz spotyka się również plantacje wikliny.

3.2. METODYKA BADAŃ

Próbki do badań pobrano z 50 punktów badawczych, których współrzędne geograficzne określono za pomocą odbiornika GPS, a następnie przeliczono na układ PUWG 2000/18. Uzyskane w taki sposób dane zostały użyte do obliczeń geostatystycznych i wykonania podkładu do map rastrowych. Podkład ten, jak i mapę obrazującą lokalizację punktów (rys. 2) wykonał dr inż. Adam Bujarkiewicz z Katedry Geomatyki, Geodezji i Gospodarki Przestrzennej Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska UTP Bydgoszcz.



Rys. 2. Lokalizacja punktów poboru próbek na obszarze Basenu Unisławskiego

Przed pobraniem próbek w danym punkcie wykonano wiercenie rozpoznawcze mające na celu oszacowanie miąższości poziomu powierzchniowego i podpowierzchniowego oraz uniknięcia zmieszania w próbce materiału pochodzącego z różnych poziomów genetycznych. Następnie za pomocą świdra glebowego pobrano 2 próbki glebowe. Pierwszą z poziomu powierzchniowego, drugą z leżącego pod nim poziomu genetycznego. Dokładne współrzędne geograficzne punktów badawczych, symbole poziomów z których pobrano poszczególne próbki oraz orientacyjną głębokość ich pobrania zamieszczono w tabeli 1.

Pobrane próbki zostały wysuszone do stanu powietrznie suchego i następnie przesiane przez sito o średnicy oczek 2 mm.

Do dalszych badań wykorzystano frakcję ziemistą (< 2mm), w której wykonano następujące oznaczenia:

- uziarnienia metodą Casagrande'a w modyfikacji Pruszyńskiego,
- kwasowości czynnej (pH w H_2O) i wymiennej w roztworze 1 M KCl – metodą potencjometryczną za pomocą pehametru firmy Elmetron CP – 501 [PN– ISO 10390:1997],
- węglanu wapnia – metodą objętościową wg Scheiblera [Lityński i in. 1976],
- węgla całkowitego i azotu ogółem oraz węgla organicznego po usunięciu węglanów 10 % HCl wykonano autoanalizatorem firmy Elementar,
- strat prażenia w piecu muflowym w temperaturze 550^0C, po uprzednim oznaczeniu suchej pozostałości [PN – ISO 11465:1999],
- całkowitej zawartości analizowanych metali (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) po mineralizacji w mieszaninie HCl i HNO_3 w stosunku objętościowym 3:1 metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (FAAS) przy użyciu aparatu AVANTA Σ firmy GBC. Dla sprawdzenia wiarygodności zastosowano certyfikowany materiał referencyjny CRM 141R opracowany przez Community Bureau of Reference (BCR) [PN – ISO 11047:2001],
- zawartości formy metali ekstrahowanych roztworem kwasu dietylenotriaminopentaoctowego (DTPA) wg metody Lindsay'a i Norvella [1978] oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (FAAS) przy użyciu aparatu AVANTA Σ firmy GBC.

Ponadto obliczono zawartość węgla mineralnego z różnicy węgla całkowitego i organicznego, udział form badanych metali ekstrahowanych DTPA w ich całkowitych zawartościach.

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej i geostatystycznej, która obejmowała między innymi:

- ustalenie czy badana cecha posiada rozkład normalny,
- obliczenie średniej arytmetycznej i geometrycznej, odchylenia standardowego i geometrycznego, mediany, skośności i kurtozy, współczynnika zmienności,

Przy wykonywaniu obliczeń statystycznych i wykresów wykorzystano program Statystyka 10 firmy StatSoft oraz arkusz kalkulacyjny Excel firmy Microsoft. Natomiast obliczenia geostatystyczne obejmowały wykreślenie semiwariogramu empirycznego, opracowanie semiwariogramu modelowego najlepiej opisującego dane empiryczne. Ponadto uzyskane modele weryfikowano metodą kross–walidacji. Opis najlepiej dopasowanego modelu obejmował wariancję progową, wariancję samorodka, efekt samorodka (udział wariancji samorodka w wariancji progowej) oraz zakres oddziaływania semiwariogramu. Wybrany model semiwariogramu posłużył do wykreślenia map rastrowych przedstawiających rozmieszczenie analizowanych metali na obszarze Basenu Unisławskiego. Do estymacji danych zastosowano metodę krigingu punktowego. Wszystkie obliczenia geostatystyczne wykonano za

pomocą programu komputerowego Isatis firmy Geovariance. Opracowanie map graficznych wykonano przy zastosowaniu programu komputerowego CorelDraw.12.

Tabela 1. Lokalizacja punktów poboru próbek glebowych

Nr punktu	Miejsco-wość	Położenie		Roślinność	Poziom genetyczny	Głębokość [cm]
		długość geograficzna	szerokość geograficzna			
1	Czarże	18^0 16' 54,72" E	53^0 13' 42,30" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
1A					Aa	30 – 60
2	Czarże	18^0 15' 38,58" E	53^0 13' 58,29" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
2A					C	30 – 50
3	Czarże	18^0 17' 00,28" E	53^0 14' 22,85" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
3A					IIC	30 – 40
4	Czarże	18^0 16' 25,03" E	53^0 14' 27,36" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 25
4A					C	40 – 60
5	Kokocko	18^0 17' 47,87" E	53^0 14' 54,84" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
5A					Aa	40 – 60
6	Kokocko	18^0 18' 20,05" E	53^0 15' 29,39" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
6A					C	30 – 60
7	Kokocko	18^0 18' 50,42" E	53^0 15' 58,96" N	pole uprawne żyto	Ap	0 – 30
7A					IIC	30 – 60
8	Borówno	18^0 19' 37,28" E	53^0 16' 52,39" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
8A					C	30 – 60
9	Borówno	18^0 20' 33,62" E	53^0 17' 37,22" N	pole uprawne pszenicy	Ap	0 – 30
9A					Aa	30 – 60
10	Bieńkówka	18^0 21' 10,83" E	53^0 18' 15,69" N	pole uprawne, pszenica	Ap	0 – 30
10A					IIC	30 – 60
11	Starogród	18^0 21' 45,65" E	53^0 17' 47,42" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
11A					Aa	30 – 60
12	Gutlin	18^0 21' 48,70" E	53^0 17' 08,91" N	pole uprawne burak cukrowy	Ap	0 – 30
12A					Cgg	40 – 60
13	Różnowo	18^0 22' 22,80" E	53^0 16' 53,40" N	pole uprawne żyto	Ap	0 – 30
13A					T	40 – 60
14	Różnowo	18^0 21' 18,12" E	53^0 16' 55,50" N	pole uprawne żyto	Ap	0 – 30
14A					Bbr	30 – 60
15	Różnowo	18^0 21' 56,22" E	53^0 16' 37,41" N	pole uprawne żyto	Ap	0 – 30
15A					T	40 – 60
16	Różnowo	18^0 22' 20,69" E	53^0 16' 08,25" N	pole uprawne żyto	Ap	0 – 30
16A					AC	30 – 60
17	Borówno	18^0 21' 01,92" E	53^0 16' 56,63" N	pole uprawne kapusta	Ap	0 – 30
17A					Aa	30 – 60
18	Różnowo	18^0 21' 02,83" E	53^0 16' 16,01" N	pole uprawne kapusta	Ap	0 – 30
18A					T	35 – 60
19	Błoto	18^0 21' 25,38" E	53^0 18' 07,42" N	pole uprawne kapusta	Ap	0 – 30
19A					C	35 – 60
20	Małe Kokocko	18^0 20' 25,12" E	53^0 16' 05,82" N	pole uprawne żyto	Ap	0 – 30
20A					Br	30 – 55
21	Błoto	18^0 21' 07,70" E	53^0 15' 19,74" N	pole uprawne kapusta	Ap	0 – 30
21A					Ogy	35 – 55
22	Bruki 2	18^0 21' 59,39" E	53^0 15' 41,41" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
22A					Ogy	35 – 55
23	Różnowo	18^0 22' 58,60" E	53^0 16' 15,41" N	pole uprawne kalafior	Ap	0 – 30
23A					Ogy	35 – 55
24	Bruki 2	18^0 23' 15,64" E	53^0 15' 40,10" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
24A					Ogy	35 – 55

Tabela 1. c.d.

25	Bruki 2	18^0 22' 09,58" E	53^0 15' 10,93" N	pole uprawne kapusta	Ap	0 – 30
25A					Ogy	35 – 55
26	Bruki	18^0 22' 18,48" E	53^0 14' 19,96" N	pole uprawne żyto	Ap	0 – 30
26A					C	35 – 55
27	Bruki 1	18^0 21' 15,97" E	53^0 14' 29,10" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
27A					Aa	30 – 45
28	Błoto	18^0 20' 24,63" E	53^0 14' 15,00" N	pole uprawne kapusta	Ap	0 – 18
28A					IIC	18 – 32
29	Błoto	18^0 19' 29,64" E	53^0 14' 08,53" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
29A					Ogy	45 – 60
30	Błoto	18^0 20' 17,43" E	53^0 14' 39,81" N	pole uprawne kapusta	Ap	0 – 30
30A					Ogy	40 – 60
31	Bruki Kokocka	18^0 20' 25,48" E	53^0 15' 28,84" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
31A					Bbr	35 – 60
32	Kokocko	18^0 19' 15,25" E	53^0 15' 07,76" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
32A					Aa	40 – 60
33	Dębowiec	18^0 18' 43,16" E	53^0 14' 19,63" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
33A					Ah	60 – 80
34	Dębowiec	18^0 17' 58,41" E	53^0 14' 15,52" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
34A					Bbr	30 – 60
35	Gzin Dolny	18^0 16' 58,86" E	53^0 13' 26,67" N	pole uprawne żyto	Ap	0 – 20
35A					Br	30 – 50
36	Borki	18^0 19' 43,70" E	53^0 12' 52,82" N	pastwisko	Aa	0 – 30
36A					Ogy	40 – 55
37	Gzin	18^0 18' 42,31" E	53^0 12' 47,20" N	pole uprawne pszenżyto	Ap	0 – 30
37A					Cg	35 – 60
38	Bruki Unisławskie	18^0 20' 29,93" E	53^0 13' 20,12" N	pole uprawne kalafior	Ap	0 – 30
38A					Ogy	35 – 55
39	Błoto	18^0 20' 52,40" E	53^0 13' 45,32" N	pole uprawne żyto	Ap	0 – 28
39A					Ah	30 – 60
40	Bruki Unisławskie	18^0 21' 21,24" E	53^0 12' 59,78" N	pole uprawne kapusta	Ap	0 – 30
40A					Ogy	35 – 60
41	Bruki Unisławskie	18^0 21' 52,66" E	53^0 13' 12,30" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
41A					Ogy	30 – 60
42	Błoto	18^0 22' 00,59" E	53^0 13' 48,92" N	pole uprawne kalafior	Ap	0 – 30
42A					Ogy	30 – 60
43	Gołoty	18^0 23' 15,13" E	53^0 14' 04,42" N	pole uprawne kapusta	Ap	0 – 30
43A					Ogy	30 – 60
44	Gołoty	18^0 23' 27,64" E	53^0 14' 05,89" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
44A					Aa	30 – 60
45	Małe Kokocko	18^0 19' 53,36" E	53^0 15' 45,50" N	pole uprawne pszenżyto	Ap	0 – 30
45A					Bbr	45 – 60
46	Bieńkówka	18^0 19' 56,71" E	53^0 18' 12,06" N	pole uprawne pszenica	Ap	0 – 30
46A					Aa	30 – 60
47	Gutlin	18^0 21' 05,10" E	53^0 17' 23,31" N	pole uprawne kukurydza	Ap	0 – 30
47A					IIC	40 – 60
48	Dębowiec	18^0 18' 00,59" E	53^0 13' 49,11" N	pole uprawne kukurydza	Ap	0 – 30
48A					Bbr	30 – 55

Tabela 1. c.d.

49	Czarże	18^0 16' 53,56" E	53^0 13' 39,61" N	pole uprawne pszenica	AP	0 – 30
49A					Aa	35 – 60
50	Gzin Dolny	18^0 17' 39,40" E	53^0 13' 08,00" N	łąka	Aa	0 – 30
50A					IIC	35 – 60

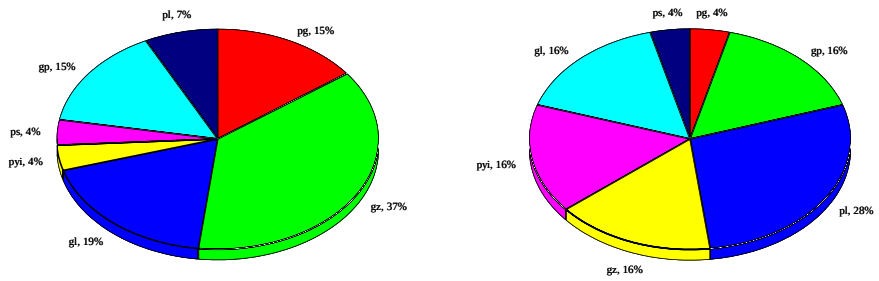
4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

4.1. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI POKRYWY GLEBOWEJ BADANEGO OBSZARU

Pokrywa glebowa Basenu Unisławskiego oprócz zróżnicowania typologicznego opisanego w podrozdziale 3.1. „Opis obszaru badawczego" charakteryzowała się różnorodnością podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych (uziarnienie, zawartość węgla organicznego, azotu ogółem, węglanu wapnia, pH). Zróżnicowanie to miało charakter zarówno przestrzenny, jak również profilowy.

Jedną z podstawowych właściwości gleby, która odpowiada między innymi za sorpcję metali jest uziarnienie, które w badanych glebach wykazywało duże zróżnicowanie, co potwierdza ilość grup granulometrycznych wyodrębnionych zarówno w próbkach powierzchniowych, jak i podpowierzchniowych. Próbki pobrane z poziomu powierzchniowego zakwalifikowano do 7 grup granulometrycznych (pl, ps, pg, pyi, gp, gl, gz). Przy czym dominującą grupą była glina zwykła (gz), do której zaliczono ogółem 37 % przebadanych próbek glebowych z poziomu powierzchniowego. Natomiast najmniej licznie reprezentowany był piasek słabogliniasty (ps) i pył ilasty (pyi) (po 4%) (Rys. 3a). Z kolei w próbkach podpowierzchniowych najliczniej występowało uziarnienie piasku luźnego (28 %). Natomiast najmniej próbek z tego poziomu zakwalifikowano do piasku słabogliniastego (ps) i piasku gliniastego (pg) (po 4 %). Udział pozostałych grup granulometrycznych (pyi, gp, gl, gz) był równy i wynosił 16% (Rys. 3b).

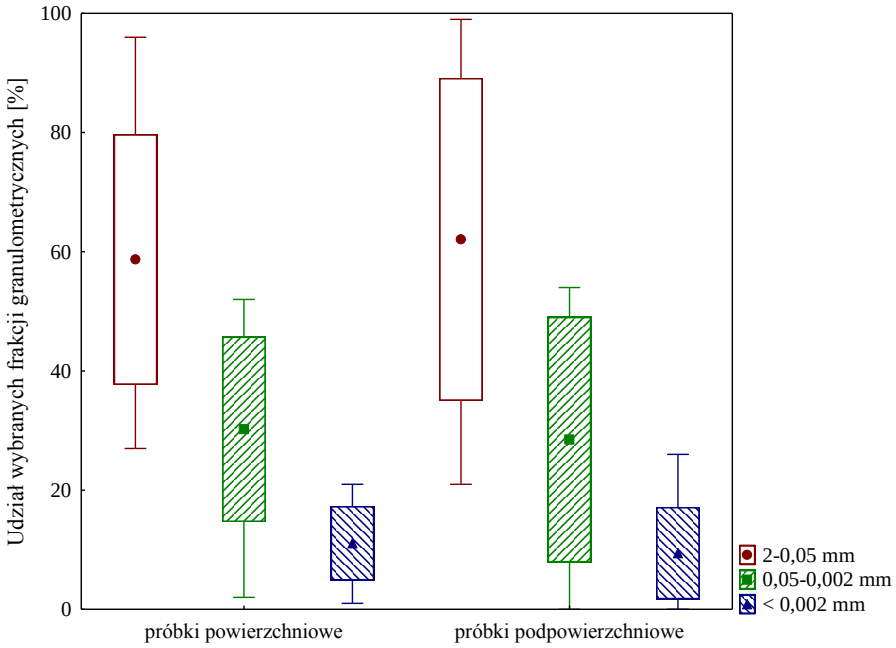
a) b)



Rys. 3. Grupy granulometryczne wg PTG 2008 występujące w pokrywie glebowej badanego obszaru: a) próbki powierzchniowe; b) próbki podpowierzchniowe; pl – piasek luźny, ps – piasek słabo gliniasty, pg – piasek gliniasty, gp – glina piaszczysta, gl – glina lekka, gz – glina zwykła, pyi – pył ilasty

Analiza poszczególnych frakcji wykazała, że średnia zawartość frakcji ilastej (<0,002 mm) była nieco wyższa w próbkach powierzchniowych (11,2 %)

niż w próbkach podpowierzchniowych (9,4%) (Rys. 4). Jednakże rozrzut uzyskanych wyników był większy w próbkach podpowierzchniowych, na co wskazuje większa niż w próbkach powierzchniowych wartość odchylenia standardowego (odpowiednio SD – 7,7 i 6,2). Podobnie większym rozrzutem charakteryzowała się zawartość frakcji piaskowych (2 – 0,05 mm) i frakcji pyłowych (0,05 – 0,002 mm) w próbkach pobranych z poziomu podpowierzchniowego, dla których odchylenie wynosiło odpowiednio 21,0 (frakcje piaskowe) i 27,1 (frakcje pyłowe). Również średnie zawartości tych frakcji w próbkach powierzchniowych i podpowierzchniowych wykazywały niewielkie zróżnicowanie i wynosiły odpowiednio dla frakcji piaskowej 58,7 % w próbkach powierzchniowych i 62,1 % w podpowierzchniowych a dla frakcji pyłowej odpowiednio 30,2 % i 28,5 % (Rys. 4).



Rys. 4. Udział wybranych frakcji granulometrycznych w badanych próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego i podpowierzchniowego

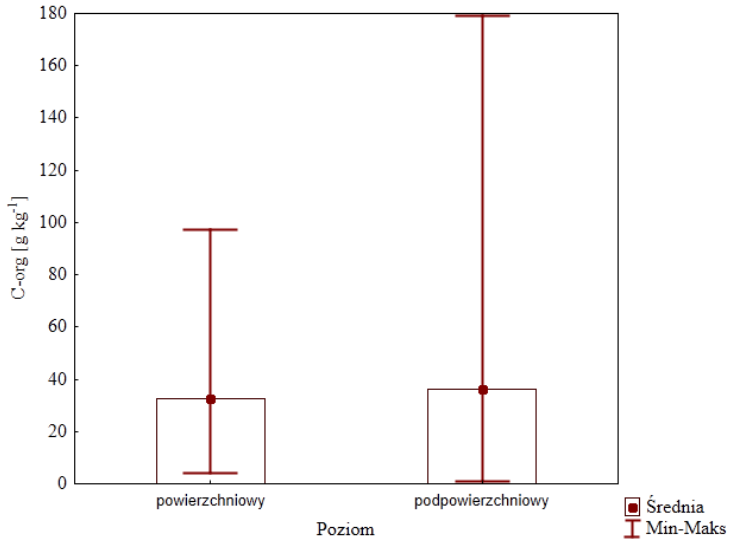
Drugim, oprócz części mineralnych, składnikiem gleby odpowiedzialnym za szereg bardzo ważnych właściwości gleby jest zawartość substancji organicznej, której wyznacznikiem jest zawartość węgla organicznego. Pod względem zawartości tego składnika pokrywa glebowa Basenu Unisławskiego wykazywała bardzo duże zróżnicowanie, na co wskazują wyniki tego parametru w pobranych do badań próbkach. Zróżnicowanie to występowała zarówno w poziomie powierzchniowym, jak i w poziomach podpowierzchniowych. W poziomie powierzchniowym badanego obszaru zawartość węgla

organicznego (C– org.) mieściła się w zakresie 7,27– 97,10 g kg^{-1} (Rys. 5, Tab. 2). Średnia zawartość tego składnika w badanych próbkach powierzchniowych wynosiła 32,79 kg^{-1}, przy odchyleniu standardowym 25,56 i współczynniku zmienności (CV) wynoszącym 81,0 % (Tab. 2).

Tabela 2. Podstawowe parametry statystyczne C – org., N – ogółem, C/N oraz $CaCO_3$ w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego

Właściwość	Min.– maks.	średnia	Średnia geometryczna	Odchylenie standardowe	Współczynnik Zmienności
C – org. [g kg^{-1}]	7,27 – 97,10	32,79	23,80	25,56	81,0 %
N – ogółem [g kg^{-1}]	0,78 – 9,48	3,11	2,36	2,32	74,4 %
C/N	8,2 – 21,4	12,6	12,1	3,5	27,8 %
$CaCO_3$ [g kg^{-1}]	0,53 – 101,0	43,64	17,85	73,19	99,0 %

Znacznie większą różnorodność w zawartości C – org. zaobserwowano w poziomach podpowierzchniowych badanego obszaru, na co wskazuje szerszy zakres wyników (0,88 – 178,70 g kg^{-1}, Rys. 5, Tab. 3) oraz większa wartość odchylenia standardowego (SD – 45,24) i współczynnika zmienności (CV – 124,8) (Tab. 3) .



Rys. 5. Zawartość węgla organicznego (C– org.) w badanych próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego, jak i podpowierzchniowego

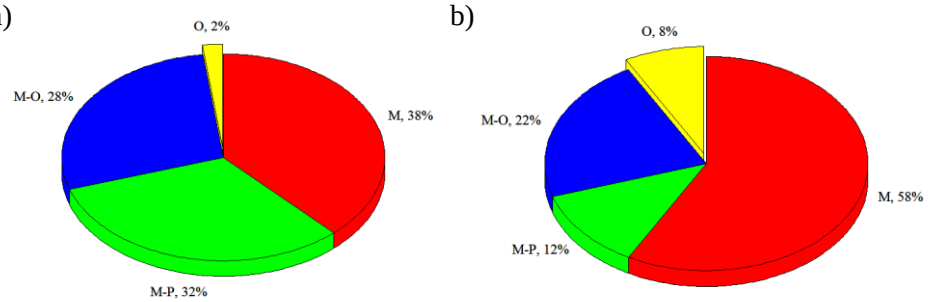
Tabela nr 3. Podstawowe parametry statystyczne C – org., N – ogółem, C/N oraz $CaCO_3$ w próbkach pobranych z poziomu podpowierzchniowego

Właściwość	Min.– maks.	Średnia	Średnia geometryczna	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności
C– org. [g kg^{-1}]	0,88 – 178,70	36,25	13,61	45,24	124,8 %
N– ogółem [g kg^{-1}]	0,01 – 12,13	2,72	1,12	3,10	114.0 %
C/N	7,3 – 100,0	17,9	15,2	14,3	79,8 %
$CaCO_3$ [g kg^{-1}]	0,53 – 63,5	60,24	26,08	43,32	71,9 %

Podobne relacje zaobserwowano w zawartości azotu ogółem (N – ogółem), która mieściła się w zakresie 0,78 – 9,48 g kg^{-1} w próbkach z poziomu powierzchniowego i 0,01 – 12,13 g kg^{-1} w próbkach z poziomu podpowierzchniowego (Tab. 2 i 3). Większe zróżnicowanie zawartości tego składnika w poziomach podpowierzchniowych potwierdziły wyższe niż w poziomie powierzchniowym wartości SD (3,10) i CV (114,0) (Tab. 3). Jednakże w odróżnieniu od średniej zawartości C – org. średnia zawartość N– ogółem była nieco wyższa w poziomie powierzchniowym (3,11 g kg^{-1}), niż w poziomie podpowierzchniowym (2,72 g kg^{-1}) (Tab. 2 i 3). Potwierdza to również mniejsza wartość stosunku węgla do azotu (C/N) w poziomie powierzchniowym.

Dla zobrazowania zróżnicowania gleb badanego obszaru pod względem zawartości substancji organicznej dokonano podziału zebranych próbek glebowych pod względem zawartości C– org. na utwory mineralne (M) (0 – 3 %), mineralno – próchniczne (M – P) (3– 10 %), mineralno – organiczne (M – O) (10 – 20 %) i organiczne (O) (> 20 %) i obliczono ich udział w próbkach z poziomu powierzchniowego i poziomu podpowierzchniowego, które przedstawiono na rysunku 6.

a) b)

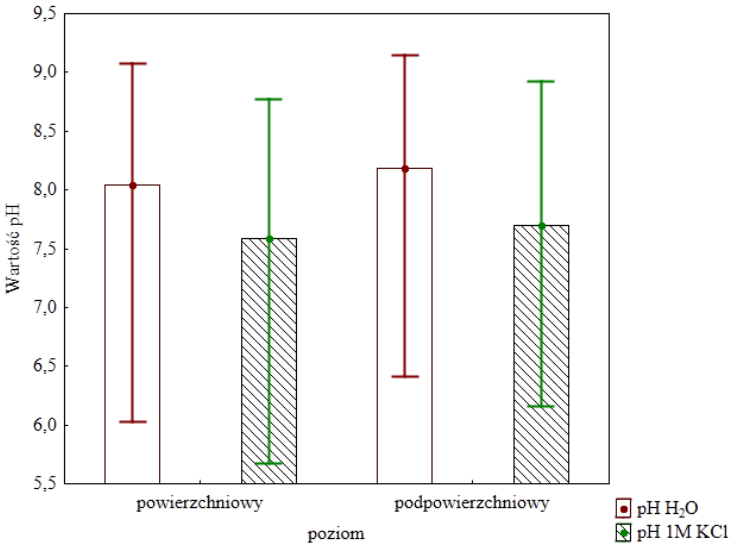


Rys. 6. Zróżnicowanie próbek pod względem zawartości C – org. w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego (a) i z poziomu podpowierzchniowego (b)

W próbkach z poziomu powierzchniowego największy udział miały utwory mineralne (38%). Jednakże niewiele mniej było w nich utworów mineralno – próchniczych (32%) i mineralno – organicznych (28%) a utwory organiczne stanowiły jedynie 2% badanego poziomu powierzchniowego (Rys. 6 a). W próbkach pobranych z poziomów podpowierzchniowych także dominowały utwory mineralne, których stwierdzono 58 % (Rys. 6b), zaś zawartość utworów organicznych (O) w tych poziomach wynosiła 8%.

Oprócz C – org. w pokrywie glebowej badanego obszaru stwierdzono obecność węgla mineralnego w postaci węglanów, którego zawartość zarówno w poziomie powierzchniowym, jak i podpowierzchniowym była bardzo zróżnicowana czego potwierdzeniem są wysokie wartości współczynnika zmienności (99% – poziom powierzchniowy, 71,9% – poziom podpowierzchniowy). Przeprowadzona analiza wykazała, że 66% próbek pobranych z poziomu powierzchniowego i 52 % próbek pobranych z poziomu podpowierzchniowego gleb Basenu Unisławskiego zawierało węglany. Zawartość ich w poziomie powierzchniowym mieściła się w zakresie 0,53 – 101,0 g kg^{-1}, a w poziomie podpowierzchniowym w zakresie 0,53 – 63,5 g kg^{-1} $CaCO_3$ (Tab. 2 i 3).

Przeprowadzona analiza kwasowości czynnej i wymiennej wykazała, że pokrywa glebowa badanego obszaru charakteryzowała się niskimi i bardzo niskimi wartościami tychże kwasowości. Niższe wartości kwasowości czynnej i wymiennej zaobserwowano w poziomach podpowierzchniowych dla których zakres kwasowości czynnej wyrażonej w jednostkach pH wynosił 6,41 – 9,15 (Rys. 7), przy czym tylko w 10 % pobranych próbek oznaczono pH niższe od 7, a w 68 % próbek pH było wyższe od 8. Również pH w KCl będące wyznacznikiem kwasowości wymiennej miało wysokie wartości, które mieściły się w zakresie 6,61 – 8,92. Jednakże tylko w 38 % pobranych próbek pH w KCl było wyższe niż 8, a w 18 % oznaczono pH w KCl niższe od 7. Natomiast próbki pobrane z poziomu powierzchniowego gleb Basenu Unisławskiego wykazywały wyższe wartości kwasowości czynnej i wymiennej. Wskazują na to niższe wartości pH zarówno oznaczonego w H_2O (kwasowość czynna) jak i w KCl (kwasowość wymienna). Mieściły się w zakresie 6,03 – 9,08 (pH w H_2O) i 5,67 – 8,77 (pH w KCl). W próbkach pobranych z tego poziomu w 8 procentach próbek oznaczono pH w KCl niższe od 6.



Rys. 7. Zakres kwasowości czynnej i wymiennej wyrażonej w jednostkach pH w próbkach pobranych z poziomów powierzchniowych i podpowierzchniowych badanego obszaru

4.2. ZAWARTOŚĆ FORMY CAŁKOWITEJ METALI CIĘŻKICH W POKRYWIE GLEBOWEJ BASENU UNISŁAWSKIEGO.

W badaniach będących przedmiotem niniejszej dysertacji oznaczono formę całkowitą następujących metali: arsenu (As), kadmu (Cd), chromu (Cr), miedzi (Cu), niklu (Ni) ołowiu (Pb), cynku (Zn). Metale te oznaczono zarówno w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego, jak i poziomu podpowierzchniowego. Na podstawie analizy uzyskanych wyników stwierdzono występowanie dużego zróżnicowania zawartości metali ciężkich w obrębie badanego obszaru, mimo że zróżnicowanie między badanymi poziomami było niewielkie. Jednakże przeprowadzona analiza rozkładu otrzymanych wyników wykazała indywidualizm każdego z badanych metali, co spowodowało, że zostaną one omówione osobno. Szczegółowe wyniki dotyczące zawartości formy całkowitej badanych metali ciężkich zamieszczono w tabeli 4 i 5.

Tabela 4. Zawartość całkowita analizowanych metali ciężkich w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego badanego obszaru

Nr punktu	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	[mg/kg]						
1	7,28	1,160	33,00	3,82	17,80	2,96	33,40
2	49,30	1,740	13,50	23,80	37,80	18,30	11,50
3	19,70	0,067	35,30	6,21	19,80	4,25	33,30
4	35,60	0,386	50,80	14,40	60,90	10,30	70,00
5	44,10	1,690	25,00	17,60	105,00	14,30	162,00
6	33,40	0,202	25,70	9,41	21,30	12,80	53,90
7	28,50	0,051	24,40	4,48	21,60	12,90	37,80
8	23,60	0,052	20,30	4,36	14,20	19,30	31,40
9	28,20	0,084	48,90	16,00	29,50	30,70	57,80
10	2,68	0,091	6,36	3,71	4,71	24,60	23,00
11	15,30	0,165	51,00	13,30	33,10	28,80	54,80
12	11,80	0,061	57,90	8,53	30,50	22,40	41,80
13	19,20	0,241	49,10	11,90	24,30	82,00	52,70
14	3,09	0,087	27,20	3,53	10,30	30,10	22,60
15	17,00	0,062	110,00	17,10	52,60	17,50	46,90
16	2,68	0,052	3,64	1,47	7,40	18,40	11,50
17	3,20	0,061	48,80	24,90	36,60	6,31	65,40
18	2,26	0,073	40,00	12,60	30,90	0,71	52,40
19	3,69	0,097	40,90	16,80	29,10	3,07	71,10
20	0,95	0,032	17,70	4,55	14,00	2,53	15,60
21	2,68	0,098	23,90	6,91	21,10	3,77	27,60
22	1,88	0,071	11,90	4,15	4,08	8,31	22,00
23	3,67	0,227	29,80	7,48	9,35	8,51	35,00
24	3,24	0,047	27,40	7,25	21,20	2,13	32,00
25	1,11	0,034	27,10	4,05	22,40	3,17	18,80
26	2,13	0,082	19,70	3,24	23,00	7,05	17,10
27	0,66	0,076	8,62	3,69	2,59	5,85	22,70
28	0,64	0,081	9,61	3,77	19,70	6,37	20,70
29	0,64	0,089	11,40	16,70	26,00	2,69	58,30
30	2,61	0,038	16,70	13,40	29,80	3,24	52,60
31	1,39	0,079	13,90	10,00	21,40	1,11	19,40
32	31,30	0,025	19,70	6,24	17,70	1,81	26,30
33	1,29	0,074	9,85	3,31	22,10	11,50	21,40
34	12,20	0,049	21,20	9,06	18,80	4,05	46,70
35	7,16	0,449	13,40	15,80	11,80	3,51	25,00
36	3,42	0,830	7,44	12,60	4,52	15,80	37,30
37	1,16	0,458	28,20	10,70	13,80	6,64	29,00
38	2,22	0,453	15,60	7,03	13,60	7,75	16,70
39	2,97	0,520	45,70	9,83	30,20	4,66	32,30
40	1,03	0,591	20,30	14,40	23,00	14,90	51,00
41	1,51	0,773	20,50	60,80	16,20	15,30	8,49
42	2,07	0,278	17,30	8,61	10,40	2,61	21,90
43	11,40	0,321	19,70	8,90	10,30	8,82	27,20
44	12,90	0,322	31,50	14,80	13,30	7,97	26,80
45	18,90	0,400	29,30	13,50	26,30	23,90	41,00
46	26,30	0,603	19,90	14,30	20,10	18,00	44,70
47	3,16	0,301	30,10	10,80	18,60	1,63	19,00
48	4,09	0,405	46,40	13,30	30,30	6,06	45,20
49	37,30	0,302	10,90	13,60	12,90	1,31	45,10
50	2,17	0,501	33,00	8,32	0,50	0,85	14,60

Tabela 5. Zawartość całkowita analizowanych metali ciężkich w próbkach pobranych z poziomu podpowierzchniowego badanego obszaru

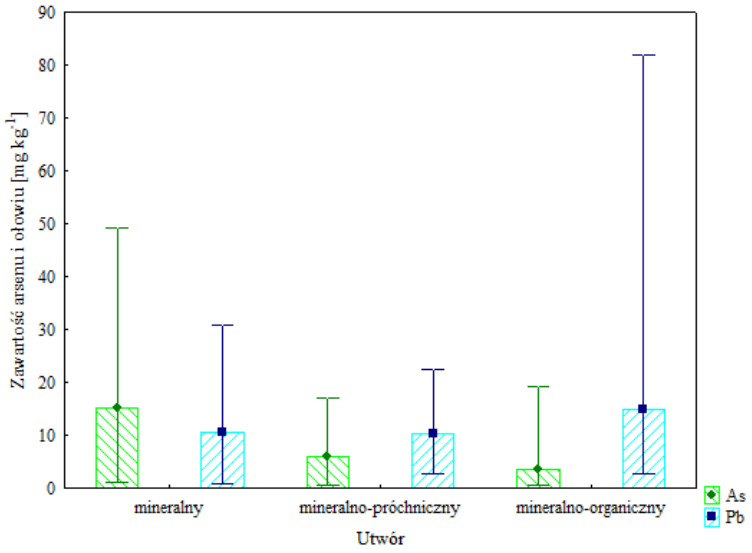
Nr punktu	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	[mg/kg]						
1	27,30	1,350	28,70	1,25	16,40	1,54	23,20
2	26,50	0,434	87,70	11,40	39,30	2,35	36,00
3	6,33	0,015	12,00	0,13	4,65	0,26	9,02
4	18,30	0,730	152,00	21,60	145,00	5,26	63,20
5	49,10	2,040	137,00	21,40	124,00	9,43	62,30
6	20,40	0,065	28,20	6,25	23,20	16,10	37,50
7	3,70	0,020	3,52	0,38	3,00	4,40	9,01
8	45,20	0,061	189,00	12,60	78,60	31,40	62,70
9	30,60	0,061	92,80	15,80	53,80	34,30	60,30
10	2,02	0,045	6,18	0,41	0,64	18,20	11,60
11	22,70	0,036	44,20	12,20	27,80	24,20	47,80
12	21,20	0,027	18,30	2,52	7,56	12,20	6,85
13	15,80	0,096	20,60	5,29	5,67	40,20	23,90
14	20,40	0,020	175,00	3,87	66,40	10,20	7,72
15	26,90	0,102	41,00	13,00	25,10	19,40	48,70
16	24,50	0,063	1,10	0,94	9,01	15,00	1,17
17	10,50	0,059	50,50	19,60	39,10	4,12	56,20
18	8,58	0,031	32,00	20,90	51,20	3,73	73,40
19	6,70	0,061	46,90	21,70	59,30	3,21	66,30
20	0,76	0,020	14,50	2,39	9,94	1,40	9,88
21	4,11	0,088	13,40	3,99	7,97	2,46	14,40
22	1,56	0,053	9,37	4,14	9,48	0,95	13,80
23	1,91	0,044	18,50	4,27	6,66	3,12	18,30
24	1,45	0,041	22,30	3,38	11,70	2,62	12,10
25	0,89	0,041	6,53	2,46	1,57	10,20	11,70
26	0,56	0,035	15,80	1,91	5,68	10,80	12,40
27	0,23	0,016	12,60	1,98	5,38	2,37	10,70
28	0,25	0,026	7,68	2,21	3,46	2,53	11,60
29	0,76	0,056	31,10	21,70	37,40	3,17	37,30
30	8,26	0,043	40,80	25,10	40,60	3,26	73,70
31	4,41	0,044	15,20	20,50	31,80	0,70	62,60
32	36,40	0,030	16,80	7,28	13,70	1,88	23,70
33	2,58	0,020	7,80	1,97	3,89	0,52	13,50
34	9,25	0,020	27,40	7,12	20,30	1,70	38,40
35	17,80	0,450	16,60	10,40	11,00	1,21	22,70
36	15,60	0,723	4,99	5,98	6,07	3,90	17,00
37	4,19	0,298	10,80	5,81	8,82	2,50	10,80
38	21,90	0,495	13,90	15,00	15,30	8,47	24,70
39	0,69	0,485	8,52	9,23	31,10	2,42	14,30
40	27,10	0,654	0,26	7,83	3,88	35,30	22,00
41	1,06	0,754	4,55	12,20	4,94	20,20	30,30
42	30,00	0,465	0,31	7,39	6,15	3,62	19,90
43	10,10	0,400	22,20	11,00	13,70	36,60	72,00
44	0,73	0,356	40,30	9,82	16,80	3,23	24,90
45	16,60	0,192	4,16	6,73	8,86	1,38	11,90
46	21,20	0,555	23,20	15,00	22,50	1,80	35,40
47	0,82	0,441	32,40	6,66	38,10	16,00	6,12
48	14,80	0,468	49,90	20,90	31,30	6,82	52,00
49	18,30	0,526	13,20	27,00	12,30	2,40	43,70
50	0,88	0,296	30,10	5,67	0,30	8,43	5,12

Całkowita zawartość arsenu w poziomie powierzchniowym mieściła się w zakresie 0,6–49,3 mg kg^{-1}. Średnia arytmetyczna zawartość arsenu w tym poziomie wynosiła 11, 1 mg kg^{-1}, natomiast średnia geometryczna 5,2. Zawartość arsenu w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego badanego obszaru wykazała bardzo dużą zmienność czego potwierdzeniem jest wysoka wartość odchylenia standardowego (SD – 13,00) oraz współczynnika zmienności (CV – 116,1 %). Jednakże w większość pobranych próbek stwierdzono niższą od średniej arytmetycznej zawartość tego pierwiastka na co wskazuje wartość skośności (Sk – 1,35) oraz niższa od średniej wartość mediany (Me 3,33 mg kg^{-1}) (Tab. 6).

Tabela 6. Wybrane parametry statystyczne formy całkowitej analizowanych metali ciężkich w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego

Parametry statystyczne	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	11,1	0,301	27,4	11,1	22,3	11,4	37,1
Średnia geometryczna	5,2	0,161	22,6	8,9	17,2	6,9	31,7
Min	0,6	0,025	3,6	1,5	0,5	0,7	8,5
Max	49,3	1,740	110	60,8	106	82	162
Mediana	3,33	0,097	24,2	9,62	20,6	7,4	32,2
Skośność	1,35	2,43	2,11	3,60	2,84	3,41	2,93
Kurtoza	0,82	6,50	7,61	18,80	12,31	16,52	13,71
Odchylenie standardowe	13,0	0,38	18,1	8,98	16,8	13,1	24,2
Odchylenie geometryczne	3,65	3,06	1,91	1,97	2,33	2,84	1,75
Współczynnik zmienności	116,1	126,2	66,1	80,9	75,3	114,9	65,2

Porównanie zawartości tego pierwiastka w poszczególnych utworach poziomu powierzchniowego wykazało że najwyższą średnią zawartością arsenu charakteryzowały się utwory mineralne, natomiast najniższą średnią utwory mineralno – organiczne (Rys. 8).



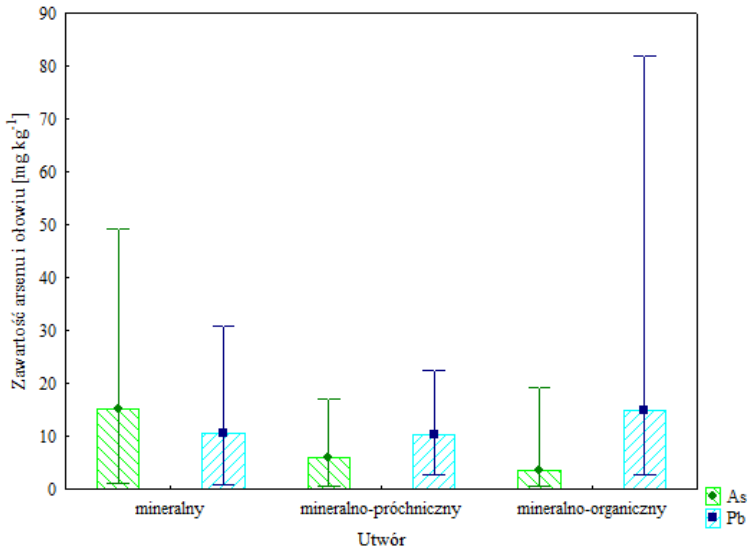
Rys. 8. Zawartość całkowita arsenu i ołowiu w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego badanego obszaru

Zbliżony zakres (0,2 – 49,1 mg kg^{-1}), jak i zmienność (CV – 94,7 %) całkowitej zawartość arsenu stwierdzono również w próbkach pobranych z poziomów podpowierzchniowych gleb Basenu Unisławskiego. Jednakże średnia całkowita zawartość arsenu w próbkach podpowierzchniowych była wyższa i wynosiła 13,2 mg kg^{-1} przy czym podobnie jak w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego w większości próbek stwierdzono niższe od średniej zawartości tego pierwiastka (Sk – 0,90), niższa od średniej wartość mediany – 9,68 mg kg^{-1}) przy nieco większym rozrzucie (K – 0, 31) (Tab. 7).

Tabela 7. Wybrane parametry statystyczne formy całkowitej analizowanych metali ciężkich w próbkach pobranych z poziomu podpowierzchniowego

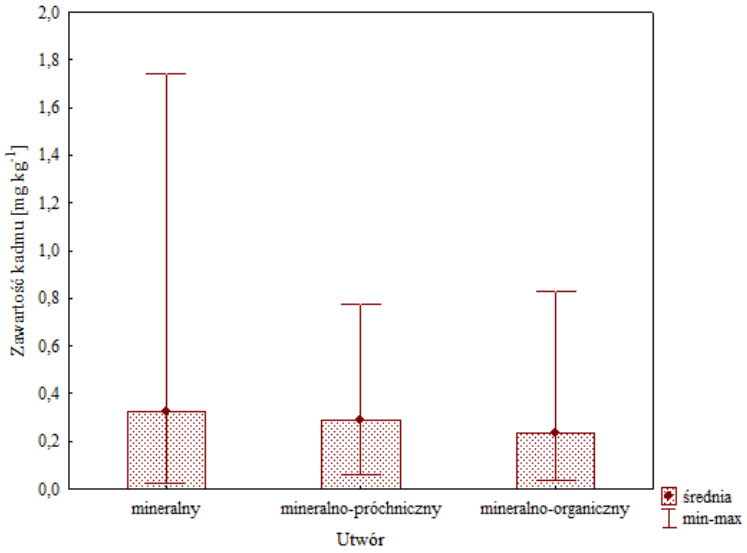
Parametry statystyczne	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	13,2	0,269	34,0	9,6	24,4	9,1	29,7
Średnia geometryczna	6,2	0,111	17,3	6,0	13,1	4,8	21,7
Min	0,2	0,015	0,3	0,1	0,3	0,3	1,2
Max	49,1	2,0	189,0	27,0	146,1	40,2	73,7
Mediana	9,68	0,062	18,4	7,2	13	3,68	23,0
Skośność	0,90	2,68	2,39	0,71	2,47	1,62	0,72
Kurtoza	0,31	9,49	5,31	– 0,66	7,15	1,71	– 0,85
Odchylenie standardowe	12,5	0,38	43,4	7,54	29,4	10,7	21,7
Odchylenie geometryczne	4,53	4,00	3,83	3,21	3,44	3,31	2,39
Współczynnik zmienności	94,7	141,3	127,6	77,8	120,5	116,9	73,1

W poziomie podpowierzchniowym najwyższą średnią zawartością tego pierwiastka charakteryzowały się utwory mineralne (14,97 mg kg^{-1}), jednakże zbliżoną średnią jego zawartość stwierdzono również w utworach organicznych (14,46 mg kg^{-1}). Natomiast najniższą zawartość stwierdzono podobnie jak w poziomie powierzchniowym w utworach mineralno – organicznych (5,53 mg kg^{-1}) (Rys. 9).



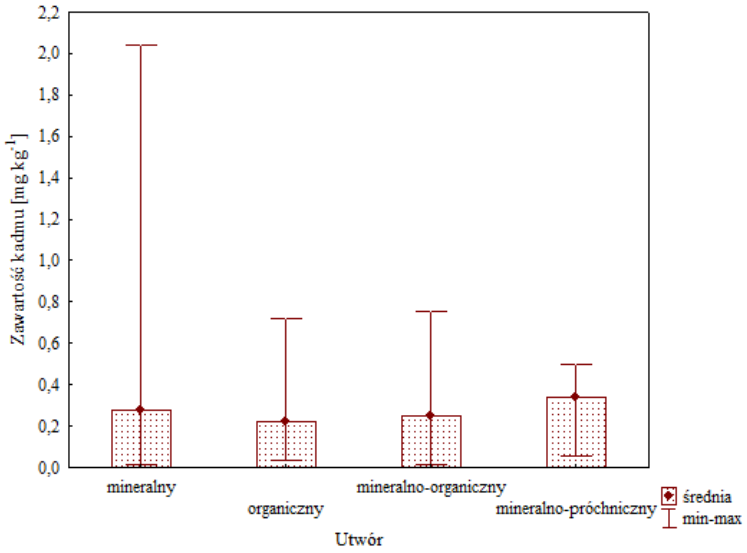
Rys. 9. Zawartość całkowita arsenu i ołowiu w próbkach pobranych z poziomu podpowierzchniowego badanego obszaru

Próbki pobrane z poziomu powierzchniowego badanego obszaru pod względem całkowitej zawartości kadmu wykazywały bardzo dużą zmienność, co potwierdziła wysoka wartość współczynnika zmienności (CV). Oznaczone zawartości mieściły się w zakresie 0,025 – 1,740 mg kg^{-1}. Natomiast średnia całkowita zawartość Cd wynosiła 0,301 mg kg^{-1} i była wyraźnie wyższa od mediany (Me – 0,097 mg kg^{-1}), co świadczy o asymetrii prawostronnej. Potwierdziła to wartość skośności (Sk) wynosząca 2,43. Jednakże otrzymane wyniki skupione była wokół średniej na co wskazuje leptokurtyczny ich rozkład (K – 6,50) (Tab. 6). Największą średnią całkowitą zawartością kadmu charakteryzowały się utwory mineralne (0,325 mg kg^{-1}), natomiast najniższą utwory miner.–org. (0,232 mg kg^{-1}) (Rys. 10).



Rys. 10. Zawartość całkowita kadmu w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego badanego obszaru

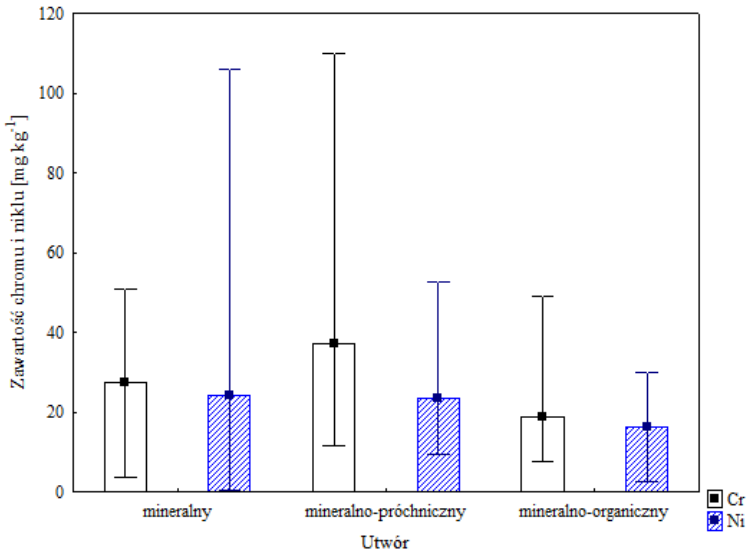
Nieco niższe całkowite zawartości Cd oznaczono w próbkach pobranych z poziomów podpowierzchniowych. Wskazuje na to średnia arytmetyczna zawartość wynosząca 0,269 mg kg^{-1} wyników mieszczących się w zakresie 0,015 – 2,04 mg kg^{-1}, przy większym udziale wyników poniżej średniej (Me – 0,062 mg kg^{-1}). Wyniki te charakteryzują się jeszcze większą koncentracją, na co wskazuje wyższa niż w próbkach powierzchniowych wartość kurtozy (K – 9,49) oraz występowaniem wartości odstających, na co wskazuje dużo niższa wartość średniej geometrycznej (SG – 0,111 mg kg^{-1}). Potwierdzeniem występowania wartości odstających może być również wysoka wartość współczynnika zmienności (CV – 141,3 %) (Tab. 7). W odróżnieniu od poziomu powierzchniowego w poziomach podpowierzchniowych najwyższą średnią zawartość tego pierwiastka stwierdzono w utworach mineralno – próchnicznych (0,340 mg kg^{-1}), a najniższą w utworach organicznych (0,222 mg kg^{-1}). Średnie zawartości tego pierwiastka stwierdzono w M i M -O (Rys. 11).



Rys. 11. Zawartość całkowita kadmu w próbkach pobranych z poziomu podpowierzchniowego badanego obszaru

Zawartość ołowiu w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego Basenu Unisławskiego mieściła się w zakresie od 0,7 do 82,0 mg kg^{-1} i wykazywała dużą zmienność, co potwierdza wysoka wartość odchylenia standardowego (13,1 mg kg^{-1}) oraz współczynnika zmienności (CV – 114,9 %). Rozkład tej cechy w populacji próbek poziomu powierzchniowego jest leptokurtyczny (K – 16,52) o dużej asymetrii prawostronnej (Sk – 3,41). Mimo tak dużej koncentracji wokół średniej w poziomie powierzchniowym stwierdzono zawartości ołowiu znacznie odbiegające od średniej, co potwierdza znacznie niższa od średniej arytmetycznej wartość średniej geometrycznej (Tab. 6) Najwyższą średnią zawartością ołowiu (14,9 mg kg^{-1}) charakteryzowały się utwory mineralno – organiczne. Natomiast w utworach mineralnych i mineralno – próchnicznych średnia zawartość tego pierwiastka wynosiła odpowiednio: 10,9 mg kg^{-1} w M i 10,2 mg kg^{-1} w MP (Rys. 8).
Podobną zmienną zawartością ołowiu charakteryzowały się próbki pobrane z poziomów podpowierzchniowych badanego obszaru, co obrazuje zbliżona wartość współczynnika zmienności (CV – 116,9 %) jak i wartość odchylenia standardowego (SD – 10,7 mg kg^{-1}). Średnia zawartość Pb w tychże próbkach wynosiła 9,1 mg kg^{-1}. Również rozkład otrzymanych wyników był leptokurtyczny o asymetrii prawostronnej z występującymi zawartościami znacznie odbiegającymi od średniej zawartości, gdyż różnica między średnią arytmetyczną a średnią geometryczna była znaczna i wynosiła 4,4 mg kg^{-1} (Tab. 7). Analiza zawartości Pb w poszczególnych utworach występujących w poziomie podpowierzchniowym Basenu Unisławskiego wykazała, że utwory

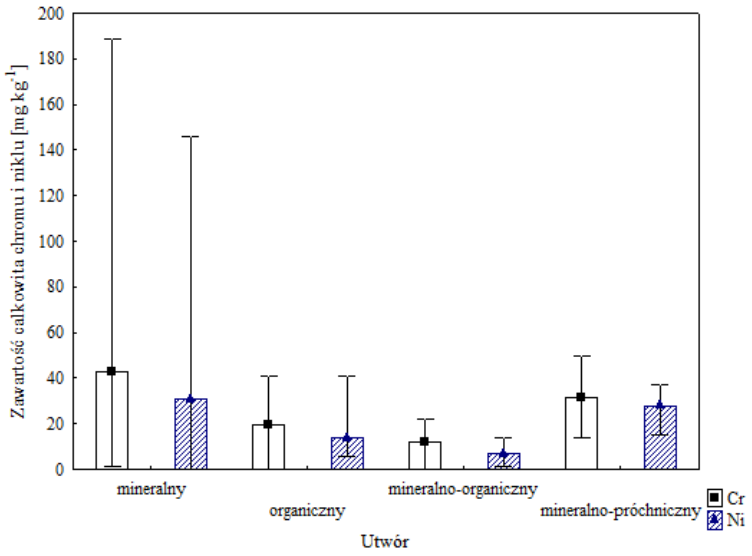
mineralno – organiczne charakteryzowały się najwyższą zawartością Pb (13,9 mg kg^{-1}) i była to zawartość znacznie przekraczająca średnią zawartość dla wszystkich próbek pobranych z poziomów podpowierzchniowych. Znacznie niższe zawartości ołowiu oznaczono w utworach mineralno – próchnicznych (6,2 mg kg^{-1}) i mineralnych (7,6 mg kg^{-1}) (Rys. 9).
Zawartość chromu w poziomie powierzchniowym badanego obszaru mieściła się w szerokim zakresie (3,6 – 110,0 mg kg^{-1}) przy średniej arytmetycznej wynoszącej 27,4 mg kg^{-1}. Współczynnik zmienności dla tego pierwiastka wynosił 66,1 % przy odchyleniu standardowym 18,1 mg kg^{-1}. Populacja uzyskanych wyników wykazywała asymetrię prawostronną (Sk – 2,11) oraz leptokurtyczny rozkład (K – 7,61). Niższa wartość mediany (Me – 24,2 mg kg^{-1}) wskazuje, że większość próbek z tego poziomu zawierała mniejsze od średniej zawartości chromu (Tab. 6). Porównanie zawartości chromu w poszczególnych utworach występujących w tym poziomie wykazało, że największe ilości tego pierwiastka zawierały utwory mineralno – próchniczne (37,2 mg kg^{-1}), natomiast najniższe utwory mineralno – organiczne (18,8 mg kg^{-1}) (Rys. 12).



Rys. 12. Zawartość całkowita chromu i niklu w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego badanego obszaru

Poziomy podpowierzchniowe charakteryzowały się wyższą średnią zawartością chromu (34,0 mg kg^{-1}) oraz bardzo szerokim zakresem wynoszącym 0,3 – 189, 0 mg kg^{-1} Cr. Jednakże próbki pobrane z poziomów podpowierzchniowych charakteryzowały się znaczenie większą zmiennością co potwierdziła większa wartość współczynnika zmienności (127,6).

Również wyższą wartość miało odchylenie standardowe (43,40 mg kg^{-1}). Mimo tak dużej zmienności rozkład otrzymanych wyników był leptokurtyczny z asymetrią prawostronną (Tab. 7). Spośród występujących w tym poziomie utworów największą zawartość chromu posiadały utwory mineralne (42,9 mg kg^{-1}Cr), natomiast najmniejszą utwory mineralno – organiczne (12,0 mg kg^{-1}). Zbliżoną do średniej zawartości chromu miały utwory mineralno – próchnicze (31,6 mg kg^{-1}) (Rys.13).



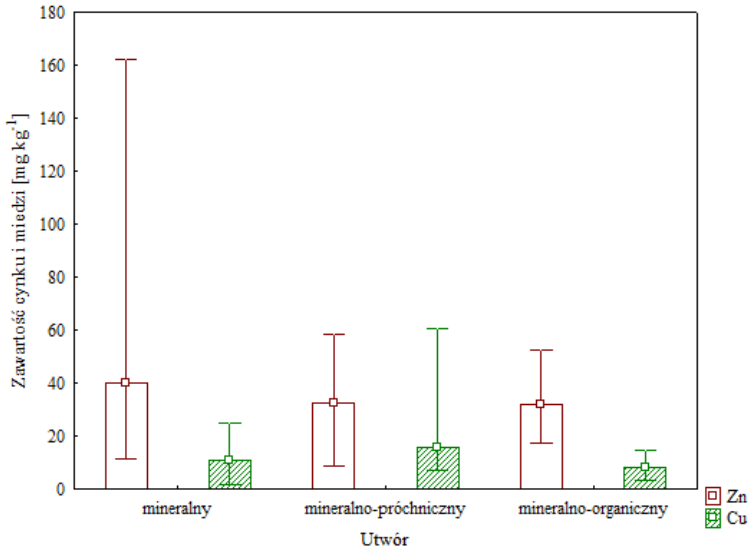
Rys. 13. Zawartość całkowita chromu i niklu w próbkach pobranych z poziomu podpowierzchniowego badanego obszaru

Średnia zawartość niklu w poziomie powierzchniowym Basenu Unisławskiego była zbliżona do średniej zawartości chromu i wynosiła 22,3 mg kg^{-1}. Jednakże zakres zawartości był szerszy (0,5 – 106 mg kg^{-1}) a jego zmienność była większa (CV – 75,3), niż ta wyliczona dla chromu. Podobnie jak dla chromu uzyskano również silnie prawostronny (Sk – 2,84) rozkład leptokurtyczny (K – 12,3). Duże zróżnicowanie między wartością średniej geometrycznej a średniej arytmetycznej (Tab. 6) wskazuje na występowanie zawartości Ni znacznie odstających od wartości średniej. Analiza zawartości tego pierwiastka w poszczególnych utworach wykazała, że utwory mineralne i mineralno – próchniczne zawierały zbliżoną jego zawartość (M – 23,9, a MP – 23,3 mg kg^{-1}) przy czym utwory mineralne charakteryzowały się bardzo szerokim zakresem zawartości Ni. Natomiast znacznie mniej tego pierwiastka zawierały utwory mineralno – organiczne (16,4 mg kg^{-1}) (Rys. 12).

Chociaż próbki pobrane z poziomów podpowierzchniowych badanej pokrywy glebowej charakteryzowały się zbliżoną średnią zawartością do tej

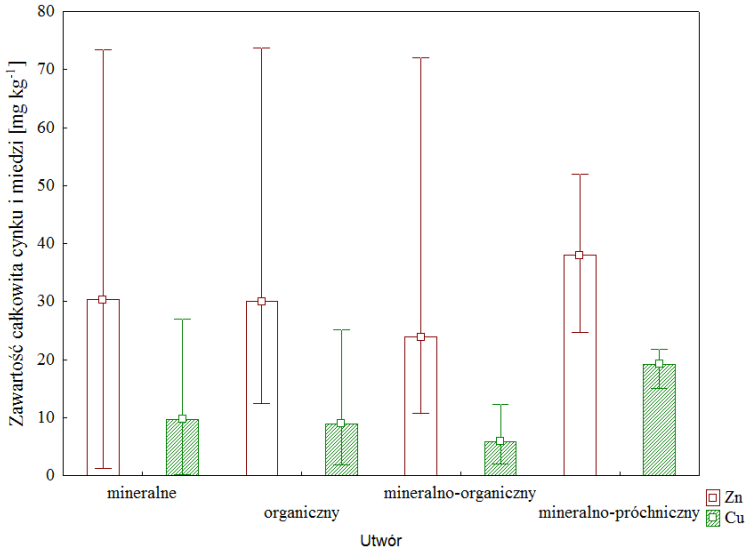
stwierdzonej w poziomie powierzchniowym (Tab. 7) to oznaczony zakres ich był znacznie szerszy (0,3 – 146,1 mg kg^{-1}) a zmienność większa (CV – 120,5 %). Mimo, że wyliczona dla tej populacji próbek wartość kurtozy i skośności była niższa niż w poziomie powierzchniowym (K – 7,15; Sk – 2,45) to również ona charakteryzowała się rozkładem leptokurtycznym o asymetrii prawostronnej. W próbkach tych jeszcze wyraźniej uwidacznia się występowanie wyników ekstremalnie odbiegających od średniej, co pokazuje znaczna różnica między średnią arytmetyczną, a geometryczną, jak również znacznie niższą wartość odchylenia geometrycznego (SG) od wartości odchylenia standardowego (SD) (Tab. 7). W warstwie podpowierzchniowej, podobnie jak w poziomie powierzchniowym, największe nagromadzenie niklu stwierdzono w utworach mineralnych (M – 30,7 mg kg^{-1}) i mineralno – próchnicznych (MP – 28,0 mg kg^{-1}), natomiast najniższe w utworach mineralno – organicznych (MO – 7,2 mg kg^{-1}). Utwory organiczne (O) zawierały 13, 9 mg kg^{-1} niklu (Rys. 13).

Miedź w poziomie powierzchniowym badanego obszaru występowała w ilości od 1,5 do 60,80 mg kg^{-1} przy średniej zawartości wynoszącej 11,1 mg kg^{-1} Cu. Otrzymane wyniki wykazywały dużą koncentrację na co wskazuje wysoka wartość kurtozy (K – 18,8) oraz asymetria prawostronna (Sk – 3,60), przy znacznej zmienności na co wskazuje wysoka wartość współczynnika zmienności (80,9 %). Zbliżona do średniej wartość mediany wskazuje, że znaczna część uzyskanych wyników oscyluje wokół średniej zawartości tego pierwiastka (Tab. 6). Największą zawartością miedzi w poziomie powierzchniowym charakteryzowały się utwory mineralno–próchniczne, dla których średnia zawartość wynosiła 15,9 mg kg^{-1} Cu, natomiast najniższą zawartość stwierdzono w próbkach pobranych z utworów mineralno – organicznych (śr. – 7,9 mg kg^{-1}) (Rys. 14).



Rys. 14. Zawartość całkowita miedzi i cynku w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego badanego obszaru

Nieco niższą średnią zawartością miedzi wynoszącą 9,6 mg kg^{-1} charakteryzowały się poziomy podpowierzchniowe. Również zakres w którym mieściły się oznaczone w badanych próbkach zawartości był węższy niż w poziomie powierzchniowym badanego obszaru (0,13 – 27,0 mg kg^{-1}). Mimo to zmienność zawartości Cu w tych poziomach była zbliżona do zmienności jaką charakteryzował się poziom powierzchniowy. Wskazuje na to zbliżona wartość odchylenia standardowego (SD – 7,54), jak i współczynnika zmienności (CV – 77,8 %). Jednakże analiza rozkładu uzyskanych wyników wykazała, że jest on odmienny od rozkładu charakteryzującego poziom powierzchniowy, gdyż populacja ta charakteryzowała się ujemną wartością kurtozy (K – 0,66), co wskazuje na rozkład platokurtyczny o niewielkiej prawostronnej asymetrii (Sk – 0,71) (Tab. 7). Największe średnie nagromadzenie Cu oznaczono w utworach mineralno – próchnicznych (19,2 mg kg^{-1}), natomiast najmniejsze występowało w utworach mineralno – organicznych (5,9 mg kg^{-1}). Utwory organiczne i mineralne zawierały zbliżone do siebie ilości tego pierwiastka (M – 9, 9; O – 8,9 mg kg^{-1}) (Rys. 15).



Rys. 15. Zawartość całkowita miedzi i cynku w próbkach pobranych z poziomu podpowierzchniowego badanego obszaru

Zawartość cynku w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego wykazywała zmienność zbliżoną do zmienności zawartości chromu, na co wskazuje podobna wielkość współczynnika zmienności, który dla cynku miał wartość 65,2 %. Średnia zawartość Zn wynosiła 37,1 mg kg^{-1}, przy zakresie od 8,5 do 162,0 mg kg^{-1}. Rozkład tej cechy podobnie jak większości analizowanych pierwiastków był leptokurtyczny z wyraźną asymetrią prawostronną, co wskazuje na przewagę próbek zawierających mniejsze od średniej ilości cynku (Tab. 6). Największą jego średnią zawartość stwierdzono w utworach mineralnych (40,12 mg kg^{-1}). Utwory mineralno – organiczne i mineralno – próchniczne zawierały odpowiednio 31,68 mg kg^{-1} Zn – M– O oraz 32,70 mg kg^{-1} Zn – M– P (Rys. 14). Natomiast próbki pobrane z poziomów podpowierzchniowych charakteryzowały się niższą zawartością Zn (śr. – 29,7 mg kg^{-1}) i węższym zakresem wartości 1,17 – 73,7 mg kg^{-1}. Jednakże mimo mniejszego zakresu zmienność zawartości Zn była nieco wyższa, na co wskazuje wyższa wartość CV (73, 1 %). Inny był również rozkład tej cechy w tej populacji próbek, gdyż był on platokurtyczny z niewielką asymetrią prawostronną. Podobnie jak w przypadku Cu również dla cynku uzyskano wyniki znacznie obiegające od średniej, na co wskazuje wartość GS (Tab. 7). Analiza zawartości cynku w poszczególnych utworach występujących w poziomach podpowierzchniowych wykazała, że największą zawartością Zn charakteryzowały się utwory mineralno – próchniczne (38,00 mg kg^{-1}), natomiast najmniejszą utwory mineralno – organiczne (23,86 mg kg^{-1}). Utwory mineralne i organiczne zawierały podobną ilość tego pierwiastka (30,28 i 30,00 mg kg^{-1}) (Rys.15).

4.3. ZAWARTOŚĆ I UDZIAŁ FORM METALI CIĘŻKICH EKSTRAHOWANYCH DTPA W POKRYWIE GLEBOWEJ BASENU UNISŁAWSKIEGO

W badaniach będących przedmiotem niniejszej rozprawy oprócz całkowitej zawartości metali takich jak Ar, Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, i Zn, w pokrywie glebowej Basenu Unisławskiego analizowano również zawartość form tych pierwiastków ekstrahowanych DTPA. Należy wspomnieć, że zawartość i udział metali ciężkich ekstrahowanych DTPA w niniejszej pracy traktowane są jako miara bioprzyswajalności tych pierwiastków. Zawartości tych form w poszczególnych próbkach pobranych zarówno z poziomu powierzchniowego, jak i podpowierzchniowego zamieszczono odpowiednio w tabeli 8 i 9.

Średnia zawartość arsenu ekstrahowanego DTPA (As – DTPA) w poziomie powierzchniowym Basenu Unisławskiego wynosiła 0,27 mg kg^{-1}, a zakres jego zawartości wynosił 0,013 – 1,14 mg kg^{-1}. Zmienność zawartości tych form była podobna do zmienności całkowitej zawartości arsenu w badanym poziomie powierzchniowym, na co wskazuje zbliżona wartość współczynnika zmienności (113,3%), lecz ich rozkład mimo że charakteryzował się również asymetrią prawostronną był bardziej leptokurtyczny, co potwierdza wyższa wartość kurtozy (K – 2,11) (Tab. 10). Również udział As – DTPA w As – całkowitym był bardzo zróżnicowany i mieścił się w zakresie od 0,1 do 75, 9 % przy średniej wynoszącej 9,7 %. Największy udział As – DTPA w As – cał. stwierdzono w próbce 37.

Tabela 8. Zawartość form ekstrahowanych roztworem DTPA analizowanych metali ciężkich w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego badanego obszaru

Nr punktu	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	[mg/kg]						
1	0,105	0,080	0,145	1,060	1,310	0,640	1,660
2	0,047	0,398	0,127	3,770	0,665	9,360	8,370
3	0,638	0,046	0,060	1,190	1,510	0,479	1,420
4	0,474	0,160	0,238	2,120	0,345	1,320	6,340
5	0,061	0,132	0,292	2,660	0,793	1,020	1,350
6	0,584	0,082	0,170	1,310	0,427	1,190	1,850
7	0,051	0,019	0,217	2,550	0,297	1,600	5,700
8	0,513	0,036	0,035	1,550	0,839	1,320	1,830
9	0,046	0,051	0,261	2,490	1,300	1,200	1,580
10	0,100	0,082	0,261	0,769	0,882	0,416	1,970
11	0,385	0,051	0,327	2,040	0,382	1,149	1,610
12	0,113	0,050	0,160	1,490	0,576	1,320	2,720
13	0,202	0,073	0,044	1,070	0,790	1,013	2,120
14	1,057	0,038	0,055	0,663	0,242	0,976	2,400
15	0,229	0,032	0,222	3,060	2,580	1,740	1,330
16	0,073	0,012	0,280	0,128	2,400	0,181	0,748
17	0,067	0,025	0,135	2,960	0,549	1,420	1,590
18	0,098	0,040	0,154	2,300	0,756	0,150	1,050
19	0,046	0,035	0,154	2,150	0,781	1,440	1,030
20	0,070	0,022	0,036	0,455	0,990	0,662	1,370
21	0,087	0,067	0,006	0,777	0,240	3,100	6,770
22	0,051	0,026	0,030	0,481	0,157	0,402	1,510
23	0,104	0,057	0,001	0,671	0,344	0,865	0,463
24	0,364	0,030	0,004	0,859	0,513	0,512	0,318
25	0,083	0,027	0,002	0,378	0,091	0,794	1,160
26	0,118	0,072	0,008	0,368	0,091	0,705	0,767
27	0,469	0,030	0,015	0,486	0,129	0,741	3,300
28	0,096	0,024	0,004	0,625	0,104	0,295	0,708
29	0,102	0,017	0,007	2,190	0,875	0,631	1,070
30	0,013	0,005	0,016	2,600	1,280	0,604	1,350
31	0,417	0,051	0,043	1,660	0,960	0,936	2,220
32	0,033	0,022	0,002	2,320	0,795	0,038	1,660
33	0,030	0,052	0,006	2,260	0,452	1,140	1,180
34	0,042	0,038	0,002	1,210	0,557	0,796	1,130
35	0,416	0,023	0,126	1,270	1,230	0,958	0,676
36	0,132	0,030	0,061	2,280	2,250	2,260	1,170
37	0,881	0,015	0,459	1,250	1,680	3,490	1,330
38	1,140	0,011	0,180	0,554	4,660	3,360	0,447
39	1,010	0,028	0,460	3,040	2,880	3,040	1,030
40	0,374	0,035	0,076	3,000	1,110	7,910	2,990
41	0,090	0,043	0,597	14,10	0,818	5,610	0,971
42	0,242	0,021	0,385	3,090	1,600	0,878	0,879
43	0,115	0,026	0,907	4,240	1,040	2,230	2,190
44	0,285	0,017	0,763	1,140	0,660	2,030	1,150
45	0,130	0,120	0,366	1,600	1,260	0,760	0,360
46	0,247	0,023	0,129	0,256	1,090	1,400	1,190
47	0,084	0,010	0,238	1,320	2,470	0,090	0,820
48	0,160	0,022	0,469	2,640	2,040	1,700	1,610
49	1,130	0,008	0,083	5,040	0,854	0,056	0,964
50	0,087	0,025	0,521	1,590	0,081	0,036	0,573

Tabela 9. Zawartość form ekstrahowanych roztworem DTPA analizowanych metali ciężkich w próbkach pobranych z poziomu podpowierzchniowego badanego obszaru

Nr punktu	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	[mg/kg]						
1	0,064	0,045	0,127	0,606	0,319	0,357	0,757
2	0,032	0,056	0,390	0,969	0,061	0,435	0,654
3	0,598	0,009	0,058	0,114	0,030	0,098	0,361
4	0,494	0,026	0,129	1,490	0,162	0,885	1,035
5	0,076	0,082	0,163	2,790	0,394	0,957	1,068
6	0,459	0,011	0,096	0,773	0,138	0,576	0,550
7	0,060	0,012	0,284	0,084	0,050	0,120	0,487
8	0,469	0,022	0,039	1,440	0,280	8,550	6,990
9	0,076	0,037	0,214	2,440	0,579	0,884	1,070
10	0,080	0,023	0,218	0,130	0,176	0,183	0,470
11	0,094	0,018	0,304	3,040	0,442	1,160	1,797
12	0,198	0,011	0,039	0,511	0,034	0,591	0,760
13	0,824	0,023	0,027	0,572	0,248	0,710	2,410
14	0,218	0,011	0,032	0,221	0,048	0,263	0,680
15	0,110	0,073	0,337	4,970	1,070	1,490	2,620
16	0,131	0,040	0,222	0,074	0,086	0,247	0,382
17	0,074	0,038	0,085	1,940	1,210	1,356	1,350
18	0,038	0,025	0,031	2,730	1,920	1,633	2,070
19	0,074	0,052	0,090	2,680	1,120	0,561	0,847
20	0,066	0,011	0,002	0,165	0,040	0,861	0,787
21	0,090	0,062	0,007	0,481	0,386	2,050	1,110
22	0,049	0,036	0,033	0,267	0,157	0,222	0,308
23	0,081	0,032	0,030	0,404	0,029	0,650	1,240
24	0,600	0,022	0,006	0,349	0,074	0,717	1,270
25	0,125	0,031	0,031	0,368	0,092	0,366	0,522
26	0,068	0,006	0,002	0,234	0,089	0,471	0,508
27	0,406	0,011	0,011	0,339	0,063	0,337	0,556
28	0,118	0,012	0,003	0,303	0,050	0,297	0,225
29	0,030	0,011	0,012	0,725	0,517	0,738	0,409
30	0,029	0,020	0,023	0,955	0,225	0,682	0,747
31	0,519	0,039	0,046	1,490	0,497	0,554	0,230
32	0,064	0,005	0,011	2,170	0,710	0,075	0,627
33	0,073	0,001	0,002	0,556	0,141	0,350	0,274
34	0,023	0,014	0,002	1,690	0,489	0,804	0,467
35	0,519	0,021	0,237	1,030	0,988	0,050	0,955
36	0,299	0,035	0,022	0,797	3,140	1,160	0,572
37	1,260	0,009	0,081	0,977	3,550	1,860	0,716
38	3,150	0,033	0,267	2,570	4,700	4,980	0,903
39	0,238	0,008	0,009	3,060	5,650	0,959	0,545
40	1,030	0,016	0,002	1,530	0,130	6,550	1,480
41	0,097	0,058	0,008	2,660	2,240	2,850	1,500
42	0,599	0,035	0,003	2,220	2,180	1,340	1,290
43	0,101	0,029	0,693	2,130	0,495	10,30	3,220
44	0,046	0,008	0,713	0,461	0,792	1,130	0,883
45	0,137	0,004	0,041	0,949	1,070	0,086	0,660
46	0,321	0,020	0,112	0,771	2,170	0,064	2,170
47	0,025	0,042	0,326	2,420	3,160	2,150	0,236
48	0,264	0,032	0,487	4,970	2,200	3,170	0,886
49	0,789	0,013	0,024	2,500	0,966	1,100	1,140
50	0,074	0,004	0,042	1,680	0,090	3,550	0,240

Analiza zawartości As–DTPA w poszczególnych utworach wykazała, że utwory mineralne i mineralno – próchniczne zawierały zbliżoną średnią ilość tych form arsenu (M – 0,28 mg kg^{-1}, MP – 0,33 mg kg^{-1}), natomiast utwory mineralno – organiczne zawierały tych form średnio 0,17 mg kg^{-1}. Nieco inaczej przedstawiał się udział As–DTPA w As całkowitym w poziomach podpowierzchniowych gdyż największy średni udział stwierdzono w utworach mineralno – organicznych (15,6 %).

Tabela 10. Wybrane parametry statystyczne formy ekstrahowanej DTPA analizowanych metali ciężkich w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego

Parametry statystyczne	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	0,270	0,049	0,187	1,98	1,01	1,52	1,80
Średnia geometryczna	0,154	0,034	0,071	1,42	0,70	0,88	1,38
Min	0,013	0,005	0,001	0,13	0,08	0,04	0,32
Max	1,140	0,398	0,907	14,1	4,66	9,36	8,37
Mediana	0,114	0,031	0,132	1,57	0,81	0,99	1,34
Skośność	1,74	4,49	1,59	4,31	1,94	2,90	2,59
Kurtoza	2,11	24,8	2,65	24,5	5,26	9,39	6,81
Odchylenie standardowe	0,306	0,059	0,206	2,06	0,87	1,81	1,64
Odchylenie geometryczne	2,94	2,20	6,07	2,34	2,60	3,25	2,00
Współczynnik zmienności	113,3	120,4	110,2	104,0	86,1	119,1	91,1

Poziomy podpowierzchniowe gleb Basenu Unisławskiego zawierały od 0,023 do 3,150 mg kg^{-1} przy średniej wynoszącej 0,309 mg $kg^{-1\ 1}$ As–DTPA. Uzyskane wyniki wykazywały dużą koncentrację wokół średniej, co potwierdziła wysoka wartość kurtozy (K – 21,8) oraz asymetria prawostronna (Sk – 4,14). Duża różnica między średnią arytmetyczną, a średnią geometryczną dla As–DTPA może świadczyć o występowaniu wyników odstających od średniej (Tab. 11). Jednakże wysoka wartość współczynnik zmienność (CV – 159,2%) wykazała, że próbki pobrane z poziomów podpowierzchniowych badanego obszaru pod względem zawartości arsenu ekstrahowanego DTPA były bardzo zróżnicowane. Analiza udziału tej formy w arsenie całkowitym wykazała, że mieścił się on w zakresie od 0,1 do 47,2 % , przy średnim udziale wynoszącym 6,2 % (Tab. 13). Badania zawartości tych form arsenu w poszczególnych utworach wykazały największe ich nagromadzenie w utworach mineralno – próchnicznych (1,15 mg kg^{-1}). W pozostałych utworach nagromadzenie As–DTPA było zbliżone, czego dowodzą wartości średnich (M – 0,23, MO – 0,31, O – 0,29 mg kg^{-1}). Natomiast największy udział As–DTPA w arsenie całkowitym wystąpił w utworach mineralno – organicznych (9,8%), a najmniejszy w utworach organicznych (3,5%).

Tabela 11. Wybrane parametry statystyczne formy ekstrahowanej DTPA analizowanych metali ciężkich w próbkach pobranych z poziomu podpowierzchniowego

Parametry statystyczne	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	0,309	0,026	0,123	1,38	0,91	1,34	1,06
Średnia geometryczna	0,150	0,019	0,042	0,87	0,35	0,71	0,79
Min	0,023	0,001	0,002	0,07	0,03	0,05	0,22
Max	3,150	0,082	0,713	4,97	5,65	10,30	6,99
Mediana	0,106	0,022	0,041	0,96	0,39	0,73	0,76
Skośność	4,14	1,08	2,01	1,18	2,08	2,90	3,79
Kurtoza	21,8	0,912	4,10	1,33	4,29	8,83	18,8
Odchylenie standardowe	0,498	0,012	0,169	1,19	1,27	2,08	1,08
Odchylenie geometryczne	3,19	2,32	5,53	2,94	4,47	3,40	2,06
Współczynnik zmienności	161,1	43,3	137,4	86,2	139,7	155,2	104,9

Średnia zawartość form kadmu ekstrahowanych DTPA (Cd–DTPA) w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego z obszaru Basenu Unisławskiego wynosiła 0,049 mg kg^{-1} przy zakresie zawartości wynoszącym 0,005 – 0,398 mg kg^{-1} (Tab. 10). Rozkład uzyskanych wyników wykazywał dużą ich koncentrację wokół średniej (rozkład silnie leptokurtyczny) czego dowodem jest wartość kurtozy oraz duża prawostronna asymetria (Tab. 10). Średni udział Cd–DTPA w Cd całkowitym był wysoki i wynosił 35,5 %, a najwyższą wartość osiągnął w próbce nr 10 (Tab. 12). Analiza zawartości Cd–DTPA wykazała, że największą zawartością Cd–DTPA charakteryzowały się utwory mineralne (średnia 0,057 mg kg^{-1}), natomiast utwory mineralno – próchniczne i mineralno – organiczne zawierały średnio 0,037 i 0,034 mg kg^{-1} Cd–DTPA i były to wartości niższe od średniej dla całej populacji wyników. Natomiast zawartość Cd – DTPA w próbkach pobranych z poziomów podpowierzchniowych wykazała się małą zmiennością, o czym świadczy mała wartość zarówno współczynnika zmienności (CV – 43,3 %), jak i odchylenia standardowego (SD – 0,012 mg kg^{-1}). Średnia zawartość Cd–DTPA w tych próbkach wynosiła 0,026 mg kg^{-1}przy zakresie wynoszącym 0,001 – 0,082 mg kg^{-1}. Wyniki Cd–DTPA z tych poziomów charakteryzowały się rozkładem leptokurtycznym o niewielkiej prawostronnej asymetrii (Tab. 11). W próbkach podpowierzchniowych, podobnie jak w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego średni udział Cd–DTPA w Cd całkowitym przekroczył 30 %, gdyż wynosił 33,9 %. Ponadto maksymalny udział Cd–DTPA w Cd całkowitym równy 88,6 % uzyskano w próbce nr 31 (Tab. 13). Z występujących w tych poziomach utworów najwyższą zawartością Cd–DTPA charakteryzowały się utwory organiczne (średnia 0,036 mg kg^{-1}) a następnie mineralno – organiczne (średnia 0,029 mg kg^{-1}). W utworach mineralno – próchnicznych i mineralnych średnie zawartości Cd–DTPA były do siebie zbliżone i wynosiły dla MP – 0,025; M – 0,023 mg kg^{-1}. Nieco inaczej przedstawiał się średni udział Cd–DTPA w Cd całkowitym, gdyż największą wartość 44,5 % osiągnął w utworach mineralno – organicznych, a najmniejszą 11,0 % w utworach mineralno – próchnicznych.

Tabela 12. Udział formy ekstrahowanej w DTPA w formie całkowitej analizowanych metali ciężkich w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego Basenu Unisławskiego

Nr punktu	Arsen	Chrom	Cynk	Kadm	Ołów	Miedź	Nikiel
1	1,4	0,4	5,0	6,9	21,6	27,7	7,4
2	0,1	0,9	72,8	22,9	51,1	15,8	1,7
3	3,2	0,2	4,3	68,7	11,3	19,2	7,6
4	1,3	0,5	9,1	41,5	12,8	14,7	0,6
5	0,1	1,2	0,8	7,8	7,2	15,1	0,7
6	1,7	0,7	3,4	40,6	9,3	13,9	2,0
7	0,2	0,9	15,1	37,3	12,4	56,9	1,4
8	2,2	0,2	5,8	69,2	6,8	35,6	5,9
9	0,2	0,5	2,7	60,7	3,9	15,5	4,4
10	3,7	4,1	8,6	90,1	1,7	20,7	18,7
11	2,5	0,6	2,9	30,9	4,0	15,3	1,1
12	1,0	0,3	6,5	82,0	5,9	17,5	1,9
13	1,0	0,1	4,0	30,3	1,2	9,0	3,2
14	34,2	0,2	10,6	43,7	3,2	18,8	2,3
15	1,3	0,2	2,8	51,6	9,9	17,9	4,9
16	2,7	7,7	6,5	23,1	1,0	8,7	32,4
17	2,1	0,3	2,4	41,0	22,5	11,9	1,5
18	4,3	0,4	2,0	54,8	21,1	18,3	2,4
19	1,2	0,4	1,4	36,1	46,9	12,8	2,7
20	7,3	0,2	8,8	68,8	26,2	10,0	7,1
21	3,2	0,0	24,5	68,4	82,2	11,2	1,1
22	2,7	0,2	6,9	36,6	4,8	11,6	3,8
23	2,8	0,0	1,3	25,1	10,2	9,0	3,7
24	11,2	0,0	1,0	63,8	24,0	11,8	2,4
25	7,5	0,0	6,2	79,4	25,0	9,3	0,4
26	5,5	0,0	4,5	87,8	10,0	11,4	0,4
27	71,4	0,2	14,5	39,5	12,7	13,2	5,0
28	15,1	0,0	3,4	29,6	4,6	16,6	0,5
29	15,8	0,1	1,8	19,1	23,5	13,1	3,4
30	0,5	0,1	2,6	13,2	18,6	19,4	4,3
31	30,0	0,3	11,4	64,6	84,3	16,6	4,4
32	0,1	0,0	6,3	88,0	2,1	37,2	4,5
33	2,3	0,1	5,5	70,3	9,9	68,3	2,0
34	0,3	0,0	2,4	77,6	19,7	13,4	3,0
35	5,8	0,9	2,7	5,1	27,3	8,0	10,4
36	3,9	0,8	3,1	3,6	14,3	18,1	49,8
37	75,9	1,6	4,6	3,3	52,6	11,7	12,2
38	51,3	1,1	2,7	2,4	43,4	7,9	34,3
39	34,0	1,0	3,2	5,4	65,2	30,9	9,5
40	36,3	0,4	5,9	5,9	53,1	20,8	4,8
41	6,0	2,9	11,4	5,6	36,7	23,2	5,0
42	11,7	2,2	4,0	7,5	33,6	35,9	15,4
43	1,0	4,6	8,0	8,1	25,3	47,6	10,1
44	2,2	2,4	4,3	5,3	25,5	7,7	5,0
45	0,7	1,2	0,9	30	3,2	11,9	4,8
46	0,9	0,6	2,7	3,8	7,8	1,79	5,4
47	2,7	0,8	4,3	3,3	5,5	12,2	13,3
48	3,9	1,0	3,6	5,4	28,1	19,8	6,7
49	3,0	0,8	2,1	2,6	4,3	37,1	6,6
50	4,0	1,6	3,9	5,0	4,2	19,1	16,2

Tabela 13. Udział formy ekstrahowanej w DTPA w formie całkowitej analizowanych metali ciężkich w próbkach pobranych z poziomu podpowierzchniowego Basenu Unisławskiego

Nr punktu	Arsen	Chrom	Cynk	Kadm	Ołów	Miedź	Nikiel
1	0,2	0,4	3,3	3,3	23,2	48,5	1,9
2	0,1	0,4	1,8	12,9	18,5	8,5	0,1
3	9,4	0,5	4,0	60,0	37,4	87,0	0,6
4	2,7	0,1	1,6	3,5	16,8	6,9	0,1
5	0,1	0,1	1,7	4,0	10,1	13,0	0,3
6	2,2	0,3	1,5	16,9	3,6	12,4	0,6
7	1,6	8,1	5,4	60,0	2,7	21,9	1,7
8	1,0	0,0	11,1	36,1	27,2	11,4	0,3
9	0,2	0,2	1,8	60,7	2,6	15,4	1,1
10	4,0	3,5	4,0	51,1	1,0	31,6	27,5
11	0,4	0,7	3,8	50,0	4,8	24,9	1,6
12	0,9	0,2	11,1	40,7	4,8	20,3	0,4
13	5,2	0,1	10,1	24,0	1,8	10,8	4,4
14	1,0	0,0	8,8	55,0	2,6	5,7	0,1
15	0,4	0,8	5,4	71,6	7,7	38,2	4,3
16	0,5	20,2	32,6	63,5	1,6	7,9	0,9
17	0,7	0,2	2,4	64,4	32,9	9,9	3,1
18	0,4	0,1	2,8	80,6	43,8	13,1	3,7
19	1,1	0,2	1,3	85,2	17,5	12,4	1,9
20	8,7	0,	8,0	55,0	61,5	6,9	0,4
21	2,2	0,0	7,7	70,5	83,3	12,1	4,8
22	3,1	0,3	2,2	67,9	23,5	6,4	1,7
23	4,2	0,2	6,8	72,7	20,8	9,5	0,4
24	41,4	0,0	10,5	53,7	27,4	10,3	0,6
25	14,0	0,5	4,5	75,6	3,6	15,0	5,9
26	12,2	0,0	4,1	17,1	4,4	12,3	1,6
27	17,4	0,1	5,2	68,8	14,2	17,1	1,2
28	47,2	0,0	1,9	46,2	11,7	13,7	1,4
29	4,0	0,0	1,1	19,6	23,3	3,3	1,4
30	0,3	0,1	1,0	46,5	20,9	3,8	0,5
31	11,8	0,3	0,4	88,6	78,6	7,2	1,6
32	0,2	0,1	2,6	16,7	4,0	29,8	5,2
33	2,8	0,0	2,0	7,0	67,7	28,2	3,6
34	0,2	0,0	1,2	70,0	47,3	23,7	2,4
35	2,9	1,4	4,2	4,7	4,1	9,9	9,0
36	1,9	0,4	3,4	4,8	29,7	13,3	51,7
37	30,1	0,7	6,6	3,0	74,4	16,8	40,2
38	14,4	1,9	3,7	6,7	58,8	17,1	30,7
39	34,5	0,1	3,8	1,6	39,6	33,2	18,2
40	3,8	0,8	6,7	2,4	18,6	19,5	3,3
41	9,1	0,2	4,9	7,7	14,1	21,8	45,3
42	2,0	1,0	6,5	7,5	37,0	30,0	35,4
43	1,0	3,1	4,5	7,2	28,1	19,4	3,
44	6,3	1,8	3,5	2,2	35,0	4,7	4,7
45	0,8	1,0	5,5	2,1	6,2	14,1	12,1
46	1,5	0,5	6,1	3,6	3,6	5,1	9,6
47	3,1	1,0	3,9	9,5	13,4	36,3	8,3
48	1,8	1,0	1,7	6,8	46,5	23,8	7,0
49	4,3	0,2	2,6	2,5	45,8	9,3	7,8
50	8,4	0,1	4,7	1,3	42,1	29,6	30,4

Zawartość form ołowiu ekstrahowanych DTPA (Pb–DTPA) w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego mieściła się w zakresie 0,04 – 9,36 mg kg^{-1}, natomiast średnia zawartość wynosiła 1,52 mg kg^{-1}. Współczynnik zmienności CV przekraczał 100 % (119,1 %) i był zbliżony do CV dla Pb–DTPA. Analiza rozkładu uzyskanych wyników wykazała dużą ich koncentrację wokół średniej (rozkład silnie leptokurtyczny) z prawostronną asymetrią, to znaczy z większością wyników o wartościach poniżej średniej. Potwierdzeniem tego jest niższa od średniej arytmetycznej wartość mediany (Tab. 10). Analiza danych przedstawionych w tabeli 12 wykazała, że udział Pb–DTPA w Pb całkowitym wynosił średnio 20,8%, a maksymalnie 84,3% w próbce nr 31.

Z utworów występujących w poziomie powierzchniowym Basenu Unisławskiego najwyższą zawartością Pb–DTPA charakteryzowały się utwory mineralno – próchniczne dla których średnia zawartość (2,43 mg kg^{-1}) znacznie przekraczała średnią ogólną. Natomiast najniższą zawartość stwierdzono w utworach mineralnych dla których średnia zawartość Pb – DTPA wynosiła 1,24 mg kg^{-1}. Również średni udział Pb–DTPA w Pb całkowitym w utworach mineralno – próchnicznych poziomu powierzchniowego był najwyższy i wynosił 33,6%. Natomiast w utworach mineralnych i mineralno – organicznych poziomu powierzchniowego wynosił odpowiednio 18,1% i 17,8%.

Zawartość Pb–DTPA w poziomach podpowierzchniowych była niższa od zawartości stwierdzonej w poziomie powierzchniowym. Wskazuje na to średnia zawartość, która dla tych próbek wynosiła 1,34 mg kg^{-1}. Jednakże zmienność występująca w tych próbkach była większa na co wskazuje wyższa wartość współczynnika zmienności (CV – 155,2%). Z kolei wartości kurtozy i skośności były zbliżone do tych charakteryzujących populację wyników uzyskanych w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego (Tab. 11). Natomiast średni udział Pb–DTPA w Pb całkowitym był nieco wyższy i wynosił 25,0%.

Z analizy zawartości Pb–DTPA w poszczególnych utworach występujących w analizowanym poziomie podpowierzchniowym wynika, że utwory mineralno – próchniczne i mineralno – organicznie zawierały znacznie wyższe ilości Pb–DTPA w porównaniu do średniej (MP – 2,95 mg kg^{-1}; MO – 2,75 mg kg^{-1}), natomiast utwory mineralne i organiczne zawierały ilości mniejsze niż średnia dla wszystkich próbek (M – 1,02 mg kg^{-1}; O – 1,13 mg kg^{-1}). Największy udział ołowiu ekstrahowanego DTPA w ołowiu całkowitym był w próbkach pobranych z poziomów podpowierzchniowych zbudowanych z utworów mineralno – próchnicznych (42,9 %), a najmniejszy w poziomach mineralno – organicznych (18,8 %).

Próbki pobrane z poziomu powierzchniowego gleb Basenu Unisławskiego zawierały od 0,001 do 0,907 mg kg^{-1} form chromu ekstrahowanego DTPA (Cr–DTPA). Średnia dla tych próbek wynosiła 0,187 mg kg^{-1} Cr–DTPA. Rozkład uzyskanych wyników był leptokurtyczny o prawostronnej asymetrii (Tab. 10). Potwierdzeniem tej asymetrii była również mniejsza od wartości średniej arytmetycznej wartość mediany (Tab. 10). Natomiast znaczna różnica między

wartością średniej arytmetycznej i geometrycznej wskazuje na występowanie zawartości znacznie odbiegających od średniej (Tab. 10). Na duże różnicowanie wyników wskazuje również wysoki współczynnik zmienności wynoszący 110,2 %. Mimo tak dużego zróżnicowania w zawartości udział tej formy chromu w chromie całkowitym wykazywał małe zróżnicowanie i mieścił się w zakresie 0,0 do 7,7 %, przy średnim udziale wynoszącym 0,9 % (Tab. 12). Analiza zawartości Cr–DTPA w poszczególnych utworach wykazała, że największą zawartości Cr–DTPA charakteryzowały się utwory mineralno – próchniczne (średnia – 0,28 mg kg^{-1}), a najmniejszą zawartość stwierdzono w utworach mineralno – organicznych (średnia 0,06 mg kg^{-1}).

Poziomy podpowierzchniowe gleb analizowanego obszaru zawierały nieco mniejsze ilości Cr–DTPA (0,002 – 0,713 mg kg^{-1}). Potwierdzeniem tego była również średnia zawartość, która osiągnęła wartość 0,123 mg kg^{-1}. Ponadto wartość kurtozy wskazuje na rozkład leptokurtyczny (K – 4,10), a wartość skośności na prawostronną asymetrię (Sk – 2,01). Co więcej wykazano, że zmienność w populacji tych wyników była większa na co wskazuje wyższa wartość współczynnika zmienności (CV – 137,4). W odróżnieniu od poziomu powierzchniowego w próbkach z poziomów podpowierzchniowych udział Cr–DTPA w Cr całkowitym. był mocno zróżnicowany i mieścił się w zakresie od 0,0 do 20,2 % (Tab. 13). Jak można zauważyć w poziomach podpowierzchniowych najwyższą zawartością Cr–DTPA charakteryzowały się utwory mineralno – próchniczne (średnia MP – 0,26 mg kg^{-1}), a najmniejszą organiczne (średnia O – 0,06 mg kg^{-1}). Natomiast średni udział Cr–DTPA w Cr– cał. w poszczególnych utworach występujących w próbkach pobranych podpoziomów podpowierzchniowych nie wykazał większego zróżnicowania.

Zawartości niklu ekstrahowanego DTPA (Ni–DTPA) w próbkach z poziomu powierzchniowego analizowanego obszaru mieściły się w zakresie 0,08 – 4,66 mg kg^{-1} przy średniej wynoszącej 1,01 mg kg^{-1}. Jednakże wartości kurtozy (K – 5,26) wskazuje na rozkład leptokurtyczny przy skośności prawostronnej, na co wskazuje wartość Sk wynosząca 1,94 (Tab. 10). Mimo takiego rozkładu populacja zebranych próbek wykazuje dużą zmienność o czym świadczy wartość współczynnika zmienności (CV – 86,4%). Jak pokazano w tabeli 12 udział Ni–DTPA w Ni całkowitym był zróżnicowany i mieścił się w zakresie 0,4 – 49,8 %, osiągając maksimum w próbce nr 36 przekraczając znacznie średni udział, który miał wartość 7,2 %. Ponadto stwierdzono, że największe ilości Ni–DTPA zawierały próbki pobrane z poziomów powierzchniowych mineralno – próchnicznych (MP), dla których średnia zawartość wynosiła 1,56 mg kg^{-1} i była 2 – krotnie wyższa od średniej zawartości Ni–DTPA w poziomach powierzchniowych mineralno – organicznych (średnia MO – 0,76 mg kg^{-1}). Natomiast średnia zawartość tej formy Ni w mineralnych poziomach powierzchniowych wynosiła 0,94 mg kg^{-1}. Nie stwierdzono natomiast znaczącego zróżnicowania w udziale Ni–DTPA w Ni całkowitym w poszczególnych utworach poziomu powierzchniowego.

Analiza zawartości Ni–DTPA w próbkach pobranych z poziomów

podpowierzchniowych wykazała, że średnia zawartość tej formy niklu jest zbliżona do średniej zawartości Ni–DTPA w próbkach z poziomów powierzchniowych (Tab. 11). Jednakże zmienności tych wartości jest znacznie większa, na co wskazuje wartość CV – 139,7 %, jak i znacznie większy zakres wyników (0,03 – 5,65 mg kg^{-1}). Podobnie jak dla pozostałych metali wyniki zawartości Ni cechował rozkład leptokurtyczny (K – 4,29) wykazując jednakże większą prawoskośność. Natomiast bardzo duża różnica między średnią arytmetyczną a średnią geometryczną, wynosząca 0,35 mg kg^{-1}, wskazywać może na występowanie zawartości Ni znacząco odbiegających od średniej (Tab. 11). Na podstawie analizy danych zawartych w tabeli 13 stwierdzono większe zróżnicowanie udziału Ni–DTPA w Ni całkowitym w próbkach pobranych z poziomów podpowierzchniowych, niż powierzchniowych, gdyż mieścił się on w zakresie 0,1– 51,7 % (maksimum również w próbce 36) (Tab. 13). Spośród poziomów podpowierzchniowych najwyższą zawartością Ni–DTPA charakteryzowały się poziomy mineralno – próchniczne (MP), które zawierały średnio 2,47 mg kg^{-1}, natomiast najmniejsze zawartości tej formy niklu stwierdzono w poziomach mineralno – organicznych (MO) (średnia – 0,41 mg kg^{-1}). Natomiast największy udział Ni–DTPA w Ni całkowitym wykryto w utworach organicznych poziomów podpowierzchniowych (14,7 %).

Zawartość miedzi ekstrahowanej DTPA (Cu–DTPA) w analizowanych próbkach pobranych z poziomów powierzchniowych Basenu Unisławskiego mieściła się w zakresie od 0,13 – 14,10 mg kg^{-1}, co wskazuje na ich duże zróżnicowanie. Potwierdza to również wysoka wartość współczynnika zmienności (CV – 104,0 %). Natomiast średnia zawartość Cu–DTPA w tychże próbkach wynosiła 1,98 mg kg^{-1}. Mimo wysokiej wartości CV wyników Cu–DTPA wykazywała bardzo silną koncentracje wokół średniej na co wskazuje bardzo wysoka wartość kurtozy wynosząca 24,5. Jest to oznaką silnie leptokurtycznego rozkładu analizowanego parametru. Rozkład ten wykazuje również skośność prawostronną, co potwierdza niższa od średniej wartość mediany (Tab. 10). Na tak wysoką wartość CV mogą mieć wpływ wartości znacząco odbiegające od średniej, na obecność których wskazuje znaczna różnica średniej arytmetycznej i geometrycznej. Udział Cu–DTPA w Cu całkowitej w analizowanych próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego mieścił się w zakresie 1,8 – 68,3 %, osiągając maksymalna wartość w próbce 33 (Tab. 12). Ponadto obliczono, że średni udział Cu–DTPA w Cu całkowitej wynosił 19,0 %. Szczegółowa analiza wyników wykazała, że najwyższe zawartości Cu–DTPA miały gleby mineralno – próchniczne (MP) poziomy powierzchniowe (średnia 3,35 mg kg^{-1}), natomiast najniższą średnią zawartością Cu–DTPA charakteryzowały się mineralno – organiczne poziomy powierzchniowe (średnia 1,44 mg kg^{-1}). Natomiast średni udział Cu–DTPA w Cu całkowitej w poszczególnych utworach z poziomu powierzchniowego był zbliżony do średniej arytmetycznej.

Inaczej przedstawiała się zawartość Cu–DTPA w próbkach pobranych z poziomów podpowierzchniowych, gdzie rozkład wyników tego pierwiastka

był mniej skoncentrowany wokół średniej, na co wskazuje niższa wartość kurtozy (K – 1,33) oraz mniejsza jego prawostronność (Sk – 1,18). Również zmienność uzyskanych wyników była mniejsza niż w poziomie powierzchniowym, na co wskazuje węższy zakres wyników (0,08 – 4,97 mg kg^{-1}), jak i niższa wartość współczynnika ich zmienności (CV – 86,2 %). Także średnia zawartości Cu -DTPA w poziomie powierzchniowym była niższa i wynosiła 1,38 mg kg^{-1} (Tab. 11). Analiza udziału Cu–DTPA w Cu całkowitej w próbkach z poziomów podpowierzchniowych wykazała, że mimo szerszego zakresu (3,3– 87,0%) i wyższego maksimum (próbka nr 3) średni udział był niższy w porównaniu do poziomu powierzchniowego i wynosił 18,1 % (Tab. 13). Analiza wyników uzyskanych z próbek pobranych z poziomów podpowierzchniowych również i w tym przypadku wykazała, że najwyższą średnią zawartością charakteryzowały się poziomy mineralno – próchniczne (MP) natomiast najniższą poziomy mineralno – organiczne. Natomiast najwyższym udziałem Cu–DTPA w Cu całkowitej charakteryzował się poziom mineralny (19,4 %), a najniższym poziom mineralno – próchniczny (14,8 %) i mineralno – organiczny (14, 0 %).

Próbki z poziomu powierzchniowego badanego obszaru charakteryzowały się zawartością cynku ekstrahowanego DTPA (Zn–DTPA) w zakresie 0,32 – 8,37 mg kg^{-1} przy średniej wynoszącej 1,80 mg kg^{-1}. Wskazuje to na dużą zmienność badanych próbek, co potwierdza również wskaźnik CV wynoszący 91,1 %. Mino tak wysokiego CV otrzymane wyniki charakteryzują się dużą koncentracją wokół średniej, co potwierdza wysoka wartość kurtuzy (K – 6,81). Jednakże większość wyników była niższa od średniej, co potwierdziła wartość wskaźnika skośności, jak i znacznie niższa od średniej arytmetycznej wartość mediany (Tab. 10). Średni udział Zn– DTPA w Zn całkowitym w badanych próbkach wynosił 6,7 %, a maksymalny 72,8% (próbka nr 2) (Tab. 12). Szczegółowa analiza średniej zawartości Zn–DTPA nie wykazała znacznych różnic między mineralnym (M) – 1,84 mg kg^{-1}, a mineralno – próchnicznym (MP) – 1,89 mg kg^{-1} poziomem powierzchniowym. Nieznacznie niższą średnią zawartość Zn–DTPA stwierdzono jedynie w mineralno – organicznym (MO) poziomie powierzchniowym (1,60 mg kg^{-1}). Ponadto nie stwierdzono większego zróżnicowania w udziale Zn– DTPA w Zn całkowitym między poszczególnymi utworami.

Natomiast wyniki zawartości Zn–DTPA w próbkach pobranych z poziomów podpowierzchniowych charakteryzowały się większą koncentracją wokół średniej niż wyniki uzyskane w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego pomimo wyższej wartości współczynnika zmienności (CV – 101,9 %). Wskazuje na to bardzo wysoka wartość kurtozy (K – 18,8). Również prawoskośność tych wyników jest większa, co potwierdza zarówno wysoka wartość wskaźnika skośności, jak i dużo niższa od średniej arytmetycznej wartość mediany (Tab. 11). Natomiast udział Zn–DTPA w Zn całkowitym w tych próbkach był niższy i mieścił się w zakresie 0,4– 32,6 %, przy średnim udziale wynoszącym 4,9 % (Tab. 13). Analizując uzyskane dane wykazano, że

najwyższą średnią zawartością Zn–DTPA charakteryzowały się poziomy organiczne (O – 1,32 mg kg^{-1}), jak również mineralno – organiczne (MO – 1,26 mg Zn–DTPA), natomiast najniższą mineralno – próchniczne (MP – 0,73 mg kg^{-1}). Co więcej w tychże utworach średni udział Zn–DTPA w Zn całkowitym był najniższy i wynosił 2,2 %.

4.4. ZMIENNOŚĆ PRZESTRZENNA ZAWARTOŚCI FORMY CAŁKOWITEJ I EKSTRAHOWANEJ DTPA ANALIZOWANYCH METALI CIĘŻKICH W POKRYWIE GLEBOWEJ BASENU UNISŁAWSKIEGO

W celu oszacowania zmienności przestrzennej zawartości analizowanych metali ciężki zastosowano funkcję semiwariogramu, która posłużyła do wykreślenia semiwariogramów empirycznych, a te z kolei wykorzystane zostały do opracowania modeli semiwariogramów opisujących korelacje przestrzenną dla poszczególnych metali ciężkich występujących na badanym obszarze i określenia podstawowych parametrów semivariogramów. Uzyskane modele posłużyły do wykreślenia przy użyciu metody krigingu map rastrowych obrazujących zmienności przestrzennej badanych metali ciężkich na obszarze Basenu Unisławskiego.

4.4.1. Zmienność przestrzenna zawartości formy całkowitej analizowanych metali ciężkich w pokrywie glebowej Basenu Unisławskiego

W niniejszym podrozdziale zostaną przedstawione i omówione wyniki uzyskane na podstawie analizy geostatystycznej mającej na celu oszacowanie zmienności przestrzennej zawartości analizowanych metali ciężkich na obszarze Basenu Unisławskiego. Podstawowe parametry semivariogramów zamieszczono w tabelach 14 i 15.

Tabela 14. Model semiwariogramu oraz wybrane parametry geostatystyczne formy całkowitej analizowanych metali ciężkich w próbkach powierzchniowych Basenu Unisławskiego

Metal	Model	Wariancja progowa	Wariancja samorodka	Efekt samorodka	Zakres	Średni błąd standardowy	Wariancja błędu standardowego
		(mg kg^{-1})^2		%	m		
As	Sf, ES	186,25	62,95	33,8	4100	-0,0141	1,0006
Cd	Sf, ES	0,115	0,078	67,8	1320	-0,0870	1,0002
Cr	Sf, ES	308,4	77,3	25,1	1570	0,0340	0,9998
Cu	Sf, ES	78,0	46,8	60,0	1050	0,0009	1,0007
Ni	Sf, ES	253,1	55,7	22,0	1100	0,0473	1,0000
Pb	Sf, ES	140,2	42,3	30,2	1060	-0,0266	1,0005
Zn	Sf, L, ES	512,6	165,3	32,2	1100	0,0146	1,0001

Tabela 15. Model semiwariogramu oraz wybrane parametry geostatystyczne formy całkowitej analizowanych metali ciężkich w próbkach podpowierzchniowych Basenu Unisławskiego

Metal	Model	Wariancja progowa	Wariancja samorodka	Efekt samorodka	Zakres	Średni błąd standardowy	Wariancja błędu standardowego
		$(mg\ kg^{-1})^2$		%	m		
As	Sf, ES	162,3	50,2	30,9	1615	-0,0294	1,0005
Cd	Sf, L, ES	0,185	0,01	5,4	1170	-0,0367	0,9998
Cr	Sf, ES	1687,6	1175,0	69,6	2600	0,0194	1,0374
Cu	Sf, ES	56,70	21,5	37,9	992	0,0745	1,0330
Ni	Sf, ES	725,0	184,0	25,4	690	0,0593	0,9993
Pb	L	48,0	65,8	57,8	5100	-0,0212	1,0737
Zn	Sf, ES	481,0	300,1	62,4	875	0,0520	0,9999

W tabelach 14 i 15 umieszczono również wartości średniego błędu standardowego, jak i wariancji błędu standardowego, które posłużyły do weryfikacji otrzymanego modelu semiwariogramu. Na rysunkach 16 i 17 zamieszczono przebiegi wybranych semiwariogramów empirycznych oraz ich modeli.

Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 14 do modelowania semiwariogramów empirycznych dla większości zawartości całkowitej analizowanych metali ciężkich w poziomie powierzchniowym zastosowano model złożony z modelu sferycznego i modelu samorodków. Jedynie w przypadku zawartości całkowitej cynku zastosowano model złożony z trzech modeli: sferycznego, samorodków i liniowego. Na podstawie analizy otrzymanych modeli stwierdzono, że największą korelację przestrzenną w poziomie powierzchniowym wykazywała zawartość całkowita arsenu, na co wskazuje duży zasięg oddziaływania semiwariogramu wynoszący 4100 m (Tab. 14). Pozostałe metale wykazywały mniejszą korelacją przestrzenną, na co wskazuje niższa wartość zakresu oddziaływania semiwariogramu mieszczący się w zakresie od 1050 do 1570 m. Najmniejszą korelację przestrzenną wykazywała zawartość całkowita miedzi i ołowiu. Analiza wielkości efektu samorodka pokazała, że w przypadku kadmu i miedzi zmienność przestrzenna ich zawartości ma charakter krótkozasięgowy i w większości nie ma charakteru zmienności strukturalnej, na co wskazuje wysoka wartość efektu samorodka (ES Cd – 67,8, Cu – 60,0 %). W przypadku pozostałych metali dominowała zmienność długozasięgowa, co potwierdzają niższe wartość efektu samorodka (ES 22,0 – 33,8 %).

Podobnie jak w poziomie powierzchniowym zmienność przestrzenną zawartości całkowitej większości badanych metali ciężkich w poziomach podpowierzchniowych opisuje model semiwariogramu złożony z modelu sferycznego i modelu samorodków. Jedynie do opisu zmienności przestrzennej zawartości całkowitej kadmu zastosowano model złożony z modelu sferycznego, samorodków i liniowego, a ołowiu model liniowy (Tab. 15).

Najsilniejszą korelację przestrzenną w poziomach podpowierzchniowych

stwierdzono dla wyników zawartości ołowiu, co potwierdza duży zasięg oddziaływania semiwariogramu wynoszący 5100 m. Również silną korelację przestrzenną stwierdzono w przypadku zawartości całkowitej chromu, dla którego zasięg oddziaływania semiwariogramu wynosił 2600 m. Najmniejszą natomiast korelacją przestrzenną charakteryzowała się zawartość całkowita niklu, cynku i miedzi (Tab. 15). Analiza efektu samorodków (ES) wykazała, że w przypadku zmienności przestrzennej zawartości całkowitej Cr, Zn i Pb w poziomie podpowierzchniowym przeważała zmienność krótkiego zasięgu, na co wskazuje wartość ES wynosząca powyżej 50 % (Tab. 15). Najmniejszym efektem samorodka charakteryzowała się zawartość całkowita kadmu dla które ES wynosił 5,4 %, co wskazuje na dominację zmienności strukturalnej w zmienności całkowitej.

Przedstawione na rysunkach 16 – 17 semiwariogramy były podstawą do wykreślenia map zmienności przestrzennej zawartości całkowitej analizowanych metali zarówno w poziomie powierzchniowym, jak i podpowierzchniowym. Do wykreślenia map wykorzystano metodę krigingu punktowego. Mapy zamieszczono w załączniku 1 na rysunkach 20 – 33.

Mapa zawartości całkowitej arsenu w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego pokazuje wyraźne wzbogacenie w ten metal poziomu powierzchniowego gleb położonych w sąsiedztwie Wisły, szczególnie na południe i południowy – zachód od miejscowości Kokocko, osiągając wartości powyżej 40 mg kg^{-1}, jak również w okolicy miejscowości Borówno, gdzie poziom powierzchniowy zawierał powyżej 20 mg kg^{-1} (Rys. 20).

Rys. 16. Semiwariogramy formy całkowitej analizowanych metali ciężkich próbek pobranych z poziomu powierzchniowego Basenu Unisławskiego

Rys. 17. Semiwariogramy formy całkowitej analizowanych metali ciężkich próbek pobranych z poziomu podpowierzchniowego Basenu Unisławskiego

Niewielkie podwyższenie zawartości As zaobserwowano również na północ od miejscowości Bruki Kokocka. Natomiast najmniejsze ilości As zaobserwowano w poziomie powierzchniowym gleb zlokalizowanych w okolicach miejscowości Bruki Kokocka, Błoto czy też Bruki Unisławskie, czyli w środkowej, zachodniej i południowo – zachodniej części badanego obszaru.

Badania rozmieszczenia kadmu w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego wykazały, że podwyższone jego nagromadzenie występuje w południowej części badanego obszaru w okolicy miejscowości Dębowiec Borki i Bruki Unisławskie. Jednakże największą zawartość kadmu stwierdzono w pobliżu rzeki na południowo – wschodnim krańcu badanego obszaru oraz na północ od miejscowości Dębowiec (Rys. 21). Co więcej, poziom powierzchniowy gleb na tych obszarach zawierał nawet ponad 1 mg kg^{-1} (próbki 1, 2, 5, Tab. 4). Pozostały obszar badanego Basenu pokrywały gleby, których poziom powierzchniowy zawierał poniżej 0,25 mg Cd kg^{-1}. Najmniejszą zawartością całkowitą kadmu (nie przekraczającą 0,1 mg kg^{-1}) charakteryzował się poziom powierzchniowy gleb zlokalizowanych w okolicy miejscowości Bruki Kokocka (Rys. 21).

Zawartość ołowiu w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego na większości obszaru nie przekroczyła wartości 22 mg kg^{-1}. Jedynie w północno– wschodniej części badanego obszaru poziom powierzchniowy zawierał wyższe całkowite zawartości Pb (Rys. 22). Najwyższą całkowitą zawartość tego pierwiastka stwierdzono w próbce nr 13 (Tab. 4). Natomiast najniższe całkowite zawartości Pb, nie przekraczające 7 mg kg^{-1}, stwierdzono w poziomie powierzchniowym gleb obszaru z lokalizowanego w pasie ciągnącym się od południowego – zachodu (okolice miejscowości Borki, Dębowiec) do środkowo– wschodniej granicy badanego obszaru (okolice Bruk Kokocka). Również całkowita zawartość Pb w poziomach powierzchniowych gleb zlokalizowanych w pobliżu rzeki wykazywała wyższą zawartość ołowiu (Rys. 22).

Analiza rozmieszczenia chromu w poziomie powierzchniowym gleb badanego obszaru wykazała, że najwyższe całkowite zawartości Cr (powyżej 45 mg kg^{-1}) występują podobnie jak w przypadku ołowiu w poziomie powierzchniowym gleb położonych w północno – wschodniej części badanego obszaru (Rys. 23). Natomiast najniższe zawartości całkowite Cr stwierdzono w poziomie powierzchniowym gleb występujących na zachód od miejscowości Bruki Unisławskie i na zachód oraz północ od miejscowości Błoto (do 15 mg kg^{-1}) (Rys. 23). Poziom powierzchniowy gleb położonych w pobliżu Wisły zawierał 20 – 35 mg kg^{-1} chromu (Rys. 23).

Poziom powierzchniowy gleb Basenu Unisławskiego pod względem całkowitej zawartości niklu wykazywał się dużą homogenicznością, gdyż jego zawartość na większości obszaru mieściła się w zakresie 10 – 30 mg kg^{-1}. Jedynie w południowo – zachodnim krańcu Basenu w pobliżu Wisły wystąpił obszar o znacznie podwyższonej (powyżej 40 mg kg^{-1}) zawartości Ni (Rys. 24).

Tutaj również zanotowano maksymalną całkowitą zawartość tego pierwiastka wynoszącą 105 mg kg^{-1} (Tab. 4).

Całkowita zawartość miedzi w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego w większości obszaru mieściła się w zakresie 6 – 12 mg kg^{-1}. Jedynie w okolicy Bruk Unisławskich występowały gleby, których poziom powierzchniowy charakteryzował się wyższą zawartości całkowitą tego pierwiastka (powyżej 24 mg kg^{-1}) (Rys. 25). Co więcej z tej okolicy pochodzi próbka, w której stwierdzono najwyższą, wynoszącą 60,8 mg kg^{-1} całkowitą zawartość Cu. Analiza rozmieszczenia tego pierwiastka wykazała również, że poziom powierzchniowy charakteryzujący się najniższą zawartością Cu (3 – 6 mg kg^{-1}) występuje punktowo w różnych częściach badanego regionu (Rys. 25).

Podobnie jak w przypadku miedzi poziom powierzchniowy większości gleb Basenu Unisławskiego charakteryzował się całkowitą zawartością cynku mieszczącą się w zakresie 20– 50 mg kg^{-1}. Jedynie poziom powierzchniowy gleb zlokalizowanych w pobliży Wisły na północ i północny – zachód od miejscowości Dębowiec charakteryzował się wyższą całkowitą zawartością cynku (70 – 162 mg kg^{-1}) (Rys. 26). Natomiast poziom gleb występujących na północ od miejscowości Bruki Kokocka charakteryzował się zawartością mieszcząca się w zakresie 50 – 70 mg kg^{-1}. Najniższą całkowitą zawartość Zn oznaczono w poziomie powierzchniowym gleb z okolic Bruk Unisławskich (8,49 mg kg^{-1}) (Rys. 26).

Wykonane na podstawie opracowanych modeli semiwariogramów mapy rastrowe zmienności przestrzennej całkowitej zawartości analizowanych metali ciężkich w poziomie podpowierzchniowym pokrywy glebowej Basenu Unisławskiego zamieszczono na rysunkach 27 – 33. Ukazują one nieco odmienne rozmieszczenie analizowanych metali ciężkich w tymże poziomie pokrywy glebowej Basenu Unisławskiego.

Przedstawiona na rysunku 27 mapa rastrowa pokazująca zmienność przestrzenną całkowitej zawartości arsenu w poziomie podpowierzchniowym analizowanej pokrywy glebowej wskazuje na wyraźne wzbogacenie w As tego poziomu w glebach zlokalizowanych w pobliżu Wisły. Najwyższe zawartości tego pierwiastka (ponad 30 mg kg^{-1}) stwierdzono w poziomie podpowierzchniowym gleb zlokalizowanych na południe i południowy – zachód od miejscowości Kokocko oraz w okolicy miejscowości Borówno. Również podwyższone zawartości As (20 – 25 mg kg^{-1}) zaobserwowano w okolicy miejscowości Bruki Unisławskie. Najniższą całkowitą zawartością arsenu, nie przekraczającą 10 mg kg^{-1}, charakteryzował się poziom powierzchniowy gleb występujących w okolicy Bruk Kokocka oraz na południe i południowy – zachód od tej miejscowości (Rys. 27).

Zmienność przestrzenna całkowitej zawartości kadmu w poziomie podpowierzchniowym pokrywy glebowej Basenu Unisławskiego nie była zbyt duża, gdyż większość obszaru pokrywały gleby, których poziom podpowierzchniowy zawierał do 0,2 mg Cd kg^{-1} (Rys. 28). Jedynie południowe rejony badanego obszaru pokrywały gleby, których poziom

podpowierzchniowy zawierał od 0,2 do 0,6 mg kg^{-1} kadmu. Wyjątek stanowiły gleby zlokalizowane w pobliżu rzeki na południowo – zachodnim krańcu badanego obszaru oraz na północ od miejscowości Dębowiec, w których poziomie podpowierzchniowym stwierdzono nawet ponad 1 mg kg^{-1} kadmu (Rys. 28).

Całkowicie odmiennie przedstawia się zmienność przestrzenna zawartości całkowitej ołowiu poziomu podpowierzchniowego pokrywy glebowej Basenu Unisławskiego. Na badanym obszarze można wyróżnić część północną i południowo – wschodnią na których występowały gleby z poziomem podpowierzchniowym zawierającym powyżej 13 mg kg^{-1} ołowiu i pozostałą część, gdzie występowały gleby, których poziom powierzchniowy nie zawierał więcej niż 7 mg kg^{-1} tego metalu.

Najmniejsze ilości ołowiu, nie przekraczające 3 mg kg^{-1}, stwierdzono w poziomie podpowierzchniowym gleb występujących w biegnącym przez środek badanego obszaru pasie, od Bruk Kokocka poprzez miejscowości Borki i Dębowiec do południowego i południowego krańca Basenu Unisławskiego (Rys. 29).

Analiza rozmieszczenia przestrzennego chromu w poziomie podpowierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego wykazała wyraźne wzbogacenie w ten pierwiastek gleb położonych w pobliżu rzeki. Największą całkowitą zwartość Cr stwierdzono w poziomie podpowierzchniowym gleb występujących w okolicy miejscowości Borówno oraz wzdłuż brzegu Wisły, na wysokości miejscowości Dębowiec (Rys. 30). Nieco niższą całkowitą zawartość Cr (30 – 70 mg kg^{-1}) zaobserwowano zarówno w części północnej badanego obszaru, jak i w okolicy miejscowości Borki i Dębowiec. Ponadto pokazano, że na pozostałym obszarze całkowita zawartość Cr w poziomie podpowierzchniowym nie przekraczała 20 mg kg^{-1}. Z kolei najniższą zawartością Cr charakteryzował się poziom podpowierzchniowy gleb występujących w południowo – wschodniej części Basenu, w okolicy miejscowości Bruki Unisławskie (Rys. 30).

Wykreślona na podstawie semiwariogramu mapa zmienności przestrzennej występowania niklu w poziomie podpowierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego pokazuje znaczne zmienności szczególnie na terenach w pobliżu rzeki. Na wspomnianych terenach zaobserwowano wyższe całkowite zawartości tego pierwiastka. Uwidacznia się to szczególnie w okolicy miejscowości Dębowiec, gdzie występujący w tamtejszych glebach poziom podpowierzchniowy zawierał nawet ponad 110 mg kg^{-1} Ni (Rys. 31). Również wyraźnie wyższe ilości Ni zawierał poziom podpowierzchniowy gleb zlokalizowanych w północnej części Basenu gdzie w okolicy miejscowości Borówno całkowita zawartość niklu przekraczała wartość 50 mg kg^{-1} (Rys. 31). Najniższą całkowitą zawartością Ni w poziomie podpowierzchniowym charakteryzowały się gleby występujące w części południowowschodniej w okolicy miejscowości Bruki Unisławskie.

Analiza zmienności przestrzennej miedzi w poziomie

podpowierzchniowym gleb występujących na badanym obszarze wykazała punktowy charakter występowania gleb o podwyższonej zawartości Cu w tym poziomie. Jednakże co pokazuje przedstawiona na rysunku 28 mapa miejsca o podwyższonej zawartości Cu (powyżej 16 mg kg^{-1}) ułożone są w pasie biegnącym przez środek Basenu od okolic miejscowości Borki, Dębowiec do okolic położonych na północ od miejscowości Bruki Kokocka. Innym obszarem, na którym stwierdzono gleby o podwyższonej ilości Cu w poziomie podpowierzchniowym jest obszar położony przy Wiśle w okolicy miejscowości Dębowiec. Jednakże większość gleb występujących w Basenie posiadała poziom podpowierzchniowy zawierający od 8 do 12 mg kg^{-1} Cu (Rys. 32). Najniższe ilości Cu w poziomie podpowierzchniowym zawierały gleby występujące na wschód i południowy – wschód od miejscowości Bruki Kokocka.

Przedstawiona na rysunku 33 mapa zmienności przestrzennej zawartości cynku w poziomie podpowierzchniowym gleb badanego obszaru obrazuje podział Basenu na dwie części o różnej zawartości tego pierwiastka. W części ciągnącej się wzdłuż Wisły i biegnącej w głąb Basenu na odległość do 4 km występowały w większości gleby, których poziom podpowierzchniowy zawierał powyżej 30 mg kg^{-1} Zn. W części tej występowały również punkty o najwyższej zawartości tego metalu (powyżej 60 mg kg^{-1}) (Rys. 33). Natomiast druga część obejmująca tereny położone głównie na południowym – wschodzie i wschodzie Basenu (do wysokości miejscowości Bruki Kokocka) pokryta była glebami, których poziom podpowierzchniowy zawierał do 25 mg kg^{-1} Zn.

4.4.2. Zmienność przestrzenna zawartości form ekstrahowanych w DTPA analizowanych metali ciężkich w pokrywie glebowej Basenu Unisławskiego

Podobnie jak w przypadku całkowitej zawartości analizowanych metali ciężkich do określenia zmienności przestrzennej zawartości ekstrahowanych DTPA form badanych metali ciężkich użyto modele semiwariogramów opracowane na podstawie semiwariogramów empirycznych. Podstawowe parametry semiwariogramów modelowych i empirycznych zamieszczono w tabelach 16 – 17, a ich przebieg pokazano na rysunkach 18 – 19.

Tabela 16. Model semiwariogramu oraz wybrane parametry geostatystyczne formy ekstrahowanej DTPA analizowanych metali ciężkich w próbkach powierzchniowych Basenu Unisławskiego

Metal	Model	Wariancja progowa	Wariancja samorodka	Efekt samorodka	Zakres	Średni błąd standardowy	Wariancja błędu standardowego
		$(mg\ kg^{-1})^2$		%	m		
As	Sf, ES	0,092	0,005	5,4	583	0,0108	0,9999
Cd	Sf, ES	0,003	0,002	73,0	1450	-0,0538	1,0003
Cr	Sf, ES	0,053	0,002	3,8	3120	0,0063	1,0000
Cu	Sf, L, ES	3,42	2,10	61,4	840	0,0068	1,0002
Ni	Sf, L, ES	0,622	0,323	52,0	880	-0,0017	0,9997
Pb	Sf, L, ES	2,39	1,45	60,7	1050	-0,0238	1,0008
Zn	Sf, L, ES	2,04	1,41	70,0	880	-0,0196	1,0000

Jak wynika z danych w zamieszczonych w tabeli 16 do opisu zmienności przestrzennej wszystkich badanych metali ciężkich w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego wykorzystano model złożony. Model sferyczny z efektem samorodka został zastosowany w przypadku trzech metali (As – DTPA, Cd – DTPA, Cr – DTPA), natomiast do opisu pozostałych 4 (Pb – DTPA, Ni – DTPA, Cu – DTPA, Zn – DTPA) zastosowano model składający się z modelu sferycznego, liniowego i efektu samorodka (Rys. 18). Największą korelację przestrzenną stwierdzono w przypadku Cr – DTPA, na co wskazuje największy zakres oddziaływana semiwariogramu (3120 m) oraz najniższy efekt samorodka (3,8 %), natomiast najmniejszą korelacją przestrzenną charakteryzował się As – DTPA na co wskazuje najmniejszy zakres (583 m), przy czym w przypadku tego metalu niski był udział efektu samorodka (5,4 %). Również małą korelację przestrzenną stwierdzono w przypadku Cu – DTPA, Ni – DTPA i Zn – DTPA, których zakres oddziaływania semiwariogramu wynosił 840– 880 m i większości była to tzw. zmienność krótko zasięgowa o czym świadczy duży, wynoszący ponad 60 % efekt samorodka.

Tabela 17. Model semiwariogramu oraz wybrane parametry geostatystyczne formy ekstrahowanej DTPA analizowanych metali ciężkich w próbkach pobranych z poziomu podpowierzchniowego Basenu Unisławskiego

Metal	Model	Wariancja progowa	Wariancja samorodka	Efekt samorodka	Zakres	Średni błąd standardowy	Wariancja błędu standardowego
		$(mg\ kg^{-1})^2$		%	m		
As	Sf, L, ES	0,203	0,008	3,4	1190	-0,0326	1,0003
Cd	Sf, ES	$3{,}3\ 10^{-4}$	$3\ 10^{-5}$	10,0	1160	-0,0149	0,9952
Cr	Sf, ES	0,041	0,0105	25,6	5850	-0,0075	1,0244
Cu	Sf, ES	1,39	0,14	9,7	998	0,0589	1,0070
Ni	Sf, ES	1,30	0,55	42,3	4200	-0,0051	1,0063
Pb	Sf, ES	3,80	2,30	60,5	654	-0,0283	1,0000
Zn	Sf, ES	1,08	0,77	70,8	669	-0,0205	0,9939

Zmienność przestrzenna zawartości form As ekstrahowanej DTPA w poziomie podpowierzchniowym została opisana złożonym trójskladnikowym modelem semiwariogramu, (sferyczno – liniowym z efektem samorodka). Semiwariogramy pozostałych metali zostały opisane za pomocą modelu sferycznego z efektem samorodka. Również w poziomie podpowierzchniowym największą korelację przestrzenną stwierdzono w przypadku Cr – DTPA dla którego zakres oddziaływania semiwariogramu wynosił 5850 m, a efekt samorodka 25,6 %. Nieco mniejszy zakres obliczono dla Ni – DTPA (4200 m), jednakże Ni – DTPA charakteryzował się większą wartością efektu samorodka (ES – 42,3 %). Natomiast najmniejszą korelację przestrzenną stwierdzono w przypadku Pb – DTPA i Zn – DTPA, dla których zakres oddziaływania semiwariogramu wynosił odpowiednio 654 i 669 m. Również zmienność przestrzenna Pb – DTPA i Zn – DTPA charakteryzowała się wysoką wartością efektu samorodka (60,5 i 70,8 %).

Wykreślona na podstawie modelu semiwariogramu mapa zmienności przestrzennej zawartości As – DTPA, wykazała, że najwyższą zawartością As – DTPA charakteryzował się poziom powierzchniowy gleb zlokalizowanych w pobliżu miejscowości Bruki Unisławskie czyli południowo – wschodni kraniec badanego obszaru. Ponadto w pobliżu miejscowości Borki i Borówno stwierdzono występowanie pojedynczych punktów o podwyższonej zawartości (powyżej 0,5 mg kg^{-1}). Natomiast najmniejszą ilość As – DTPA zawierał poziom powierzchniowy gleb zlokalizowanych w części środkowej i północnej Basenu Unisławskiego (Rys. 34).

Rys. 18. Semiwariogramy formy ekstrahowanych DTPA analizowanych metali ciężkich próbek pobranych z poziomu powierzchniowego Basenu Unisławskiego.

Rys. 19. Semiwariogramy formy ekstrahowanych DTPA analizowanych metali ciężkich próbek pobranych z poziomu podpowierzchniowego Basenu Unisławskiego

Na podstawie analizy wykreślonej mapy zawartości kadmu ekstrahowanego roztworem DTPA wykazano, że poziomem powierzchniowym o najwyższej zawartości Cd – DTPA (przekraczającej 0,1 mg kg^{-1}) charakteryzowały się gleby występujące w pobliżu rzeki na południowo – wschodnim krańcu Basenu w okolicy miejscowości Dębowiec (Rys. 35).

Ponadto podwyższoną zawartością Cd – DTPA (0,06 – 0,09 mg kg^{-1}) charakteryzował się poziom gleb zlokalizowanych wzdłuż brzegu Wisły powyżej miejscowości Dębowiec oraz w pobliżu Kokocka (Rys. 35). Na pozostałym obszarze występowały gleby, których poziom powierzchniowy zawierał nie więcej niż 0,05 mg kg^{-1} Cd.

Pod względem zawartości ołowiu ekstrahowanego roztworem DTPA (Pb – DTPA) poziom powierzchniowy gleb Basenu Unisławskiego nie wykazywał dużej zmienności przestrzennej. Większość obszaru pokrywały gleby, których poziom powierzchniowy zawierał poniżej 2 mg kg^{-1} Pb – DTPA (Rys. 36). Jedynie gleby zlokalizowane w pobliżu miejscowości Bruki Unisławskie i w południowo – wschodnim rogu Basenu (przy Wiśle) posiadały poziom powierzchniowy, w którym zawartość Pb – DTPA przekraczała 2,5 mg kg^{-1} Pb – DTPA (Rys. 36).

Analiza mapy rastrowej przedstawiającej zmienność przestrzenną zawartości chromu ekstrahowanego roztworem DTPA (Cr – DTPA) w poziomie powierzchniowym gleb badanego obszaru potwierdza występowanie zmienności długo zasięgowej na co wskazywała niska wartość efektu samorodka. Większość gleb badanego obszaru posiadała poziom powierzchniowy zawierający od 0,7 do 1,2 mg kg^{-1} Cr – DTPA, przy czym obszary na północ od Kokocka i na południe od Dębowca pokrywały gleby z poziomem powierzchniowym zawierającym 1 – 1,2 mg kg^{-1} (Rys. 37). Jedynie obszar w okolicach Bruk Kokocka pokrywały gleby, których poziom powierzchniowy zawierał poniżej 0,7 mg kg^{-1} Cr – DTPA, a w okolicy Bruk Unisławskich stwierdzono gleby z poziomem powierzchniowym zawierającym powyżej 1,7 mg kg^{-1} Cr – DTPA.

Pod względem zawartości Ni – DTPA w poziomie powierzchniowym pokrywa glebowa Basenu Unisławskiego wykazuje zmienność o charakterze placowym, to znaczy że na obszarze Basenu występują place gleb o poziomie powierzchniowym z podwyższoną zawartością Ni – DTPA (Rys. 38). Takie place występują w pobliżu miejscowości Borki i Kokocko, na północ od miejscowości Borówno. Poziomy powierzchniowe gleb z tych obszarów zawierały 0,3 – 0,5 mg kg^{-1} Ni – DTPA. Natomiast na północny – wschód od miejscowości Bruki Unisławskie znajduje się obszar z glebami z poziomem powierzchniowym zawierającym powyżej 0,5 mg kg^{-1} (Rys. 38). Najniższe zawartości Ni – DTPA oznaczono w poziomie powierzchniowym gleb pokrywających pas biegnący od Bruk Kokockich do Dębowca.

Jak pokazano na rysunku 39 zmienność przestrzenna gleb Basenu Unisławskiego pod względem zawartości miedzi ekstrahowanej roztworem DTPA (Cu – DTPA) jest niewielkie. Większość badanych gleb posiadało

poziom powierzchniowy zawierający od 1,2 do 2,2 mg kg^{-1} Cu – DTPA. Jedynie poziom powierzchniowy gleb zlokalizowanych w okolicy Bruk Unisławskich zawierał powyżej 3,7 mg kg^{-1}. W tym obszarze stwierdzono również najwyższą zawartość Cu – DTPA, która wynosiła 14,1 mg kg^{-1} (Tab. 39). Natomiast najniższą zawartość Cu – DTPA stwierdzono w poziomach powierzchniowych gleb występujących w okolicy Bruk Kokockich (Rys. 39).

Analiza mapy rastrowej przedstawiającej zmienność gleb Basenu Unisławskiego pod względem zawartości Zn – DTPA w poziomie powierzchniowym wykazała, że gleby o poziomie powierzchniowym zawierającym podwyższone zawartości Zn – DTPA (powyżej 3,3 mg kg^{-1}) występowały punktowo (Rys. 40). Gleby te stwierdzono w okolicy miejscowości Bruki Kokocka, Kokocko i na południowo – zachodnim końcu Basenu (w pobliżu rzeki). Na tym trzecim obszarze zanotowano maksymalną zawartość Zn – DTPA (8,37 mg kg^{-1}). Natomiast najniższe zawartości Zn – DTPA oznaczono w poziomie powierzchniowym gleb występujących w obszarze pomiędzy miejscowościami Borki, Błoto i Bruki Unisławskie. Zawartość Zn – DTPA w poziomach gleb z tego obszaru nie przekracza 1,3 mg kg^{-1}.

Zawartość form arsenu ekstrahowanych w DTPA w poziomie podpowierzchniowym gleb badanego obszaru charakteryzowała się małą zmiennością przestrzenną. Na większości obszaru zawartość As– DTPA w poziomie podpowierzchniowym nie przekraczała 0,2 mg kg^{1}. Jedynie w okolicy miejscowości Bruki Unisławskie wystąpiło wyraźne wzbogacenie tego poziomu w As – DTPA (Rys. 41). Na tym obszarze występował poziom podpowierzchniowy o najwyższej zawartości (3,15 mg kg^{-1}) As – DTPA. Również wyższe zawartości As – DTPA (0,4– 0,8 mg kg^{-1}) zawierał poziom podpowierzchniowy pokrywy glebowej z obszaru położonego na zachód od miejscowości Borki i Dębowiec (Rys. 41).

Natomiast w przypadku zawartości kadmu ekstrahowanego DTPA (Cd – DTPA) większym od poziomu powierzchniowego zróżnicowaniem przestrzennym charakteryzowały się poziomy podpowierzchniowe gleb badanego obszaru. Najwyższą zawartością Cd – DTPA charakteryzował się poziom podpowierzchniowy gleb zlokalizowanych przy Wiśle na północ od miejscowości Dębowiec oraz na północ od miejscowości Bruki Kokockie (powyżej 0,060 mg kg^{-1}). Wyraźne wzbogacenie (powyżej 0,035 mg kg^{-1}) w te formy kadmu zaobserwowano w poziomie podpowierzchniowym gleb występujących w okolicy Bruk Kokockich, Bruk Unisławskich i na zachodnim krańcu badanego obszaru (Rys. 42). Pozostałą część Basenu pokrywały gleby, których poziom podpowierzchniowy zawierał nie więcej niż 0,025 mg kg^{-1} Cd – DTPA (Rys. 42).

Analiza zmienności przestrzennej występowania form ołowiu ekstrahowanych DTPA (Pb – DTPA) w poziomie podpowierzchniowym wykazała, że na większości badanego obszaru występowały gleby z poziomem podpowierzchniowym zawierającym poniżej 3 mg kg^{-1} Pb – DTPA (Rys. 43).

Jedynie w pojedynczych punktach występowały gleby, w których poziom podpowierzchniowy zawierał więcej niż 3 mg kg^{-1} Pb – DTPA. Najmniejsze ilości Pb– DTPA stwierdzono w poziomie podpowierzchniowym gleb występujących na południe od miejscowości Kokocko.

Większą zmiennością przestrzenną w porównaniu z poziomem powierzchniowym charakteryzowały się poziomy podpowierzchniowe gleb występujących na obszarze Basenu Unisławskiego pod względem zawartości w nim form chromu ekstrahowanych DTPA (Cr – DTPA) (Rys. 44). Na przedstawionej mapie rastrowej (Rys. 44) uwidacznia się pas terenu ciągnący się wzdłuż rzeki, na którym występowały gleby, których poziom podpowierzchniowy zawierał od 0,06 do 0,18 mg kg^{-1} Cr – DTPA. Pas ten ma szerokość od ponad 5 – 6 km w południowej części Basenu do około 2 km części środkowej. Natomiast w części północnej badanego obszaru występowały gleby z poziomem podpowierzchniowym zawierającym Cr – DTPA w zakresie 0,11– 0,30 mg kg^{-1} (Rys. 44). Największą zawartością charakteryzował się poziom podpowierzchniowy gleb występujących przy wschodniej krawędzi Basenu powyżej Bruk Unisławskich. Zdecydowanie najniższe stężenia Cr – DTPA występowały w poziomie podpowierzchniowych gleb występujących w środkowej części Basenu na zachód i południowy–zachód od miejscowości Bruki Kokocka (Rys. 44).

Wykreślona mapa rastrowa obrazująca zmienność przestrzenną występowania poziomu podpowierzchniowego gleb pod względem zawartości form niklu ekstrahowanych DTPA (Ni – DTPA) (Rys. 45) ukazuje występowanie dwóch obszarów o podwyższonej ich zawartości. Pierwszy obszar występuje w południowej części Basenu, na którym to występują gleby z poziomem podpowierzchniowym zawierającym ponad 0,8 mg kg^{-1} Ni – DTPA. Szczególnie wysokie nagromadzenie Ni – DTPA stwierdzono w poziomie podpowierzchniowym gleb występujących na obszarze pomiędzy miejscowościami Błoto i Bruki Unisławskie. Zawartość Ni – DTPA w tam występującym poziomie przekraczała 3 mg kg^{-1}. Drugim obszarem, w którym występowały gleby z poziomem zawierającym podwyższone (0,8– 2,5 mg kg^{-1}) zawartości Ni – DTPA był pas terenu ciągnący się z północnego brzegu Wisły i sięgający wysokości miejscowości Kokocko i Bruki Kokocka o szerokości około 3 km. Natomiast najmniejszą zawartością Ni – DTPA charakteryzował się poziom podpowierzchniowy gleb występujących na wschód i południowy wschód od miejscowości Bruki Kokocka oraz okolice rzeki w południowo–zachodniej i zachodniej krawędzi Basenu (Rys. 45).

Bardzo duża zmienność przestrzenna charakteryzowała poziom podpowierzchniowy gleb Basenu Unisławskiego pod względem zawartości form miedzi ekstrahowanych DTPA (Cu – DTPA) (Rys. 46). Cechą charakterystyczną było miejscowe występowanie gleb z podwyższoną (powyżej 2,0 mg kg^{-1}) zawartością Cu – DTPA. Wspomniane obszary tychże gleb występowały w okolicy miejscowości Borki i Dębowiec, w pasie o szerokości około kilometra występującym w północnej części Basenu oraz miedzy

miejscowościami Błoto i Bruki Unisławskie. Pozostały obszar pokrywały gleby z poziomem podpowierzchniowym zawierającym poniżej 1,5 mg kg^{-1}. Co ciekawe na obszarze tym występowała znaczna mozaikowość gleb pod względem tego parametru (Rys. 46).

Odmienny charakter miało rozmieszczenie gleb pod względem zawartości form cynku ekstrahowanych DTPA (Zn – DTPA), gdyż było ono bardzo mało zróżnicowane (Rys. 47). Większość obszaru pokrywały gleby z poziomem podpowierzchniowym zawierającym nie więcej niż 1,2 mg kg^{-1} Zn – DTPA. Jedynie w północnej części Basenu w okolicach miejscowości Borówno występowały gleby z poziomem podpowierzchniowym zawierającym powyżej 1,8 mg kg^{-1} Zn – DTPA. Również w tej części Basenu stwierdzono większą zmienność poziomu podpowierzchniowego pod względem zawartości Zn – DTPA.

5. DYSKUSJA

Porównanie otrzymanych w powyższych badaniach średnich zawartości formy całkowitej analizowanych metali ciężkich w pokrywie glebowej Basenu Unisławskiego z wartościami dopuszczalnych stężeń tychże metali zawartych w załączniku do Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi z dnia 9 września 2002 roku [Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1359, Dz. U. 2016, poz. 1395] wskazuje na brak przekroczenia nie tylko wartości podanych dla gruntów z grupy B, ale i dla gruntów grupy A. Również porównanie oznaczonych średnich zawartości z wytycznymi opracowanymi przez Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa dla oceny stopnia zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi [Kabata– Pendias, Piotrowska 1995] potwierdziło, że analizowane gleby można zaliczyć do gleb o naturalnej zawartości badanych metali ciężkich. Jednakże dokładna analiza otrzymanych wyników wykazała występowanie zarówno dużego zróżnicowania w zawartości poszczególnych metali ciężkich, jak i ich analizowanych form.

Badania zawartości całkowitej arsenu wykazały, że średnia zawartość tego pierwiastka w poziomie powierzchniowym jak i podpowierzchniowym była niższa od podanego w rozporządzeniu ministra środowiska dopuszczalnego stężenia tego pierwiastka. Co więcej stwierdzono, że tylko w pobliżu Wisły występowały obszary, w których zawartość As przekroczyła 20 mg kg^{-1}. Przekroczenie to występowało zarówno w poziomie powierzchniowym jak i poziomie podpowierzchniowym. Najprawdopodobniej zwiększona zawartość tego pierwiastka może być spowodowana zalewami tych terenów przez wody Wisły, w których jak podaje Niedźwiecki jony tego metalu występują w ilościach przekraczających 1 ng mL^{-1} [Niedźwiecki i in. 2000]. Jak wiadomo arsen ulega absorpcji przez aktywne składniki gleby (np. minerały ilaste, związki próchniczne, tlenki żelaza) [Kabata– Pendias 1994]. Zawartości te były zbliżone do zawartości oznaczonych w glebach uprawnych regionu zgorzelecko– bogatyńskiego (1– 18 mg kg^{-1}) [Kucharczyk– Moryl i in. 2014]. Zwiększone zawartości formy całkowitej tego pierwiastka nie spowodowały jednak wzrostu udziału formy ekstrahowanej roztworem DTPA, co może świadczyć o trwałym jego skompleksowaniu lub o występowaniu tego pierwiastka głównie w postaci różnych anionów. Należy pamiętać, że rodzaj anionów zależy od wartości pH [Kabata– Pendias, Pendias 2001]. Charakterystyczne jest również duże zróżnicowanie w zawartości tego pierwiastka w analizowanej pokrywie glebowej. Zbliżone zawartości całkowite arsenu oraz dużą jego zmienność w glebach aluwialnych otrzymali Halamić badając aluwia rzeki Sawy i Drawy [Halamić i in. 2003], Schipper w aluwiach rzeki Waal [Schipper i in. 2008] oraz Van Gestel w glebach położonych w widłach kanału Nieuwe Merwede i rzeki Amer [Van Gestel 2008].

W analizie zmienności przestrzennej arsenu w niniejszych badaniach podobnie jak prof. Hu [Hu i in. 2016] zastosowano model złożony

semiwarogramu. Różnica polegała na tym, że w tych autorów badaniach był to model złożony z modelu samorodka i ekspotencjalnego, a nie modelu samorodka i sferycznego.

Porównanie otrzymanych wyników zawartości całkowitej kadmu wykazało, że tylko w trzech próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego i 2 próbach pobranych z poziomu podpowierzchniowego zostało przekroczone dopuszczalne stężenia tego pierwiastka wg Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi dla obszarów z grupy A (1 mg kg^{-1}), natomiast nie stwierdzono przekroczenia normy dla tego pierwiastka dla obszarów z grupy B [Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1359]. Zawartości te były nieco niższe od zawartości stwierdzonych przez Kobierskiego w glebach Basenu Grudziądzkiego [Kobierski 2015], Ibragomową w osadach równin zalewowych lubuskiego przełomu Odry [Ibragimow i in. 2010] oraz naukowców badający gleby aluwialne ujścia Warty [Czyż i in. 2013, Malinowski 2007]. Podwyższone zawartości kadmu podobnie jak w przypadku arsenu występowały w glebie zlokalizowanej w sąsiedztwie koryta Wisły podlegającej częstym zalewom. Podobny wpływ wód rzecznych na podwyższenie zawartości kadmu stwierdzili Malinowski [2007], Czyż [Czyż i in. 2013] oraz Czarnowska i Turemka [1997]. Na wpływ częstotliwości występowania powodzi na zawartość Cd wskazują również wyniki uzyskane przez zespół kierowany Diane Saint – Laurent w badaniach aluwiów rzek południowego Quebecu (Kanada) [Saint– Laurent i in. 2013]. Również zawartość form Cd ekstrahowanych roztworem DTPA malała oraz ich udział w formie całkowitej kadmu zmniejszał się w glebach zlokalizowanych w większej odległości od koryta Wisły. Cechą charakterystyczną badanych gleb był duży udział tychże form oraz duży zakres tego wskaźnika. Niższe wskaźniki udziału form kadmu ekstrahowalnych DTPA uzyskali Plak w badaniach osadów równin zalewowych rzek Bystrzycy, Bystrej [Plak i in. 2013] oraz Ibragimow w osadach lubuskiego przełomu Odry [Ibragimow i in. 2010].

Analiza zawartości ołowiu całkowitego w próbkach powierzchniowych jak i podpowierzchniowych badanego obszaru Basenu Unisławskiego odpowiada zakresowi zawartości tego pierwiastka w glebach Polski podanemu przez Kabatę– Pendias i Pendiasa [2001] oraz naturalnej zawartości wg IUNG– u [Kabata– Pendias, Piotrowska 1995]. Również porównanie otrzymanych wyników z normami zawartości dla tego pierwiastka podanymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z roku 2002 [Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1359] i z roku 2016 [Dz. U. 2016, poz 1395] wykazało, że pokrywa glebowa badanego obszaru nie jest zanieczyszczona tym pierwiastkiem. Wyższe zawartości ołowiu oznaczono miedzy innymi w madach doliny ujścia Warty [Czyż i in. 2013], aluwiach zdeponowanych w widłach kanału Nieuwe Merwede i rzeki Amer [Van Gestel 2008], glebach równiny zalewowej Biesbosch [Hobbelen i in. 2004] oraz osadach zdeponowanych przed wałem przeciwpowodziowym na lubuskim odcinku Odry [Ibragimow i in. 2010]. Natomiast podobny zakres zawartości ołowiu występował w osadach

zdeponowanych za wałem przeciwpowodziowym w środkowym odcinku Odry [Ibragimow i in. 2010], glebach Grudziądzkiego Basenu [Kobierski 2015] oraz glebach Doliny Czarnej Wody [Kawałko 2007]. Niższe zawartości całkowite Pb oznaczył zespół z Katedry w Ochrony i Kształtowania Środowiska ówczesnej Akademii Rolniczej w Poznaniu w glebach doliny Warty w obrębie Poznania [Lewandowski i in. 1998]. Szczegółowa analiza zawartości form ekstrahowanych DTPA i jej udziału w całkowitej zawartości ołowiu wykazała większą niż u innych autorów zmienność tego parametru czego oznaką są wyższe wartości współczynnika zmienności dla Pb – DTPA uzyskane w tych badaniach niż np. uzyskał Karanlik [Karanlik i in. 2011] w aluwiach prowincji Hatay (54– 74 %). W niniejszych badaniach udział Pb – DTPA w całkowitej zawartości Pb był wyższy od wartości tego udziału uzyskanych przez Karanlika [Karanlik i in. 2011] i Ibraginową [Ibragimow i in. 2010]. Należy podkreślić że w przedstawionych badaniach zastosowano do modelowania semiwariogramów model złożony sferyczno– samorodkowy taki sam jaki również wykorzystał Karanlik [Karanlik i in. 2011] oraz Delavar i Safari [2016]. Nie mniej jednak autorzy ci uzyskali niższe wartości efektu samorodka jak i większy zakres semiwariogramu [Karanlik i in. 2011, Delavar, Safari 2016].

Zawartość całkowita chromu w poziomach powierzchniowych w żadnym punkcie nie przekroczyła dopuszczalnej zawartości podanej w Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi dla obszarów z grupy (użytki rolne), a tylko w 3 próbkach zawartość była wyższa od normy dla gruntów z grupy A. Natomiast zawartość tego pierwiastka w poziomie podpowierzchniowym w trzech próbkach przekroczyła wartość 150 mg kg^{-1} będącą zawartością graniczną podaną dla gruntów z grupy B na gł. 0,3– 15 m [Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1359]. Oznaczone w badanej pokrywie glebowej średnie zawartości chromu były zbliżone do średnich zawartości podanych przez Kabatę – Pendias dla gleb polskich, natomiast maksymalne zawartości tego pierwiastka przekraczały zakres podany przez Kabatę – Pendias dla gleb Polski [Kabata – Pendias, Pendias 2001]. Stwierdzone w większości próbek pobranych z poziomu powierzchniowego i podpowierzchniowego zawartości chromu są zbliżone do zawartości stwierdzonych w próbce kontrolnej gleb aluwialnych w otoczeniu Elektrowni Stalowa Wola badanych przez zespół prof. Kaniuczak, a niższe od wartości uzyskanych w pozostałych analizowanych przez ten zespół próbkach [Hajduk i in. 2012]. Natomiast Ibragimow [Ibragimow i in. 2010] analizując aluwia równin zalewowych lubuskiego przełomu Odry uzyskała zawartości Cr zbliżone do wyników uzyskanych w analizowanej pokrywie glebowej. Również badanie to wykazało bardzo duży wpływ zalewów na zawartość tego pierwiastka [Ibragimow i in. 2010], co w pokrywie glebowej Basenu Unisławskiego szczególnie uwidoczniło się w próbkach popranych z poziomu podpowierzchniowego. Podobną zależność stwierdziła Diane Saint – Laurent badając aluwia Quebecu [Saint – Laurent i in. 2013, 2015]. Niższe zawartości formy całkowitej chromu w utworach aluwialnych stwierdzili w swoich

badaniach miedzy innymi Uziak [Uziak i in 2004], Saint – Laurent [Saint – Laurent i in. 2013, 2015], Schipper [Schipper i in. 2008]. Natomiast zawartość form chromu ekstrahowanych roztworem DTPA w analizowanej pokrywie glebowej była bardzo zbliżona do granicy wykrywalności, co również potwierdzili inni autorzy [Ibragimow i in. 2010, Uziak i in. 2004].

Podobnie jak w przypadku chromu średnia zawartość niklu w pokrywie glebowej Basenu Unisławskiego była niższa od dopuszczalnej zawartości podanej w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi dla obszarów z grupy A (35 mg kg^{-1}) [Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1359] oraz zawartości naturalnej podanej w wytycznych IUNG– u . Szczegółowa analiza otrzymanych wyników wykazała, że jedynie w 4 próbkach z poziomu powierzchniowego i 11 próbkach z poziomu podpowierzchniowego całkowita zawartość Ni była wyższa od normy dla grupy B podanej w tymże rozporządzeniu. Porównanie uzyskanych wyników zawartości niklu w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego z dopuszczalnymi zawartościami tego pierwiastka opublikowanymi w rozporządzeniu ministra z dnia 1 września 2016 roku w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi [Dz. U. 2016, poz 1395] nie wykazało przekroczenia dopuszczalnych zawartości. Natomiast w próbkach podpowierzchniowych dopuszczalna norma niklu wg rozporządzenia z roku 2002 [Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1359] jak i z roku 2016 [Dz. U. 2016, poz 1395] została przekroczona w próbkach pobranych z punktów 4 i 5 położonych blisko koryta Wisły. Pozostałe próbki charakteryzowały się niższymi zawartościami. Zawartości całkowite oznaczone w powyższych badaniach były zbliżone zarówno do zawartości uzyskanych przez Ibragimową i in. [2010] w osadach równiny zalewowej lubuskiego przełomu Odry, jak i van Gastela [2008] w osadach zdeponowanych w widłach kanału Nieuwe Merwede i rzeki Amer. Natomiast uzyskane wyniki były wyższe od uzyskanych przez Kobierskiego w glebach aluwialnych Basenu Grudziądzkiego [Kobierski 2015] oraz aluwiach Sanu [Hajduk i in. 2012]. Zmienność otrzymanych wyników zawartości całkowitej niklu w próbkach powierzchniowych i podpowierzchniowych badanego obszaru była zbliżona do zmienności tego parametru stwierdzanego przez innych autorów np. Karanlika [Karanlik i in. 2011], co potwierdzają zbliżone wartości współczynnika zmienności (CV). Zawartość form Ni ekstrahowanych DTPA w badanych próbkach powierzchniowych jak i podpowierzchniowych mieściła się w szerokim zakresie, który był zbliżony do zakresu zawartości Ni– DTPA oznaczonego w glebach aluwialnych zlokalizowanych na równinie biogenicznej Basenu Unisławskiego [Bartkowiak 2012]. Zmienność zawartości Ni– DTPA w próbkach powierzchniowych i podpowierzchniowych była duża, na co wskazuje wysoka wartość CV (86,4 % i 139,7 %). Jednakże nie odbiegają one od wartości spotykanych w literaturze [Karanlik i in. 2011]. Podobnie rzecz się ma z parametrami geostatystycznymi, które również są porównywalne do danych literaturowych np. Karanlika, który to do modelowania zawartości

całkowitej niklu w próbkach powierzchniowych jak i podpowierzchniowych zastosował model złożony z modelu sferycznego i samorodka. Otrzymując większą zmienność strukturalną na co wskazuje niższa od otrzymanego w niniejszych badaniach wartość efektu samorodka [Karanlik i in. 2011]. Ten sam model (sferyczny i samorodka) wykorzystano do modelowania semiwariogramu empirycznego obrazującego zawartość Ni – DTPA. Również w tym wypadku wartości efektu samorodka uzyskane w badaniach próbek powierzchniowych i podpowierzchniowych miały wartości wyższe od uzyskanych przez Karanlika w glebach aluwialnych zlokalizowanych w prowincji Hatay [Karanlik i in. 2011].

Zawartość całkowita miedzi w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego gleb Basenu Unisławskiego nie przekraczała wartości granicznych podanych zarówno w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku [Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1359] jak i najnowszym z dnia 1 września 2016 roku [Dz. U. 2016, poz 1395]. Większość tych próbek pod względem zawartości Cu spełniała normę podaną w rozporządzeniu Ministra Środowiska z roku 2002 dla gruntów z grupy A (grunty wchodzące w skład obszarów poddanych ochronie na podstawie przepisów ustawy – Prawo wodne) [Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1359]. Jedynie w próbce nr 41 stwierdzono wyższą od tej normy zawartość całkowitą miedzi. Zawartości te mieszczą się w zakresie zawartości naturalnych podawanych przez Kabatę – Pendias dla mad [Kabata – Pendias, Pendias 2001] oraz nie przekraczają zawartości granicznych dla stopnia 0 (zawartość naturalna) podanych w wytycznych IUNG– u [Kabata – Pendias, Piotrowska 1995]. Podobne wartości uzyskał Kobierski w glebach Basenu Grudziądzkiego [Kobierski 2015], Dąbkowska – Naskręt w madach dolnej Wisły [Dąbkowska – Naskręt i in. 2000]. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że średnia zawartość miedzi w analizowanych próbkach z poziomu powierzchniowego była wyższa od podanej przez Skorbiłowicz i Samborską [2014] średniej dla gleb zlewni Wisły z województwa kujawsko – pomorskiego. Z kolei badania osadów aluwialnych przy innych rzekach Polski np. Baryczy, Bystrzycy, Odry Warty wykazały podobne zakresy zawartości miedzi [Czyż i in. 2013, Łabacz, Bogacz 2014, Malinowski i in. 2004, Plak i in. 2013]. Natomiast wyższe od prezentowanych zawartości miedzi oznaczono w glebach aluwialnych Drawy i Sawy [Halamić i in. 2003], aluwiach zdeponowanych w widłach kanału Nieuwe Merwede i rzeki Amer [Hobbelen i in. 2006, Van Gestel 2008], glebach równiny zalewowej Biesbosch [Hobbelen i in. 2004] oraz w próbkach pobranych w Rybocicach przed wałem przeciwpowodziowym [Ibragimow i in. 2010]. Wyższe zawartości całkowite miedzi (38 – 73 mg kg^{-1}) stwierdził również Kawałko [2007] w glebach doliny Czarnej Wody.

Wyniki uzyskane w analizie próbek pobranych z poziomów podpowierzchniowych gleb badanego obszaru wykazały, że oznaczona w nich zawartość całkowita miedzi jest niższa niż maksymalne dopuszczalne zawartości podane w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z roku 2002 i 2016

[Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1359, Dz. U. 2016, poz. 1395] oraz od zawartości granicznych dla zawartości naturalnych podanych przez IUNG [Kabata – Pendias, Piotrowska 1995]. Zakres zawartości całkowitej miedzi w próbkach pobranych z poziomów podpowierzchniowych był zbliżony do zakresu uzyskanego przez Kobierskiego [Kobierski 2015], ale szerszy niż zakres zawartości stwierdzony przez Dąbkowską– Naskręt w madach dolnej Wisły [Dąbkowska– Naskręt i in. 2000]. Natomiast wyższe zawartości miedzi w madach oznaczył Malinowski [Malinowski i in. 2004].

Zawartość form miedzi ekstrahowanych DTPA jak i udział ich w całkowitej zawartości miedzi w próbkach pobranych z poziomów powierzchniowych i podpowierzchniowych gleb Basenu Unisławskiego mieściły się w tym samym zakresie a średnie arytmetyczne były do siebie zbliżone (11,1; 9,57 mg kg^{-1} i 19,0; 18,1 %) i były porównywalne do wartości uzyskanych przez Dąbkowską – Naskręt [Dąbkowska – Naskręt i in. 2000,], Uziaka [Uziak i in. 2004] oraz Ibragimow w próbkach pobranych z miejsc zlokalizowanych poza wałem przeciwpowodziowym [Ibragimow i in. 2010]. Jedynie większy udział tychże form stwierdził Plak w aluwiach centralnej części Wyżyny Lubelskiej [Plak i in. 2013].

Przeprowadzona analiza geostatystyczna wyników zawartości całkowitej miedzi w pokrywie glebowej wykazała możliwość opisu zmienności przestrzennej tego parametru za pomocą modelu semiwariogramu złożonego (model sferyczny i samorodka). Model ten okazał się najlepszy zarówno dla wyników uzyskanych w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego jak i poziomów podpowierzchniowych badanego obszaru. Różnica wystąpiła w wielkości efektu samorodka charakteryzującego zmienność losową, która była większa w przypadku poziomu powierzchniowego. Podobny model zastosował Susam do modelowania semiwariogramu empirycznego opisującego zmienność przestrzenną zawartości miedzi na obszarze w okolicy Tokat (Turcja), uzyskując niższe wartości efektu samorodka [Susam 2015]. W opisie zmienności przestrzennej form miedzi ekstrahowanych DTPA w próbkach pobranych z poziomu powierzchniowego jak i poziomów podpowierzchniowych badanego obszaru zastosowano semiwariogram złożony z modelu sferycznego i samorodka. Wielkość efektu samorodka dla tych form była niższa niż dla form całkowitych. Jednakże również dla tych form wielkość efektu samorodka dla próbek podpowierzchniowych był mniejszy niż dla próbek pobranych z poziomu powierzchniowego.

Zawartość całkowita cynku w próbkach z poziomu powierzchniowego gleb Basenu Unisławskiego podobnie jak miedzi nie przekroczyła dopuszczalnej zawartości tego metalu podanej w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z roku 2002 jak i z roku 2016 [Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1359, Dz. U. 2016, poz. 1395]. Ilość cynku oznaczona w powierzchniowym poziomie pokrywy glebowej badanego obszaru mieści się zakresie naturalnej zawartości cynku podanej przez Kabatę – Pendias dla gleb aluwialnych [Kabata – Pendias, Pendias 2001]. Zbliżone ilości cynku w poziomie powierzchniowym uzyskała Dąbkowska–

Naskręt badając gleby dolnej Wisły [Dąbkowska– Naskręt i in. 2000] oraz Plak w aluwiach centralnej i zachodniej części Wyżyny Lubelskiej [Plak i in. 2013]. Natomiast wyższe zawartości w glebach aluwialnych uzyskali Kobierski [2015], Czyż [Czyż i in. 2013], Malinowski [2007]. Co ciekawe znacznie przekraczające otrzymane w tychże badaniach zawartości całkowite cynku stwierdziła Saint – Laurent w glebach aluwialnych południowego Quebeku [Saint – Laurent i in. 2013, 2015], Schipper w aluwiach rzeki Waal [Schipper i in. 2008], glebach równiny zalewowej Biesbosch [Hobbelen i in. 2004], Hobbelen i Van Gestel w glebach położonych w widłach kanału Nieuwe Merwede i rzeki Amer [Hobbelen i in. 2006, Van Gestel 2008] oraz Ibragimow próbkach pobranych w Rybocicach przed wałem przeciwpowodziowym [Ibragimow i in. 2010].

Podobnie próbki pobrane z poziomów podpowierzchniowych charakteryzowały się naturalną zawartością cynku, co więcej ilość tego metalu nie przekraczała zawartości dopuszczalnych zamieszczonych w rozporządzeniu Ministra Środowiska z lat 2002 i 2016 [Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1359, Dz. U. 2016, poz. 1395]. Z porównania otrzymanych wyników z danymi literaturowymi wynika, że również wartości uzyskane przez Dąbkowską – Naskręt w poziomach podpowierzchniowych gleb dolnej Wisły [Dąbkowska – Naskręt i in. 2000] oraz Czyża w glebach doliny ujścia Warty [Czyż i in. 2013] są podobne. Natomiast ilości uzyskane przez Kobierskiego [2015] w glebach Basenu Grudziądzkiego oraz Malinowskiego w glebach polderu cedyńskiego były wyższe. Z kolei van Gestel [2008] stwierdził bardzo dużą zawartość cynku w poziomie podpowierzchniowym gleb aluwialnych zlokalizowanych między kanałem Nieuwe a rzeką Amer.

Analiza otrzymanych wyników zawartości form ekstrahowanych DTPA w próbkach pobranych zarówno z poziomu powierzchniowego jak i podpowierzchniowego wykazała mały udział tych form w zawartości całkowitej tego metalu. Jedynie tylko w kilku próbkach udział Zn – DTPA przekroczył 10 %. Wyjątkiem była próbka pobrana z poziomu powierzchniowego w punkcie 2 w której Zn – DTPA stanowił 72 %. Udziały te były zbliżone do tych uzyskanych przez Plaka [Plak i in. 2013] oraz nieco niższe od udziałów stwierdzonych przez Dąbkowską – Naskret w glebach dolnej Wisły [Dąbkowska – Naskręt i in. 2000].

Analiza geostatystyczna wykazała, duży udział zmienności losowej w zmienności przestrzennej zawartości całkowitej cynku w poziomach podpowierzchniowych jak również w zawartości Zn – DTPA w poziomie powierzchniowym jak i poziomach podpowierzchniowych badanej pokrywy glebowej. Wskazuje na to wysoka wartość efektu samorodka (około 70 %). Jedynie w przypadku zmienności przestrzennej zawartości cynku całkowitego w poziomie powierzchniowym dominowała zmienność strukturalna, gdyż efekt samorodka był niższy niż 50 %. Zakres oddziaływania semiwariogramu czyli zakres autokorelacji zarówno dla próbek pobranych z poziomu powierzchniowego jak i poziomów podpowierzchniowych był zbliżony

i wynosił około 1000 m. Nieco inne wartości efektu samorodka (niższe) uzyskał Delavar i Safari [2016] dla obszaru o powierzchni 4000 ha w północno – zachodnim Iranie. Wspomniani autorzy do modelowania wykorzystali model złożony (sferyczny i samorodka), który w badaniach został użyty do opisu zmienności przestrzennej zawartości formy całkowitej i Zn – DTPA w próbkach podpowierzchniowych.

6. WNIOSKI

Wyniki badań będące przedmiotem niniejszej rozprawy pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Przeprowadzone badania nie wykazały zanieczyszczenia pokrywy glebowej Basenu Unisławskiego analizowanymi metalami ciężkimi.
2. Mały udział form badanych metali ekstrahowanych DTPA w zawartości całkowitej świadczy najprawdopodobniej o ich małej biodostępności.
3. Zawartość całkowita badanych metali jak i ich form bioprzyswajalnych w glebach Basenu Unisławskiego wykazywała dużą zmienność przestrzenną.
4. Przeprowadzone badania nie wykazały dużego zróżnicowania w średniej zawartości całkowitej analizowanych metali między poziomem powierzchniowym, a poziomami podpowierzchniowymi.
5. Zawartość form bioprzyswajalnych analizowanych metali w poziomie powierzchniowym nie różniła się od zawartości tych form w poziomach podpowierzchniowych.
6. Występowanie wyższej zawartości całkowitej badanych metali, szczególnie arsenu oraz większego udziału form bioprzyswajalnych w pokrywie glebowej zlokalizowanej w pobliżu koryta Wisły może świadczyć o jej wzbogaceniu przez metale zawarte w wodach rzecznych.
7. Przeprowadzone badania wskazują na duży wpływ zmienności losowej (krótko zasięgowej) na zmienność zawartości analizowanych metali w pokrywie glebowej Basenu Unisławskiego.

7. BIBLIOGRAFIA

ADAMIEC E., HELIOS– RYBICKA E., 2002: Distribution of pollutants in the Odra River System Part V. Assessment of Total and Mobile Heavy Metals Content in the Suspended Matter and Sediments of the Odra River System and Recommendations for River Chemical Monitoring, Pol. J. Environ. Stud., 11, 675 – 688.

BAPTISTA NETO A., SMITH B. J., McALLISTER J. J.,2000: Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. Environ. Pollut., 109, 1 – 9.

BARTKOWIAK A., 2012: Ocena zawartości niklu w aluwialnych glebach uprawnych wytworzonych na gytiach równiny biogenicznej. Proceedings of ECOpole, 6, 2, 677 – 681.

BEDNAREK R., DZIADOWIEC H., POKOJSKA U., PRUSINKIEWICZ Z., 2004: Badania ekologiczno– gleboznawcze, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, ss. 344.

BOSZKE L., KOWALSKI A.,2006: Spatial distribution of mercury in bottom sediments and soils form Poznań, Poland. Pol. J. Environ. Stud., 15, 2, 211 – 218.

BOSZKE L., SOBCZYŃSKI T., GŁOSIŃSKA G., KOWALSKI A., SIEPAK J., 2004: Distribution of Mercury and Other Heavy Metals in Bottom Sediments of the Middle Odra River (Germany/Poland), Pol. J. Environ. Stud., 13, 5, 495 – 502.

BRADLEY L. A., COX J. J., 1990: The significance of the floodplain to the cycling of metals in the River Derwent catchment, U.K. Sci. Total Environ., 98, 441– 454.

BREJDA J.J., MOORMAN T.B., SMITH J.L., KARLEN D.L., ALLAN D.L., DAO T.H., 2000: Distribution and variability of surface soil properties at region scale. Soil Sci. Soc. Am. J., 64, 974 – 982.

BUSCAGLIA H.J., VARCO J.J., 2003: Comparison of sampling designs in the detection of spatial variability of Mississippi delta soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 67, 1180 – 1185.

BUYKX S. E. J., BLEIJENBERG M., van den HOP M. A. G. T., LOCH J. P. G., 2000: The effect of oxidation and acidification on the speciation of heavy metals in sulfide– rich freshwater sediments using a sequential extraction procedure. J. Environ. Monit., 2, 1, 23 – 27.

CAMBARDELLA C.A., MOORMAN T.B., NOVAK J.M., PARKIN T.B., KARLEN D.L., TURCO R.F., KONOPKA A.E., 1994: Field– scale variability of soil properties in central Iowa soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 58, 1501 – 1511.

CHOJNICKI J., 2002: Procesy glebotwórcze w madach środkowej Wisły i Żuław, Wyd. SGGW, Warszawa, ss. 83.

CISZEWSKI D., 2001: Flood– related changes in heavy metal concentrations within sediments of the Biała Przemsza River. Geomorphology, 40, 205 – 218.
CISZEWSKI D., MALIK I., WARDS M., 2004: Uwarunkowania geomorfologiczne migracji metali ciężkich w osadach fluwialnych: dolina Małej Panwi. Prz. Geol., 52, 2, 163 – 174.
CISZEWSKI D., MALIK I., 2004: The use of heavy metal concentrations and dendrochronology in the reconstruction of sediment accumulation, Mała Panew River Valley, southern Poland. Geomorphology, 58, 161 – 174.
COBO J.G., DERCON G., YEKEYE T., CHUPUNGU L., KADZERE C., MURWIRA A., DELVE R., CADISCH G., 2010: Integration of mid–infrared spectroscopy and geostatistics in the assessment of soil spatial variability at landscape level. Geoderma, 158, 398 – 411.
CZARNOWSKA K., TUREMKA E., 1997: Zawartość kadmu w glebach aluwialnych doliny Wisły i Żuław. Rocz. Glebozn., 48, 1 – 2, 31 – 38.
CZEKAŁA J., JAKUBUS M., 2000: Występowanie miedzi, cynku i manganu w glebach uprawnych, Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 471, 219 –228.
CZYŻ H., MALINOWSKI R., KITCZAK T., PRZYBYSZEWSKI A., 2013: Charakterystyka chemiczna gleb i szaty roślinnej użytków zielonych w dolinie ujścia Warty. Rocz. Ochr. Sr. 15, 694 – 713.
DAWSON E. J., MACKLIN M. G., 1998: Speciation of heavy metals in floodplain and food sediments: a reconnaissance survey of the Aire Valley, West Yorkshire, Great Britain, Environ. Geochem. Hlth., 20, 67 – 76.
DĄBKOWSKA – NASKRĘT H., 1990: Skład i właściwości fizykochemiczne wybranych gleb aluwialnych doliny dolnej Wisły z uwzględnieniem ich cech diagnostycznych. Rozprawy 38, Wyd. ATR, Bydgoszcz, ss. 119.
DĄBKOWSKA – NASKRĘT H., KOBIERSKI M., RÓŻAŃSKI S., 2000: Trace elements distribution and mobility in alluvial soils of the Wisła river valley Poland. Mengen and Spurenelemente, 20, 2, 152 – 157.
DENNIS I. A., MACKLIN M. G., COULTHARD T. J., BREWER P. A., 2003: The impact of the October– November 2000 floods on contaminant metal dispersal in the River Swale catchment, North Yorkshire, UK. Hydrolog. Proc., 17, 8, 1641 – 1657.
DELAVAR M.A., Safari Y., 2016: Spatial distribution of heavy metals in soils and plants in zinc town, northwest Iran. Int. J. Environ. Sci. Technol., 13, 297 – 306.
DŁUGOSZ J., ORZECHOWSKI M., SMÓLCZYŃSKI S., KOBIERSKI M., 2009: Skład mineralogiczny frakcji ilastej osadów aluwialnych wybranych rzek północno– wschodniej Polski, Rocz. Glebozn., 60, 2, 24 – 31.
DZ. URZ. NR 11 Z DN. 9 SIERPNIA 1993 R., POZ. 143: Rozporządzenie nr 142/93 1993 Wojewody Bydgoskiego z dnia 6 maja 1993r. w sprawie utworzenia parku krajobrazowego pod nazwą „Zespół Nadwiślańskich Parków Krajobrazowych".

DZ. UST. Z DN. 2 WRZEŚNIA 2002 R., POZ. 1359: Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi.
DZ. UST. Z DN. 5 WRZEŚNIA 2016 R., POZ. 1395: Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi.
FORMOSA L., SINGH B., 2002: Spatial variability of ammonium and nitrate in soils near a poultry farm. Environ. Pollut., 120, 659 – 669.
GACKI T., SZUKALSKI J., 1982: Morfostruktura krajobrazu i zróżnicowanie regionalne [w:] Augustowski B (red.) Dolina dolnej Wisły, Wyd. PAN Zakład Narodowy Ossolińskich, Wrocław, 219– 238.
GŁOSIŃSKA G., BOSZKE L., SIEPAK J., 2001: Ewaluacja pojęć specjacja i analiza specjacyjna w literaturze polskiej. Chem. Inż. Ekol., 8, 11, 1109 – 1119.
GŁOSIŃSKA G., SIEPAK J., 2006: Metale ciężkie w obszarze równin zalewowych, Ekologia, 3, 36 – 39.
GŁOSIŃSKA G., SOBCZYŃSKI T., BOSZKE L., BIERŁA K., SIEPAK J., 2005: Fractionation of Some Heavy Metals in Bottom Sediments from the Middle Odra River, Pol. J. Environ. Stud., 14, 3, 305 – 317.
GONDEK K., 2009: Wpływ nawożenia na zawartość mobilnych form wybranych mikroelementów w glebie oraz ich wymywanie w doświadczeniu wazonowym, Ac. Agrophys., 13, 1, 89 –101.
GOOVAERTS P., WEBSTER R., 1994: Scale– dependent correlation between topsoil cooper and cobalt concentration in Scotland. Eur. J. Soil Sci. 45, 79 – 95.
GOOVAERTS P., WEBSTER R., DUBOIS J.P., 1997: Assessing the risk of soil contamination in the Swiss Jura using indicator gesotatistics. Environ. Ecol. Stat. 4, 31 – 48.
GORLACH E. I., GAMBUŚ F., 2000: Potencjalnie toksyczne pierwiastki śladowe w glebach (nadmiar, szkodliwość i przeciwdziałanie), Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 472, 275– 296.
GRADZIŃSKI R., KOSTECKA A., RADOMSKI A., UNRUG R., 1986: Zarys sedymentologii, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, ss. 628.
GRUCA– KRÓLIKOWSKA S., WACŁAWEK W., 2006: Metale w środowisku. cz. II. Wpływ metali ciężkich na rośliny, Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia, R. 11, 1 – 2, 41 – 56.
HAJDUK E., KANIUCZAK J., WŁAŚNIEWSKI S. 2002: Zawartość metali ciężkich w glebach uprawnych okolic elektrowni Stalowa Wola. Rocz. Glebozn., 63, 1, 22 – 26.
HALAMIC J., GALOVIC L., SPARICA– MICO M., 2003: Heavy metal (As, Cd, Cu, Hg, Pb, and Zn) distribution in topsoil developed on alluvial sediments of the Drava and Sava river in NW Croatia. Geol. Croat., 56, 2, 215 – 232.

HOCHELLA JR. M. F., MOORE J. N., PUTNIS C. V., KASAMA T., EBERL D. D., 2005: Direct observation of heavy metal – mineral association from the Clark fork River Superfund Complex:Implications for metal transport and bioavailability. Geochim. Cosmochim. Ac., 69,7, 1651 – 1663.

HOBBELEN P. H. F., KOOLHAAS J. E., VAN GESTEL C. A. M., 2004: Risk assessment of heavy metal pollution for detritivores in floodplain soils in the Biesbosch, the Nitherlands, taking bioavailability into account. Environ. Pollut., 129, 409 – 419.

HOBBELEN P.H.F., VAN DEN BRINK P.J., HOBBLEN J.F., VAN GESTEL C.A.M., 2004: Effect of heavy metals on the structure and functioning of detritivore communities in a contaminated floodplain area. Soil Biol. Biochem., 36, 1596 – 1607.

HU Y., JIA Z., CHENG J., ZHAO Z., CHEN F., 2016: Spatial variability of soil arsenic and its association with soil nitrogen in intensive farming systems. J. Soil Sediment., 16, 169 – 176

HUDSON– EDWARDS K. A., MACKLIN M. G., CURTIS C. D., VAUGHAN D. J., 1998: Chemical remobilization of contaminant within floodplain sediments in an incising river system: implications for dating and chemostratigraphy. Earth Surf. Proc. Land., 23, 8, 671 – 684.

HUDSON– EDWARDS K. A., MACKLIN M. G.,TAYLOR M. P., 1999: 2000 years of sediment– borne heavy metal storage in the Yorkshire Ouse basin, NE England, UK, Hydrolog. Proc., 13, 7, 1087 – 1102.

IBRAGIMOW A., GŁOSIŃSKA G., SIEPAK M., WALNA B., 2010: Wstępne badania zanieczyszczenia metalami ciężkimi równin zalewowych lubuskiego przełomu Odry. Prace i Studia Geograficzne. 44, 233 – 247.

IUSS WORKING GROUP WRB, 2006: World Reference Base for Soil Resources. 2nd edition. World Soil Resources Reports No. 103, FAO, Rome, ss. 132.

ISAAKS E.H., SRIVASTAVA R.M., 1989: Applied Geostatistics. Oxford University Press Inc. New York, Oxford, ss. 560.

KABATA– PENDIAS A., PENDIAS H., 2001: Trace elements in soils and plants. Third edition. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C., pp. 403.

KABATA– PENDIAS A., PIOTROWSKA M.: Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA. Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ, IUNG, Warszawa, 1995, 28.

KAWAŁKO D., 2007: Właściwości chemiczne gleb o różnym sposobie użytkowania na obszarze chronionego krajobrazu doliny Czarnej Wody. Ochr. Środ. Zas. Nat., 31, 177 – 181. Air Soil Water Res., 8, 17 – 30.

KAWAŁKO D., JEZIERSKI P., KASZUBKIEWICZ J., 2011: Właściwości fizykochemiczne gleb w lasach grądowych na terenie parku krajobrazowego „Dolina Jezierzycy", Ochr. Środ. i Zas. Nat., 49, 278 – 287.

KARNALIK S., AGCA N., YALCM M., 2011: Spatial distribution of heavy metals content in soils of Amik plain (Hatay, Turkey). Environ. Monit. Assess., 173, 181 – 191.
KOBIERSKI M., 2015: Evaluation of the content of heavy metals in Fluvisols of floodplain area depending on the type of land use. J. Ecol. Eng., 16, 1, 23 – 31.
KOBIERSKI M., DŁUGOSZ J., PIOTROWSKA A., 2009: Zmienność przestrzenna Zn i Cu ekstrahowanych roztworem DTPA w poziomie orno – próchnicznym gleby płowej, Och. Środ. Zas. Nat., 40, 76 – 87.
KOBIERSKI M., JAWORSKA H., DĄBKOWSKA – NASKRĘT H., 2007: Distribution of Zn and Cu in profiles of arable luvisols of the Chełmno – Dobrzyń lake district, Och. Środ. Zas. Nat., 31, 33 –39.
KOMISAREK J., 2008: Przestrzenna ocena zawartości miedzi i cynku w leśnych glebach płowych bielicowanych powierzchni testowej „Wigry" zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego. Nauka Przyroda Technologie. 2, 3 – 22.
KONDRACKI J., 2000: Geografia regionalna Polski. PWN Warszawa, ss.440.
KOOISTRA L., WEHRENS R., BUYDENS L. M. C., LEUVEN R. S. E. W., NIENHUIS P. H., 2001: Possibilities of soil spectroscopy for the classification of contaminated areas in river floodplains. Int. J. App. Earth Obs. Geoinf., 3, 4, 337 – 344.
KORDOWSKI J., 2001: Litologia osadów pozakorytowych równiny zalewowej dolnej Wisły między Górskiem a Chełmnem. Prz. Geogr., 75, 3, 351 – 369.
KORDOWSKI J., 2003: Struktury wewnętrzne i uziarnienie osadów pozakorytowych doliny Dolnej Wisły w Kotlinie Fordońskiej i Basenie Unisławskim. Prz. Geogr., 75, 4, 601 – 62.
KRÓLAK E., RACZUK J., 2001: Zawartość Cd, Pb i Zn w glebach i mniszku pospolitym (Taraxacum officinale Webb.) na terenie Niziny Południowopodlaskiej. [w:] Gworek B., Mocek A. (red). Obieg pierwiastków w przyrodzie, Monografia, tom I, Warszawa, 32 – 38.
KRZYWONOS K., Organogeniczne gleby węglanowe na kredzie jeziornej. Charakterystyka i klasyfikacja, Wiadomości IMUZ, 17, 3, 37 – 55.
KUCHARCZYK– MORYL E., MORYL A., ŻMUDA R., 2014: Wpływ środowiska na zawartość arsenu w glebach uprawnych rejonu zgorzelecko–bogatyńskiego. Inż. Ekol., 37, 107 – 116.
LAKE P. S., PALMER M. A., BIRO P., COLE J., COVICH A. P., DAHM C., GIBERT J., GOEDKOOP W., MARTENS K., VERHOEVEN J., 2000: Global change and the biodiversity of freshwater ecosystems: impacts on linkages between above – sediment and sediment biota, BioScience, 50, 12, 1099 – 1107.
LASKOWSKI S., 1986: Powstawanie i rozwój oraz właściwości gleb aluwialnych Doliny Środkowej Odry, Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu, Rozprawy 56.

LATOCHA A., 2007: Zróżnicowanie pokryw deluwialnych i aluwialnych w Sudetach Wschodnich w świetle analiz sedymentologicznych i datowań radiowęglowych. Prz. Geol., 55, 1, 38 – 45.
LEECE S. A., PAVLOWSKY R. T., 1997: Storage of mining – related zinc in floodplain sediments, Blue River, Wisconsin, Phys. Geogr., 18, 424 – 439.
LEWANDOWSKI P., BURGHARD W., ILNICKI P., 1998: Metale ciężkie w glebach dolnej Warty w obrębie miasta Poznania. Rocz. Glebozn. 49, 3 – 4, 19 – 29.
LEWIN J., GIBBARD P. L., 2010: Quaternary river terraces in England: Forms, sediments and processes. Geomorphology 120, 293 –311.
LI J., LU Y., GAN Y. H., ZHANG C., DENG X., LIAN J., 2009: Distribution of heavy metals in agricultural soil near a petrochemical complex in Guangzhou, China. Environ. Monit. Assess., 153, 365 – 375.
LI X., SHEN Z., WAI O. W. H, LI Y. – S., 2001: Chemical Forms of Pb, Zn and Cu in the Sediment Profiles of the Pearl River Estuary. Mar. Pollut. Bull., 42, 3, 215 – 223.
LIN Y. – P., 2002: Multivariate geostatistical methods to identify and map spatial variations soil heavy metals. Environ. Geol., 42, 1 – 10.
LIN Y. – P., CHANG T .– K., SHIH Ch. – W., TSENG Ch. – H., 2002: Factorial and indicator kriging methods using a geographic information system to delineate spatial variation and pollution sources of soil heavy metals. Environ. Geol., 42, 900 – 909.
LINDSAY W.L., NORVELL W.A., 1978: Development of DTPA soil test Zn, Fe, Cu and Mn. Soil Sci. Soc. Am. J., 42, 421– 428.
LITYNSKI T., JURKOWSKA H., GORLACH E., 1976: Analiza chemiczno – rolnicza. PWN Warszawa, ss. 149.
LIU X., ZHANG W., ZHANG M., FICKLIN D.L., WANG F., 2009: Spatial – temporal variation of soil nutrients by an altered land tenure system in China. Geoderma, 152, 23– 34.
LOPEZ – SANCHEZ J. F., SAHUQUILLO A., RAURET G., LACHICA M., GOMEZ A., URE A. M., MUNTAU H., QUEVAUVILLER Ph., 2002: Extraction procedures for soil analysis. [w:] Quevauviller Ph. (red.) Methodologies for soil and sediment fractionation studies. The Royal Society of Chemistry, 1 – 9.
ŁABAZ B., BOGACZ A., 2014: Content of selected trace elements and exchangeable cations in soils of the Barycz river valley. J. Elem. 19, 1, 177 – 189.
MALINOWSKI R., 2007: Zawartość metali ciężkich w glebach Parku Narodowego „Ujście Warty". Ochr. Środ. Zas. Nat., 31, 39– 45.
MALINOWSKI, R., NIEDŹWIECKI E., SAMMEL A., 2004: Właściwości chemiczne zwięzłych mad cedyńskich z uwzględnieniem sposobu ich użytkowania. Rocz. Glebozn. 55, 1, 169 – 173.
MARCINEK J., **KOMISAREK J., 2011:** Systematyka Gleb Polski (wydanie 5). Rocz. Glebozn., 62, 3, ss. 178.

MARTIN C. W., 1997: Heavy metals concentrations in floodplain surface soils, Lahn River, Germany. Environ. Geol., 30 (1/2), 119 – 125.
MARTIN C. W., 2000: Heavy metal trends in floodplain sediments and valley fill, River Lahn, Germany. Catena, 39, 53– 68, 2000.
MIGOŃ P., 2006: Geomorfologia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, ss. 461.
MILLER J. R., 1997: The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites, J. Geochem. Explor., 58, 101– 118, 1997.
MIZERSKI W., SYLWESTRZAK H., 2002: Słownik geologiczny, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
MORILLO J., USERO J., GRACIA I., 2002: Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain), Environ. Int., 28, 263– 271.
NAMYSŁOWSKA – WILCZYŃSKA B., 2006: Geostatystyka teoria i wykorzystanie. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, ss. 356.
NIEDZIELSKI P., SIEPAK M., SIEPAK J., 2000: Występowanie i zawartość arsenu, antymonu i selenu w wodach i innych elementach środowiska naturalnego. Rocz. Ochr. Środ., 2, 317 – 340.
NIELSEN D., WENDROTH O., 2003: Spatial and temporal statistics. Catena Verlag Gmbh, Reiskirchen, Germany, pp. 398.
PLAK A., ZGŁOBICKI W., LATA L., TELECKA M., 2013: Formy biodostępne Cd, Cu, Pb, Zn w osadach den dolin zachodniej części Wyżyny Lubelskiej. Land. Anal., 24, 65 – 71.
POLSKA NORMA PN – ISO 11047:2001: Jakość gleby Oznaczanie kadmu, chromu, kobaltu, miedzi, ołowiu, manganu, niklu i cynku w ekstraktach gleby wodą królewską Metody płomieniowej i elektrotermicznej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. PKN.
POLSKA NORMA PN – ISO 11465:1999: Jakość gleby Oznaczanie zawartości suchej masy gleby i wody w glebie w przeliczeniu na suchą masę gleby Metoda wagowa. PKN.
POLSKA NORMA PN – ISO 10390:1997: Jakość gleby Oznaczanie pH. PKN.
PRANAGAL J., 2006: Intensywność użytkowania rolniczego na zawartość mikroelementów w glebie, Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 515, 341–349.
RAST G., OBRDLIK P., NIEZNAŃSKI P. (red.), 2000: Atlas obszarów zalewowych Odry. WWF Deutschland/ WWF – Auen – Institut. http://atlas.odra.pl/pl/index.html
RIOS – ARENA J. V., WALSH E. J., GARDEA– TORRESDAY J. L., 2004: Assessment of arsenic and heavy metals concentrations in water and sediments of the Rio Grande at El Paso– Juarez metroplex region, Environ. Int., 29, 7, 957 – 971.
SAINT – LAURENT D., BARIL F., BAZIEL L. GERVAIS – BEAULAC V., CHAPADOS C., 2015: Distribution of contaminated soils along transversal

and longitudinal gradients in dynamic fluvial environment (Southern Quebec, Canada). Air Soil Water Res., 8, 17 – 30.
SAINT – LAURENT D., GERVAIS– BEAULAC V., BARIL F., MATTEAU C., BERTHELOT J.S., 2013: Spatial variability of heavy metal contamination in alluvial soils in relations to flood risk zones in Southern Quebec, Canada. Air Soil Water Res., 6, 1 – 13.
SCHIPPER A.M., WIJNHOVEN S., LEUVEN R.S.E.W., RAGAS A.M.J., HENDRIKS A.J., 2008: Spatial distribution and internal concentrations of terrestrial arthropods in a moderately contaminated lowland floodplain along the Rhine river. Environ. Pollut., 151, 17– 26.
SIUTA J., 2002: Inżynieria ekologiczna w mojej działalności. PWN, Warszawa, pp 320.
SKORBILOWICZ E., SAMBORSKA A., 2014: Content of copper and nickel in soils of Vistula river catchment. J. Ecol. Eng., 15, 2, 53 – 59.
SNAPE R. C., SCOULLER S. C., STARK J., RIDDLE M. J., GORE D. B., 2004: Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. Chemosphere, 57, 491– 504.
SOBCZYŃSKI T., SIEPAK J., 2001: Speciation of Heavy Metals in Bottom Sediments of Lakes in the Area of Wielkopolski National Park, Pol. J. Environ. Stud., 10 (6), 463 – 474.
SOIL TAXONOMY 1999: A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. Soil Survey Staff, USDA – NRCS, Agric Handbook 436, US Gov. Printing Office, Washington DC, ss. 869.
STARK C.H.E., CONDRON L.M., STEWART A., Di H.J., CALLAGHAN M.O., 2004: Small – scale spatial variability of selected soil biological properties. Soil Biol. Biochem., 36, 601– 608.
SUN L .– N., YANG X – B., WANG W. – Q., MA L. CHEN S., 2008: Spatial distribution of Cd and Cu in soil in Shenyang Zhangshi Irrigation Area (SZIA), China. Journal of Zhejiang University Science B. 9 (3), 271 – 278.
SUSAM T., 2015: Application of geostatistical techniques in mapping topsoil and subsoil chemical composition. J. Eng. Res., 3, 2, 9 – 24.
SVETE P., MILACIC R., PIHLAR B., 2001: Partitioning of Zn, Pb, Cd in river sediments from a lesd and zinc mining area using the BCR three – step sequential extraction procedure, J. Environ. Monit., 3, 586 – 590.
SYSTEMATYKA GLEB POLSKI, 1989: Rocz. Glebozn., 40, 3 – 4.
ŠICHOROVA, K., TLUSTOŠ P., SZAKOVA J., KOŘINEK K., BALIK J., 2004: Horizontal and vertical variability of heavy metals in the soil of a polluted area. Plant Soil Environ., 50, 525 – 543.
ŠTIPEK K., VANĚK V., SZAKOWA J., ČERNY J., ŠILHA J., 2004: Temporal variability of available phosphorus, potassium and magnesium in arable soil. Plant Soil Environ., 50, 547 – 551.
TAO FANG, JIANTONG LIU, BANGDING XIAO, XIAOGUO CHEN, XIAOPING XU, 2005: Mobilization Potential of Heavy Metals: A Comparison

Between River and Lake Sediments, Water, Air, and Soil Poll., 161 (1 – 4), 209 – 225.
TAYLOR M., 1996: The variability of heavy metals in floodplain sediments: a case study from mid – Wales, Catena, 28, 71 – 87.
USOWICZ B., HAJNOS M., SOKOŁOWSKA Z., JÓZEFACIUK G., BOWANKO G., KOSSOWSKI J., 2004: Przestrzenna zmienność fizycznych i chemicznych właściwości gleby w skali pola i gminy. Wyd. Inst. Agrofizyki, Lublin, ss. 90.
UZAK S., MELKE J., KLIMKIEWICZ Z., 2004: Akumulacja i migracja metali ciężkich w glebach regionów fizjograficznych Polski Wschodniej, Rocz. UMCS, Lublin vol. 59. 10. B: 161 – 180.
VAN GESTEL C.A.M., 2008: Physico – chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils. Sci. Total Environ., 406, 385 – 395.
WALLING D. E., OWENS P. N., 2003: The role of overbank floodplain sedimentation in catchment contaminant budgets, Hydrobiologia, 494, 83– 91.
WEBSTER R., OLIVER M., 2001: Geostatistics for environmental sciences. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, New York, Weinheim, pp. 270.
WECKWERTH P., 2006: Problem bifurkacji Wisły pod Fordonem (Bydgoszcz) na tle ewolucji Kotliny Toruńskiej pod koniec plenivistulianu. Prz. Geog., 78, 1, 47 – 68.
WHITE J.G., WELCH R.M., NORVELL W.A., 1997: Soil zinc map of the USA using geostatistics and geographic information system. Soil Sci.Soc. Am. J., 61, 185 – 194.
ZAWADZKI J., 2002a: Zastosowanie metod geostatystycznych do analizy danych przestrzennych. Wiadomości Statystyczne, 47, 12, 23 – 36.
ZAWADZKI J., 2002b: Badania korelacji przestrzennej zawartości wybranych pierwiastków śladowych w glebach Warszawy i okolic. Ochr. Środ., 24, 4, 17 – 26.
ZAWADZKI J., FABIJAŃCZYK P., 2007: Use of variograms for field magnetometry analysis in upper Silesia industrial region. Stud. Geophys. Geod. 51, 535 – 550.
ZHAO Y., MARRIOTT S., ROGERS J., IWUGO K., 1999: A preliminary study of heavy metal distribution on the floodplain of the River Severn, UK by a single flood event, The Sci. Total Environ., 243/244, 219 – 231.
ZOBER S., MANGUSZEWSKI A., 1998: Wyszogrod Island (Vistula River, Poland) sediments: hydrological explanation of heavy metal concentrations. J. Geochem. Explor., 64, 35 – 45.

ZRÓŻNICOWANIE PRZESTRZENNE ZAWARTOŚCI CAŁKOWITEJ I BIOPRZYSWAJALNYCH FORM METALI CIĘŻKICH W GLEBACH BASENU UNISŁAWSKIEGO

Streszczenie

Basen Unisławski, część doliny dolnej Wisły położona na północ od Przełomu Fordońskiego to obszar o bardzo zróżnicowanej pokrywie glebowej. Ta różnorodność gleb spowodowała powstanie zróżnicowanych ekologicznie siedlisk o dużych walorach przyrodniczych, dla ochrony których w 1993 roku powołano Zespół Nadwiślańskich Parków Krajobrazowych. Jednakże gleby te ze względu na swoje właściwości, oddziaływanie wód Wisły i wód erozyjnych oraz intensywną gospodarkę prowadzoną w obrębie badanego obszaru, mogą być narażone na zanieczyszczenie metalami ciężkimi. Dlatego też celem niniejszych badań było (1) ustalenie przestrzennego i pionowego zróżnicowania zawartości formy całkowitej i bioprzyswajalnej metali ciężkich w glebach uprawnych, (2) zbadanie wpływu wód rzeki na zawartość metali ciężkich w glebach badanego obszaru. W tym celu z 50 punktów zlokalizowanych na terenie basenu pobrano próbki z poziomu powierzchniowego i podpowierzchniowego. W próbkach tych oznaczono zawartość całkowitą oraz zawartość form ekstrahowanych DTPA As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn. Na podstawie uzyskanych wyników, przy użyciu metod geostatystycznych, określono zmienność przestrzenną formy całkowitej i form bioprzyswajalnych metali ciężkich w pokrywie glebowej Basenu Unisławskiego. W tym celu opracowano modele semiwariogramów dla poszczególnych metali, których parametry posłużyły do wykreślenia map rastrowych przy użyciu metody krigingu. Przeprowadzone badania wykazały występowanie dużej zmienności przestrzennej, zarówno formy całkowitej, jak i form bioprzyswajalnych, natomiast nie wykazały różnicy w średniej zawartości całkowitej tych metali między poziomem powierzchniowym, a poziomami podpowierzchniowymi. Zmienność ta miała jednak głównie charakter losowy o czym świadczy duża wartość efektu samorodka. Badania te nie wykazały zanieczyszczenia pokrywy glebowej basenu metalami ciężkimi, przy jednoczesnym uwidocznieniu wpływu wód Wisły na ich zawartość w glebach zlokalizowanych w pobliżu koryta rzeki. Natomiast analiza zawartości form ekstrahowanych DTPA badanych metali ciężkich potwierdziła ich małą biodostępność, co potwierdził ich mały udział w zawartości całkowitej.

SPATIAL DIFFERENTIATION OF TOTAL AND BIOAVAILABLE FORMS OF HEAVY METALS IN UNISŁAW BASIN SOILS

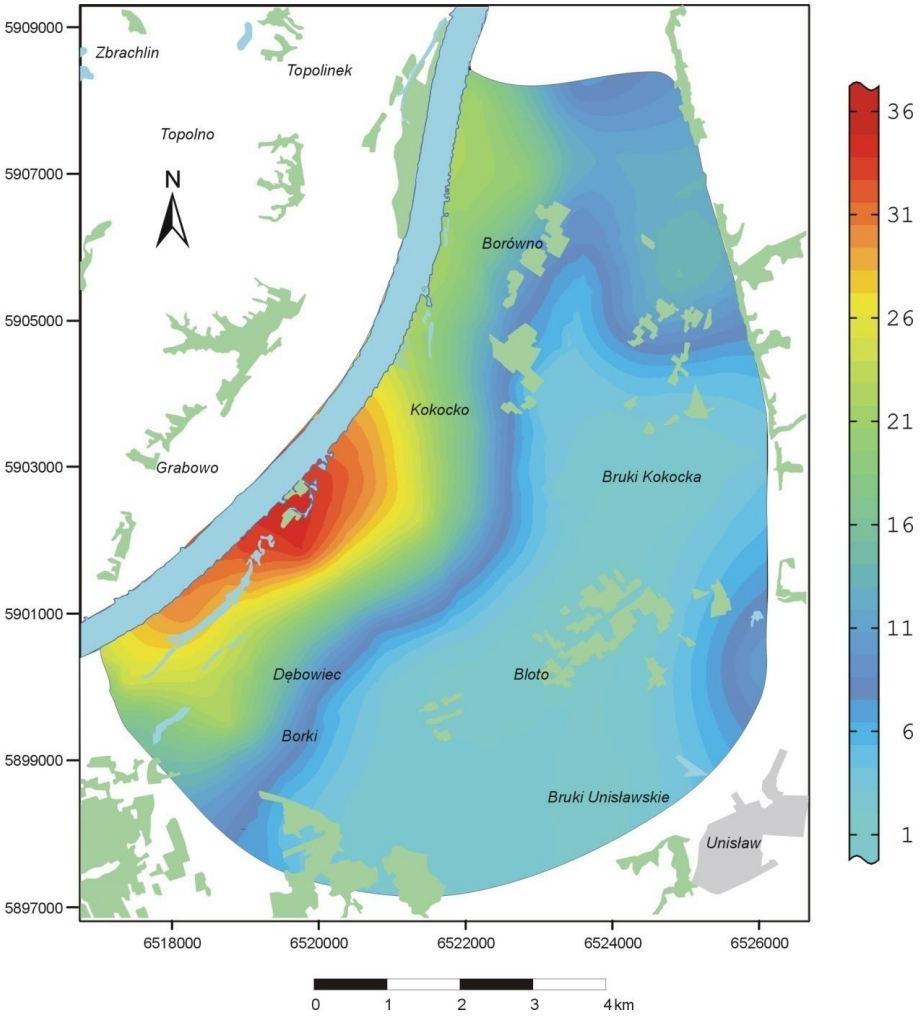
Summary

Unisław Basin, a part of the Lower Vistula River Valley located north from the Fordon gap is characterized by a highly differentiated soil cover. Such soils variation resulted in the formation of differentiated ecological habitats having high natural values. To protect these natural habitats, the Nadwiślański Landscape Park Complex was established in 1993. These soils however, due to their properties, the influence of Vistula waters and erosive waters as well as intensive management carried out on the study area, could be exposed to the heavy metals contaminations. Therefore, the aim of the study was to (1) find the spatial and vertical differentiation of total and bioavailable forms of heavy metals in cultivated soils, (2) determine the impact of the Vistula River waters on heavy metals concentration in the soils of the study area. For this purpose, fifty soil samples were collected from surface and subsurface horizon of sampling points located in the basin area. Total contents and DTPA– extractable forms of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn were determined in soil samples. The spatial variability of the total and DTPA– extractable forms of studied metals were determined on the basis of the data obtained using the geostatistical methods. Therefore, the semivariogram models was determined for each data set. The maps illustrating the spatial variance of the parameters determined were drawn on the basis of the semivariograms using the punctual kriging procedure.

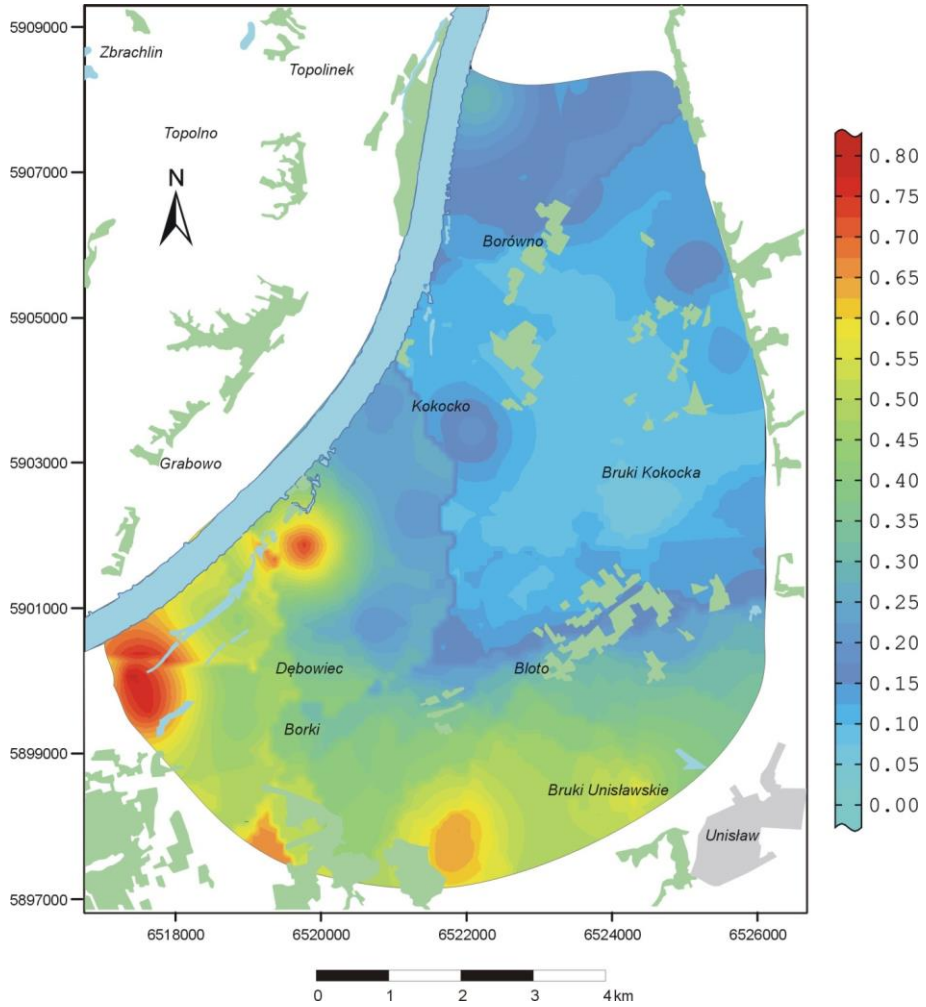
The study showed the occurrence of high spatial variability of both total and DTPA– extractable forms of assessed heavy metals but did not reveal the differences in mean values of total metal contents between surface and subsurface horizons. The obtained spatial variability had mainly a random character, what was confirmed by the existence of high values of nugget effect. Results did not show the contamination of studied area cover with heavy metals, while a clear influence of the Vistula River waters on their concentrations in soils located near the riverbed was shown. Low bioavailability of DTPA–extractable forms of heavy metals was stated, what was confirmed by their low content in the total forms.

Załączniki

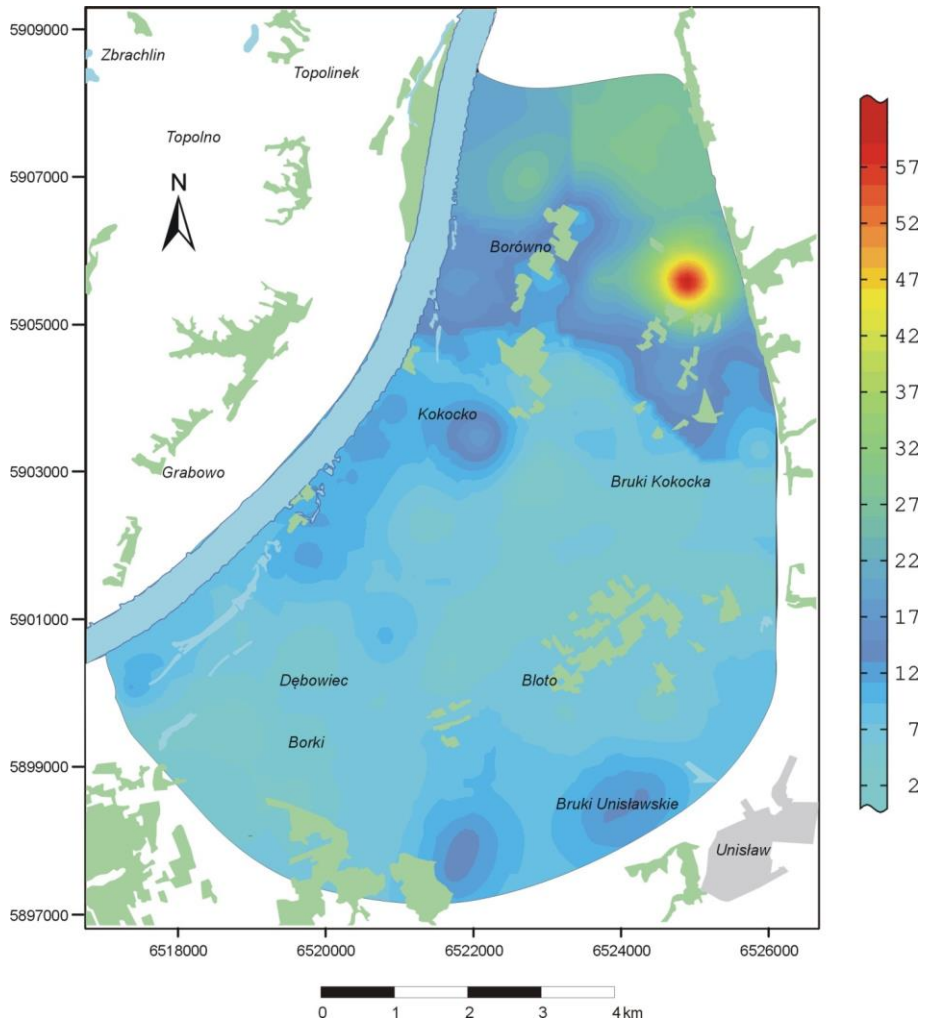
Rysunki 20 – 26 Mapy rastrowe zawartości całkowitej badanych metali w poziomie powierzchniowym
Rysunki 27 – 33 Mapy rastrowe zawartości całkowitej badanych metali w poziomach podpowierzchniowych
Rysunki 34 – 40 Mapy rastrowe zawartości form ekstrahowanych DTPA badanych metali w poziomie powierzchniowym
Rysunki 41 – 47 Mapy rastrowe zawartości form ekstrahowanych DTPA badanych metali w poziomach podpowierzchniowych



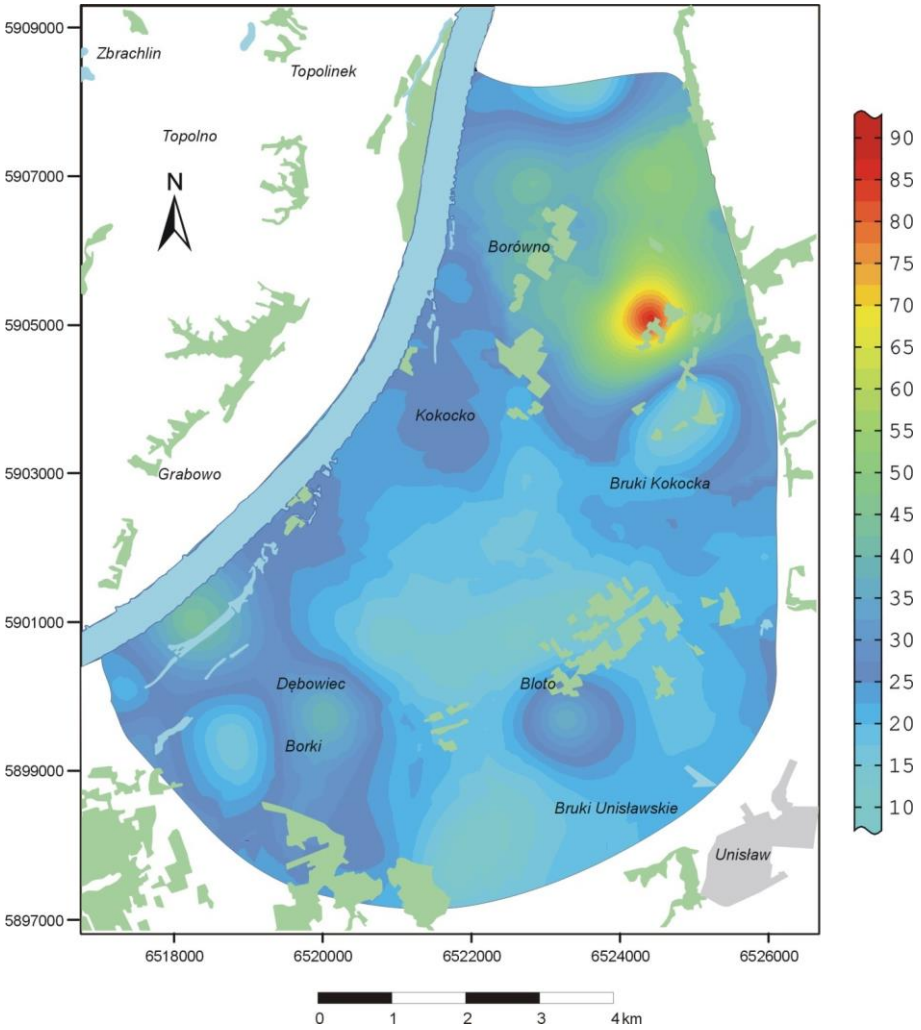
Rys. 20. Mapa rastrowa zawartości arsenu (mg kg $^{-1}$) w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



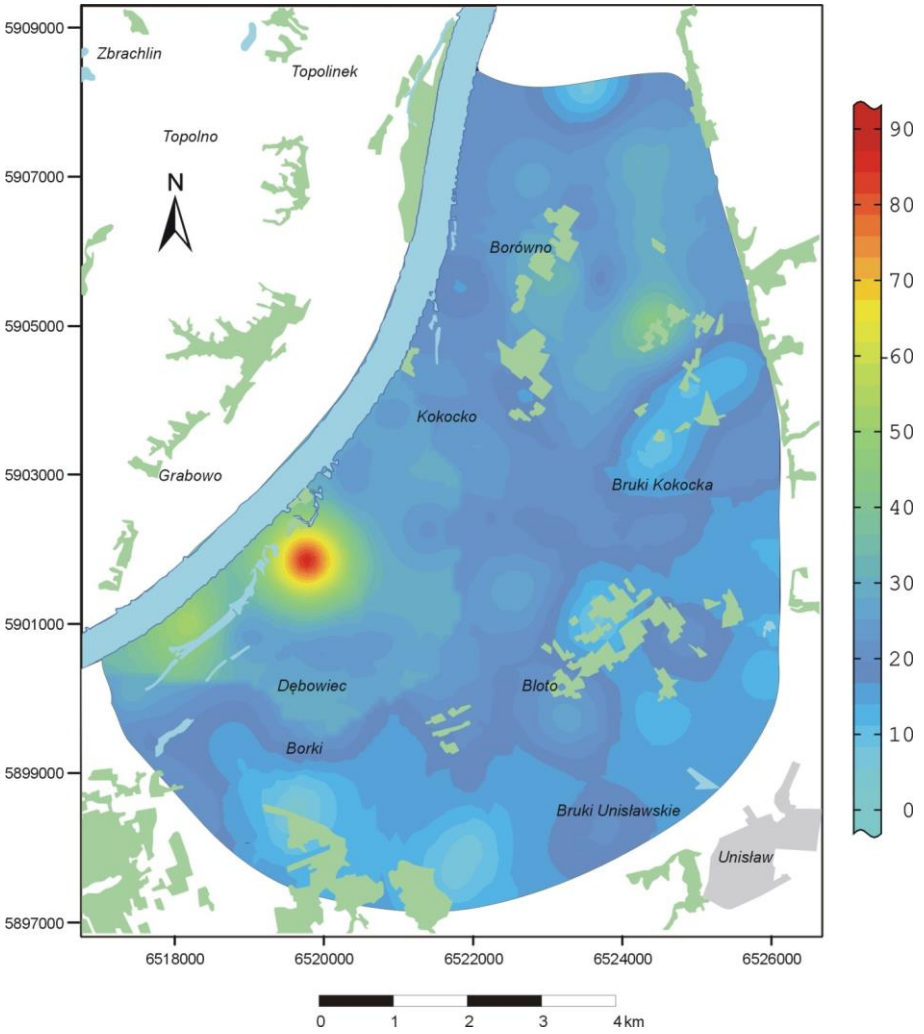
Rys. 21. Mapa rastrowa zawartości kadmu (mg kg $^{-1}$) w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



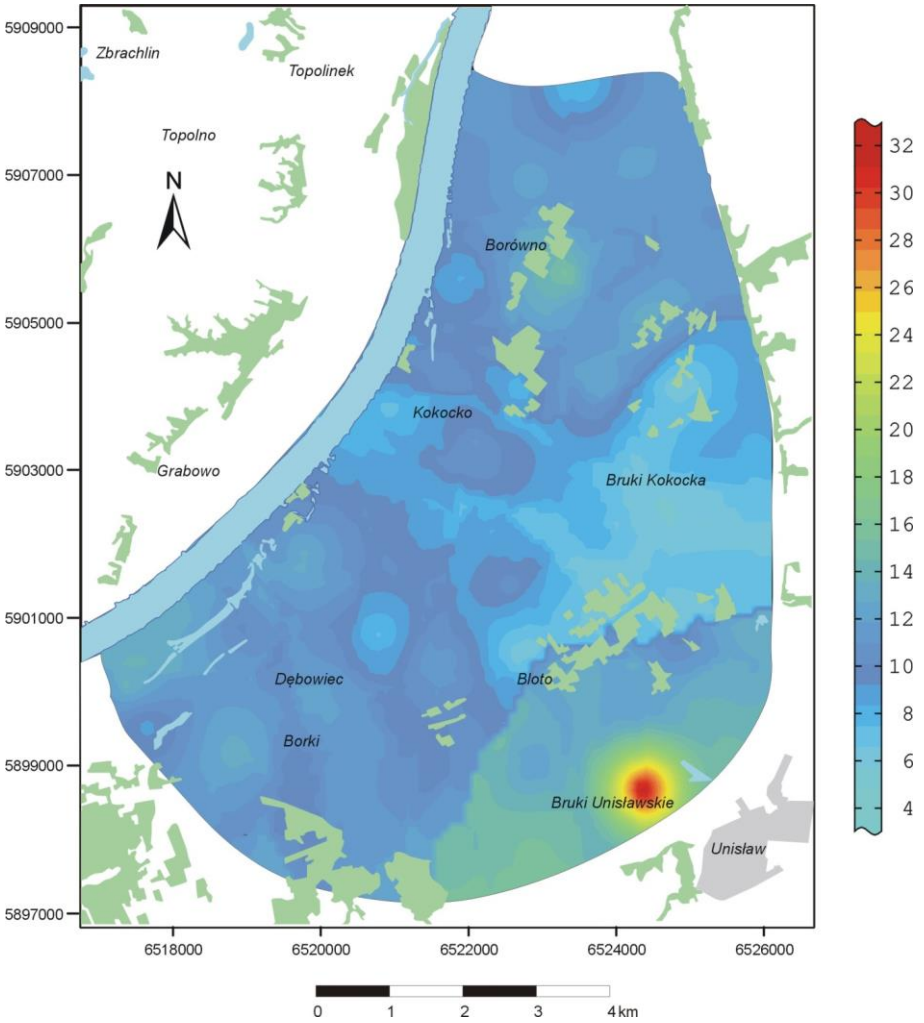
Rys. 22. Mapa rastrowa zawartości ołowiu (mg kg $^{-1}$) w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



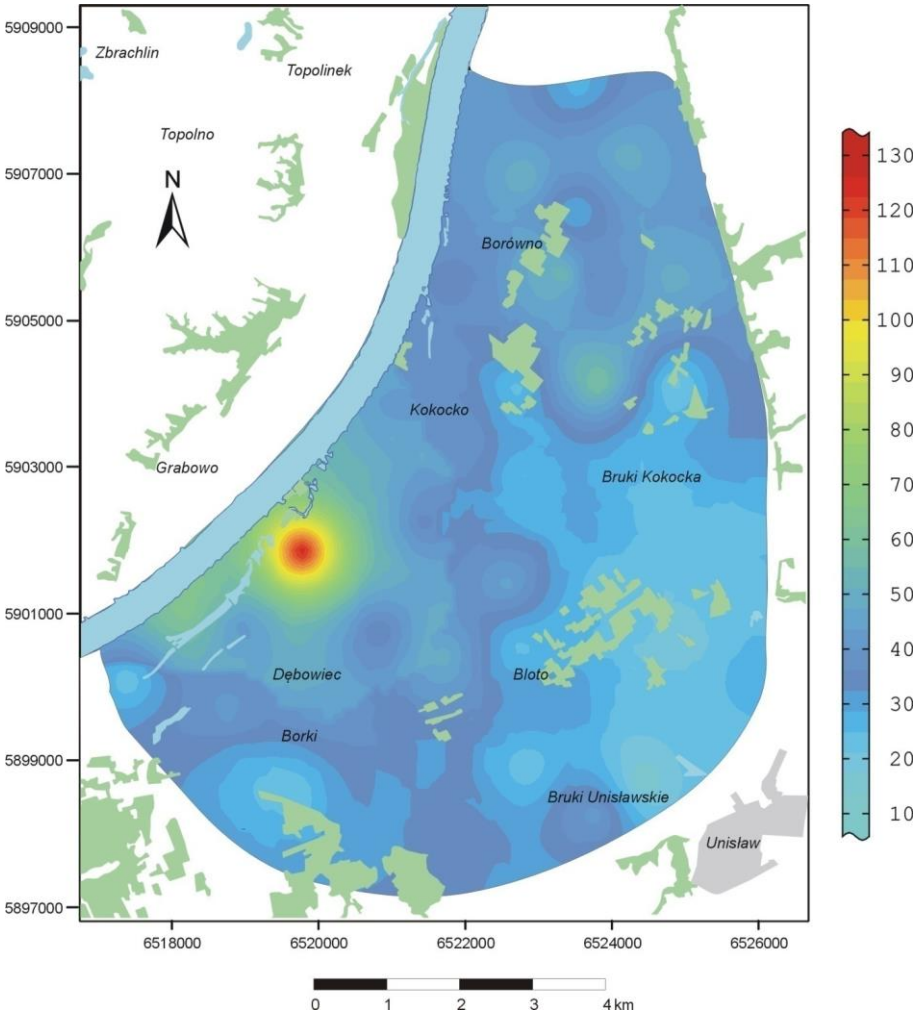
Rys. 23. Mapa rastrowa zawartości chromu (mg kg $^{-1}$) w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



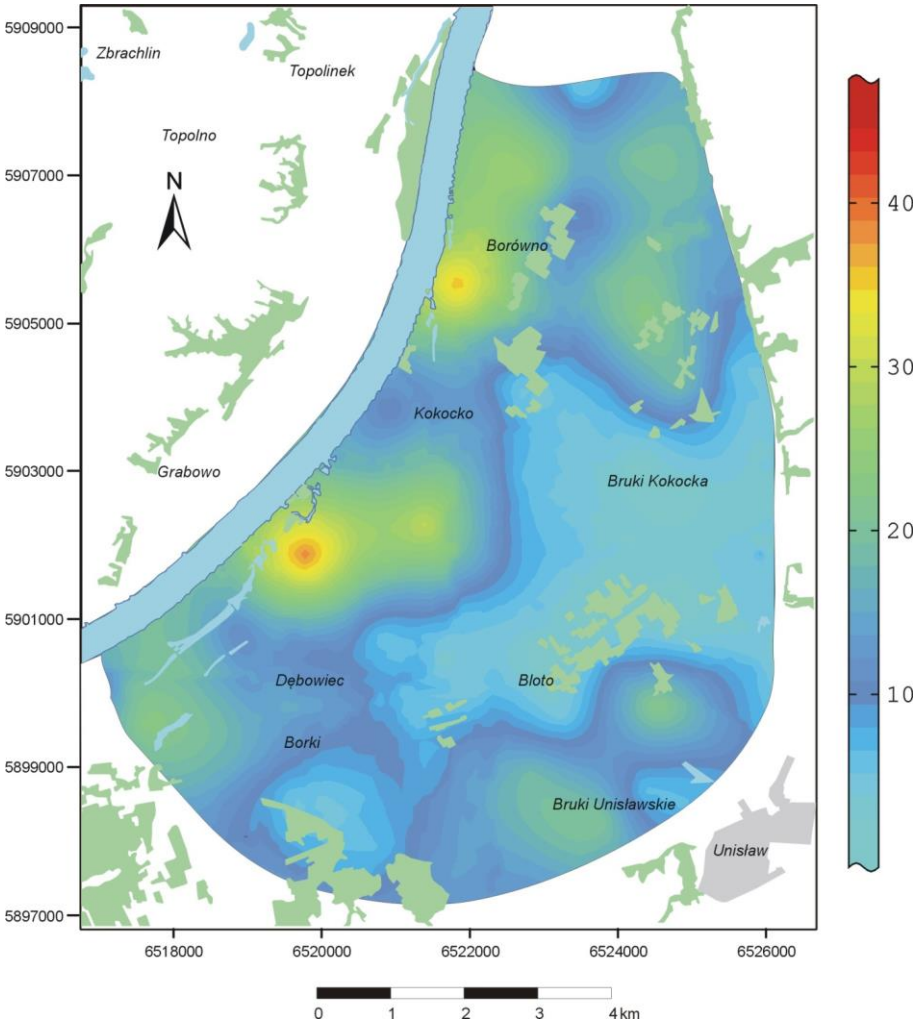
Rys. 24. Mapa rastrowa zawartości niklu (mg kg $^{-1}$) w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



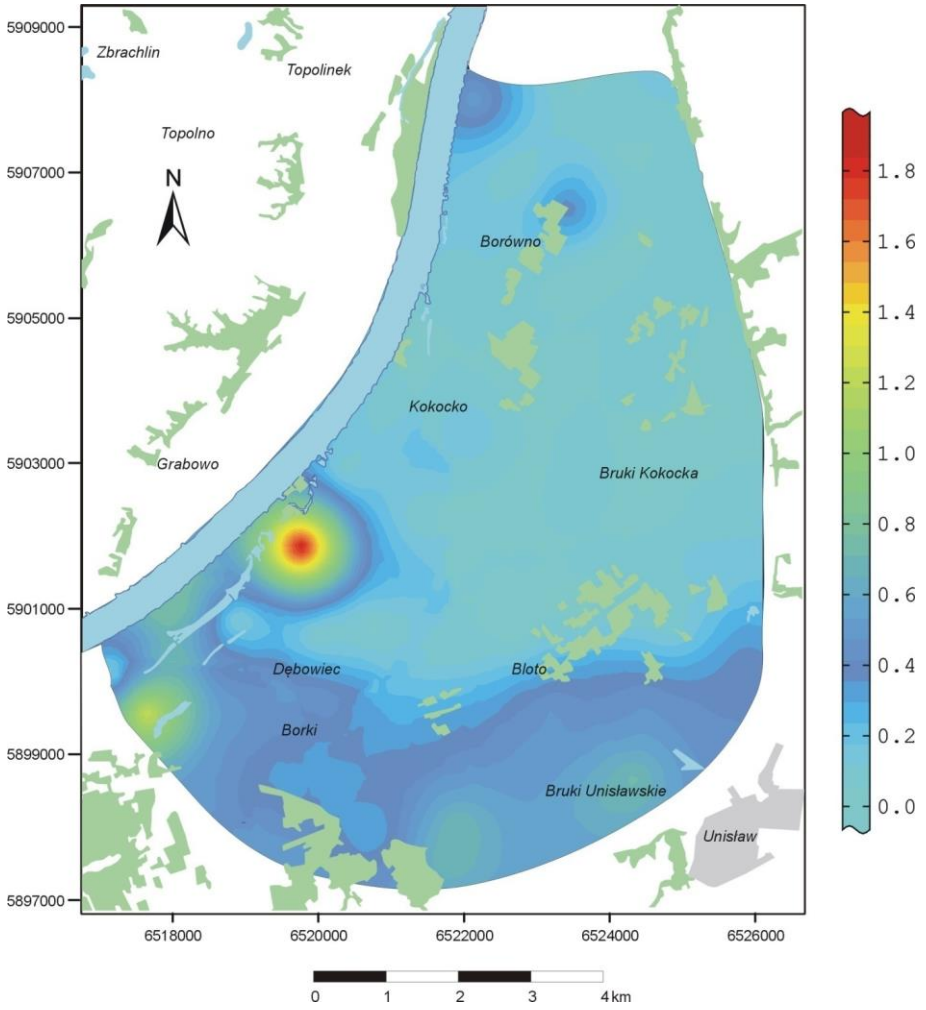
Rys. 25. Mapa rastrowa zawartości miedzi (mg kg $^{-1}$) w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



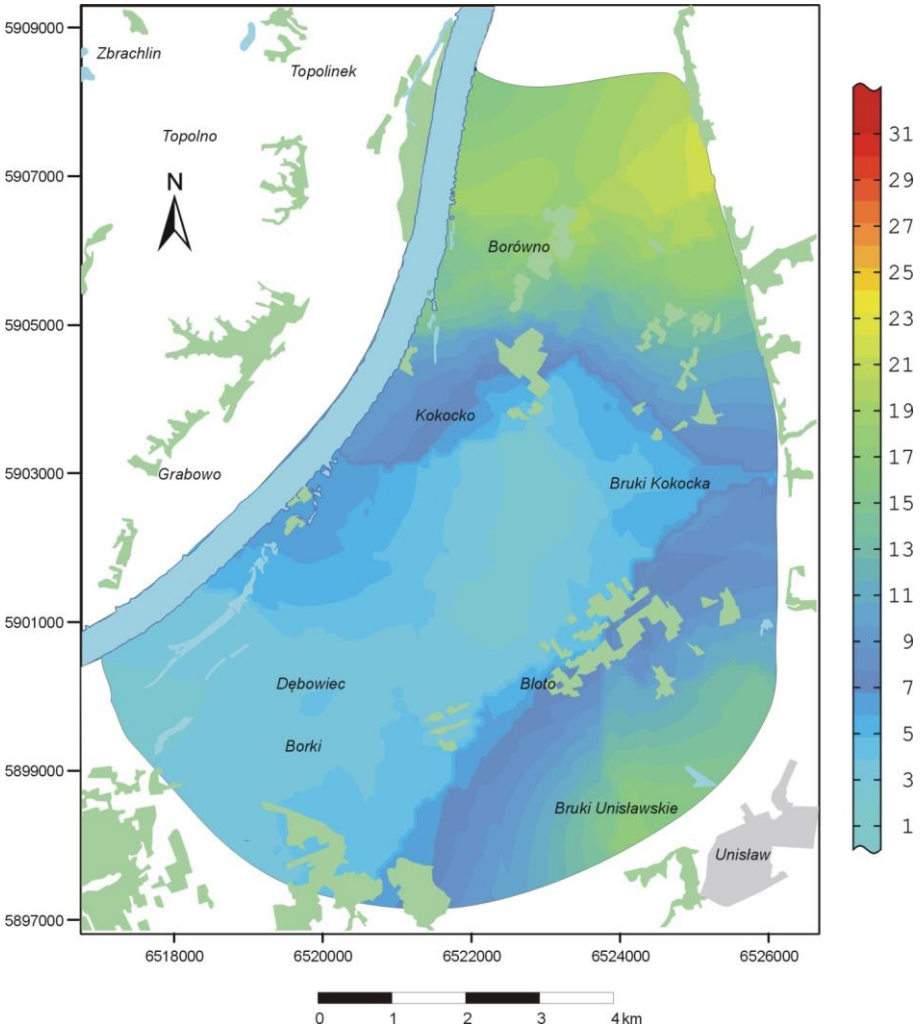
Rys. 26. Mapa rastrowa zawartości cynku (mg kg $^{-1}$) w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



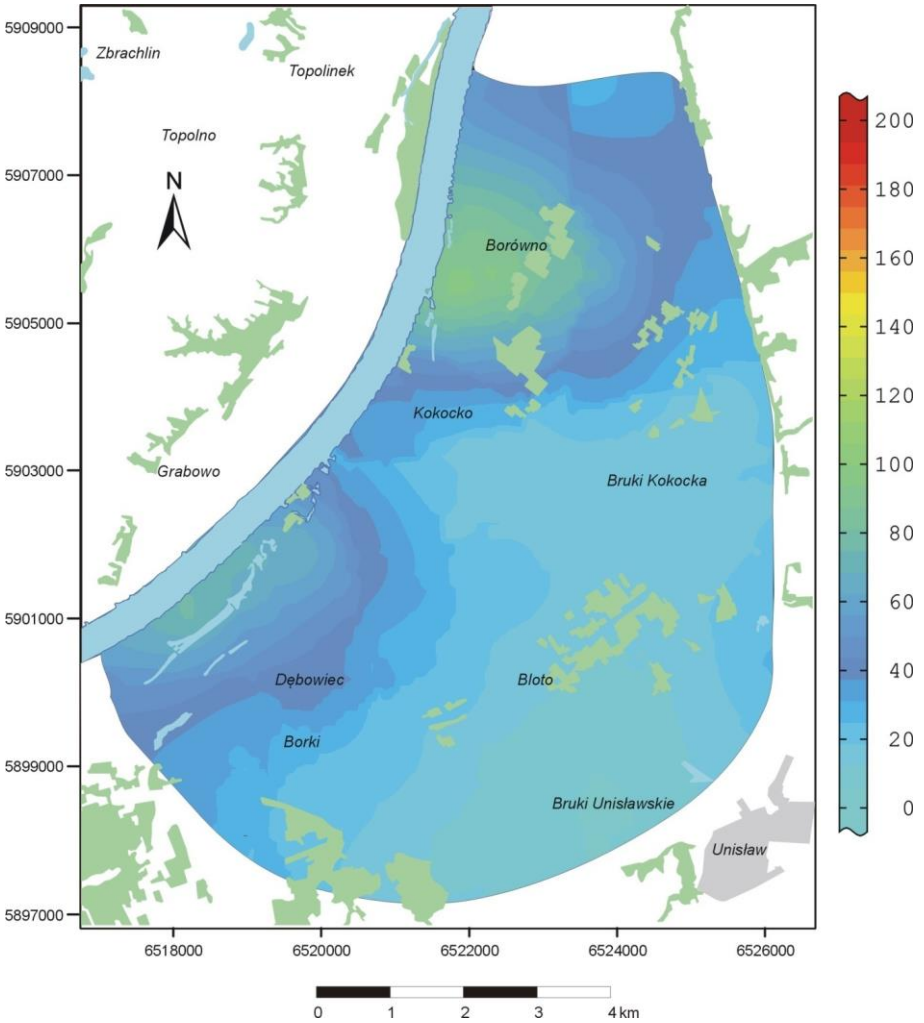
Rys. 27. Mapa rastrowa zawartości arsenu (mg kg $^{-1}$) w poziomie podpowierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



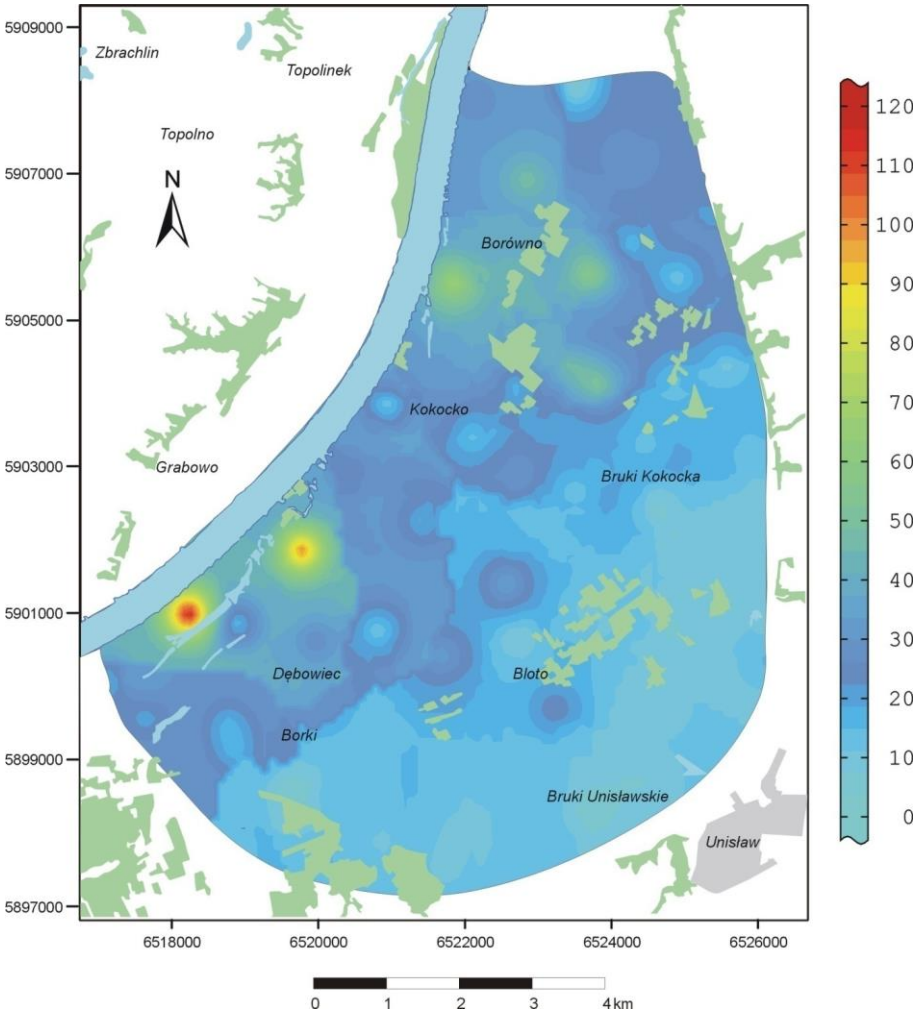
Rys. 28. Mapa rastrowa zawartości kadmu (mg kg $^{-1}$) w poziomie podpowierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



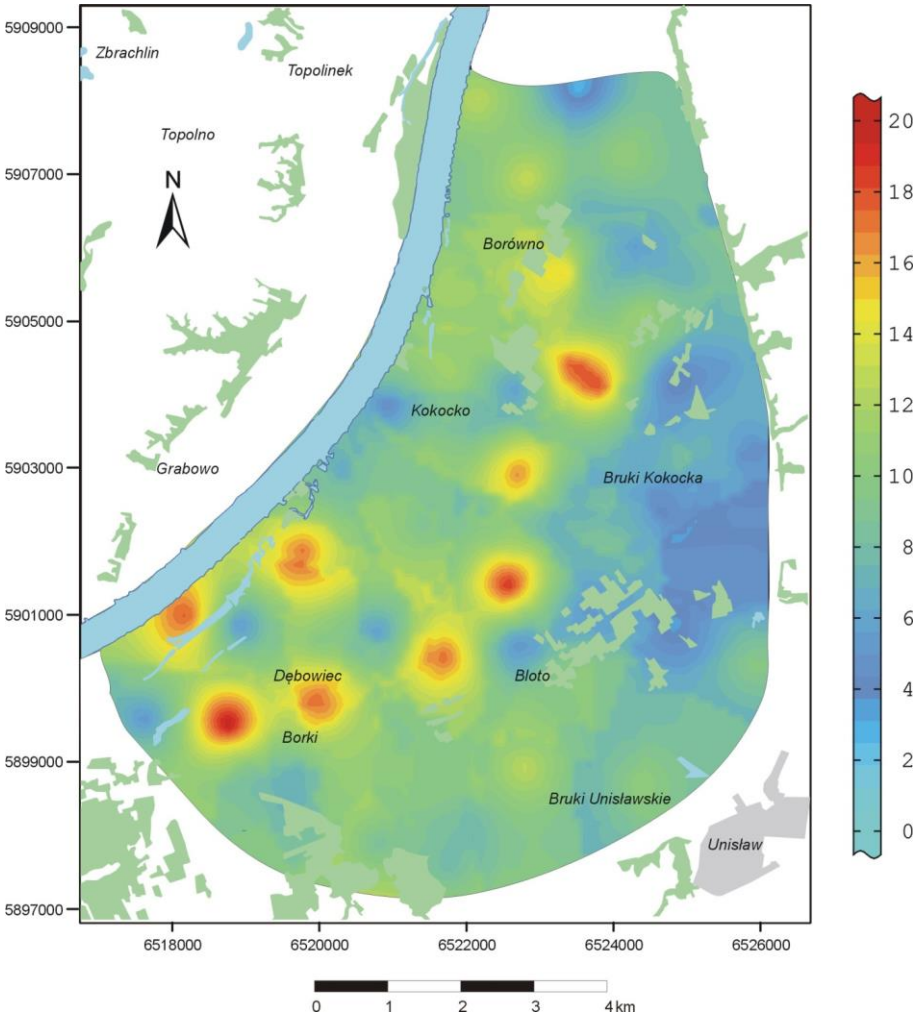
Rys. 29 Mapa rastrowa zawartości ołowiu (mg kg $^{-1}$) w poziomie podpowierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego.



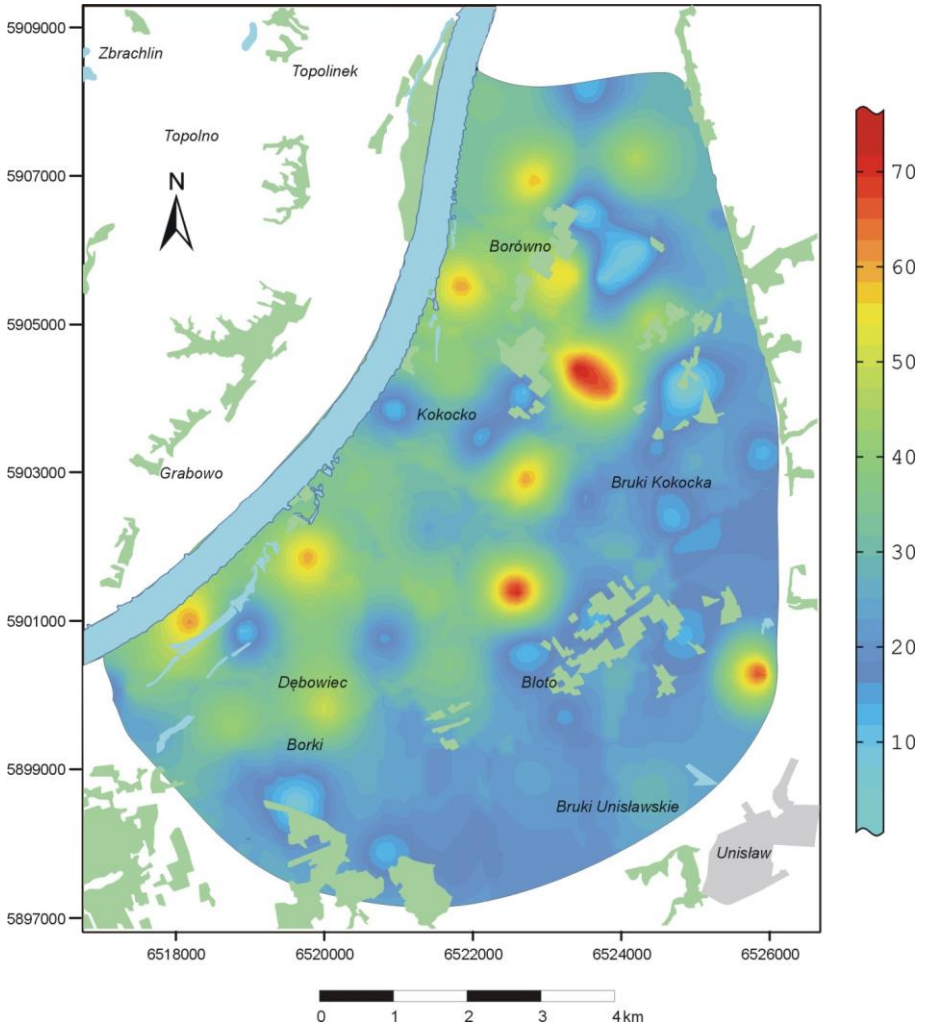
Rys. 30. Mapa rastrowa zawartości chromu (mg kg $^{-1}$) w poziomie podpowierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



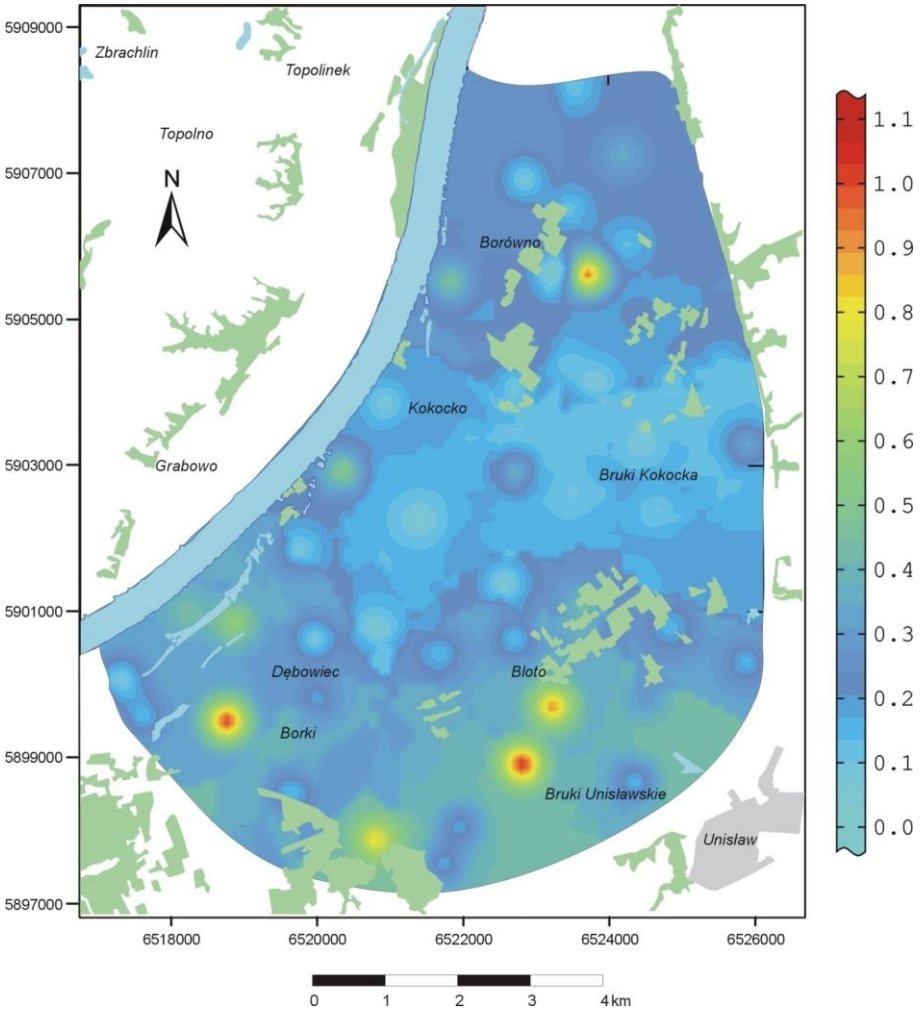
Rys. 31. Mapa rastrowa zawartości niklu (mg kg $^{-1}$) w poziomie podpowierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



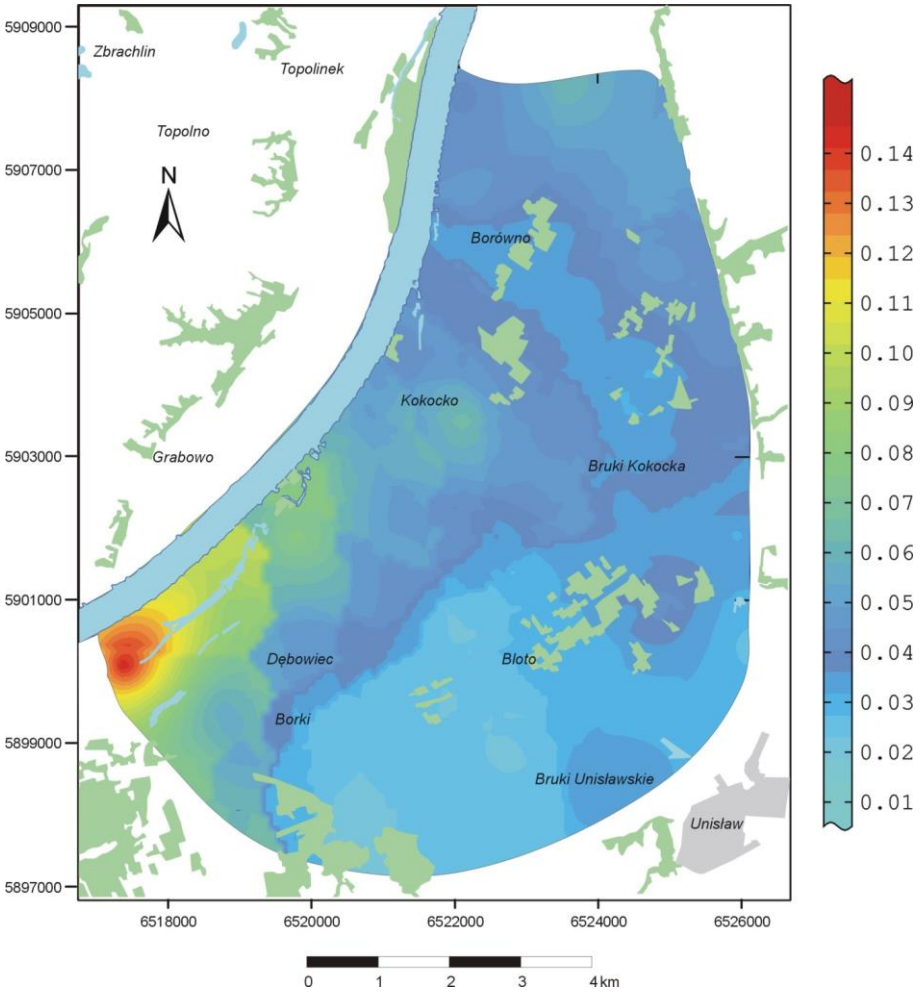
Rys. 32. Mapa rastrowa zawartości miedzi (mg kg $^{-1}$) w poziomie podpowierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



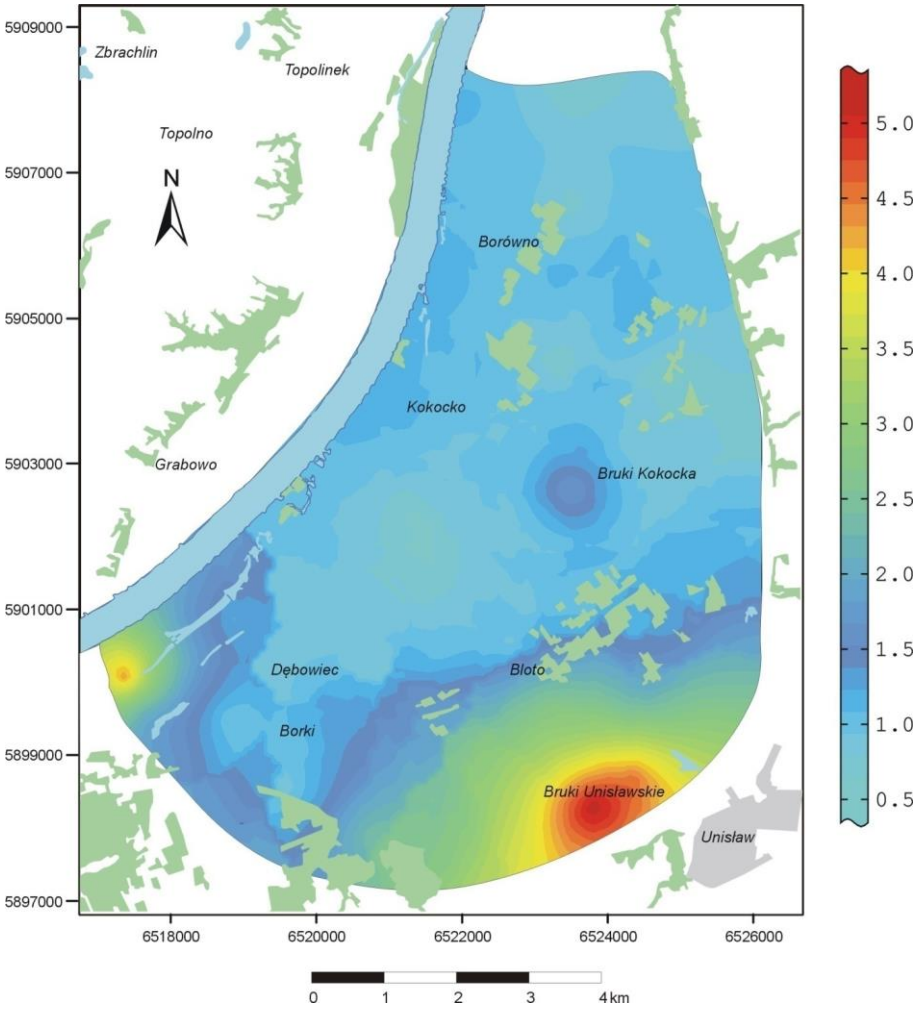
Rys. 33. Mapa rastrowa zawartości cynku (mg kg $^{-1}$) w poziomie podpowierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



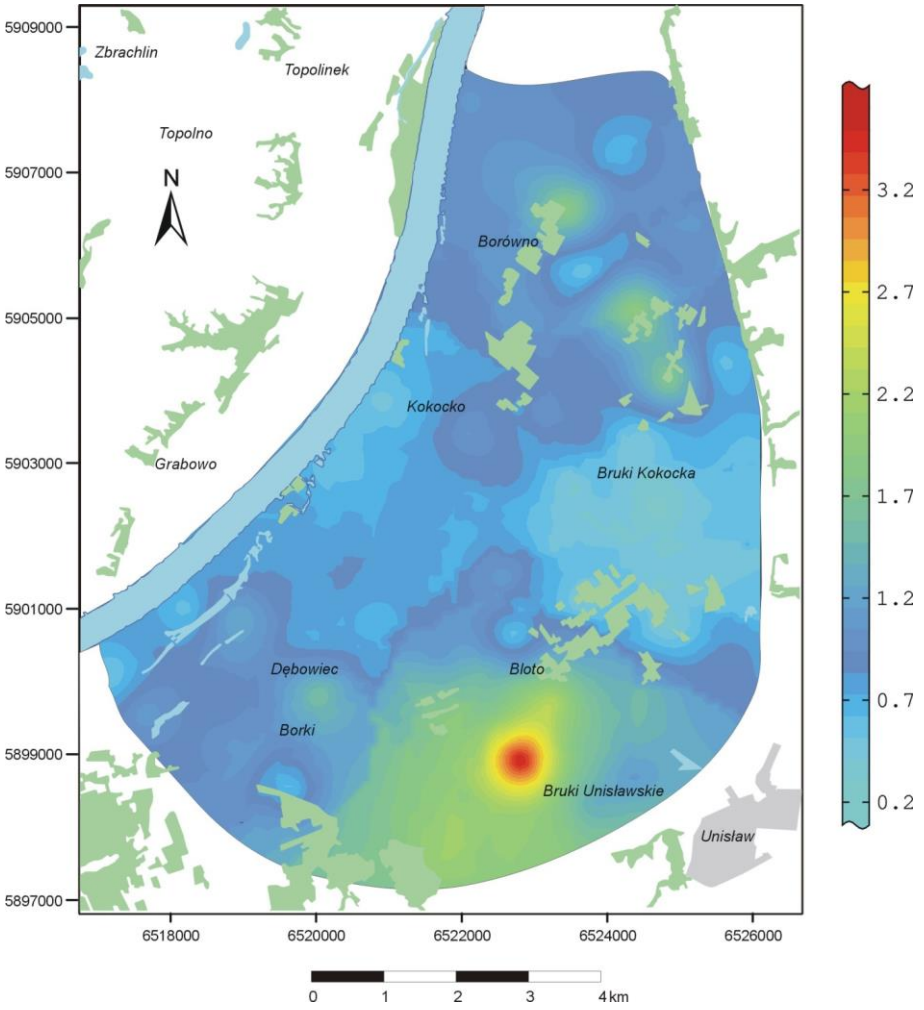
Rys. 34. Mapa rastrowa zawartości arsenu ekstrahowanego DTPA (mg kg $^{-1}$) w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



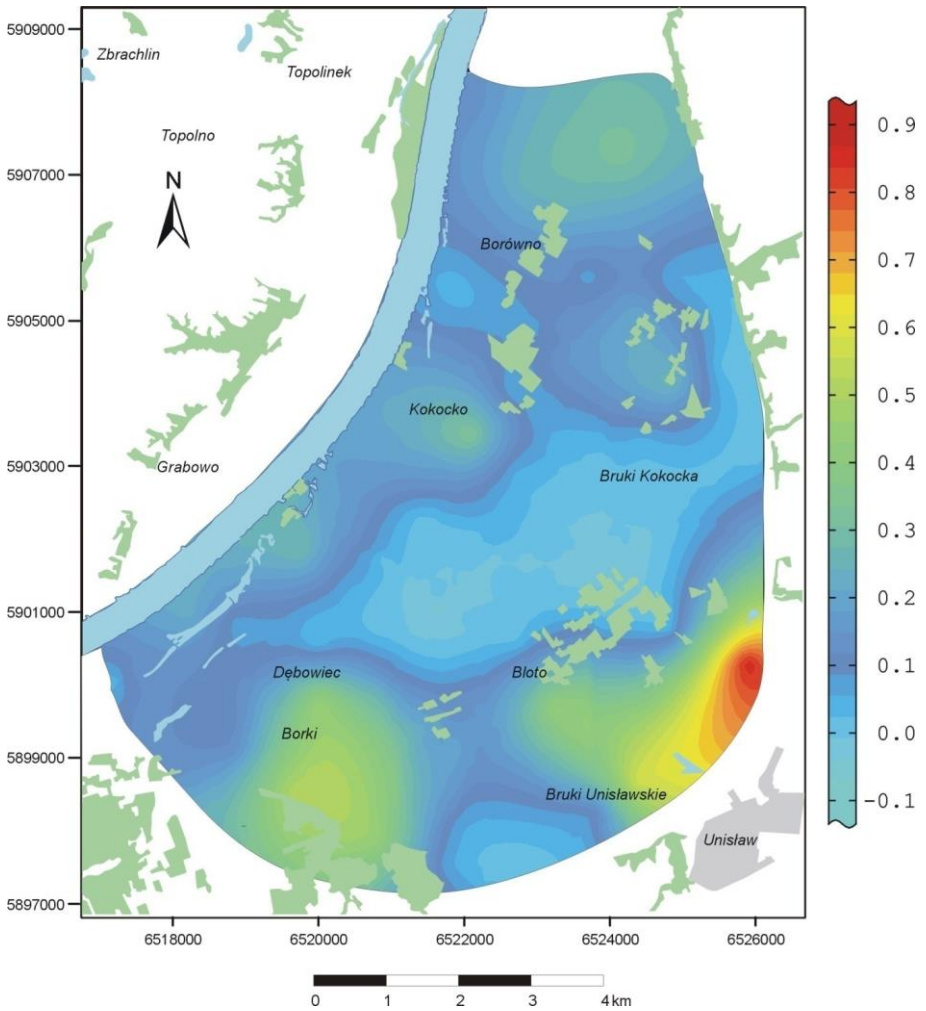
Rys. 35. Mapa rastrowa zawartości kadmu ekstrahowanego DTPA (mg kg $^{-1}$) w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



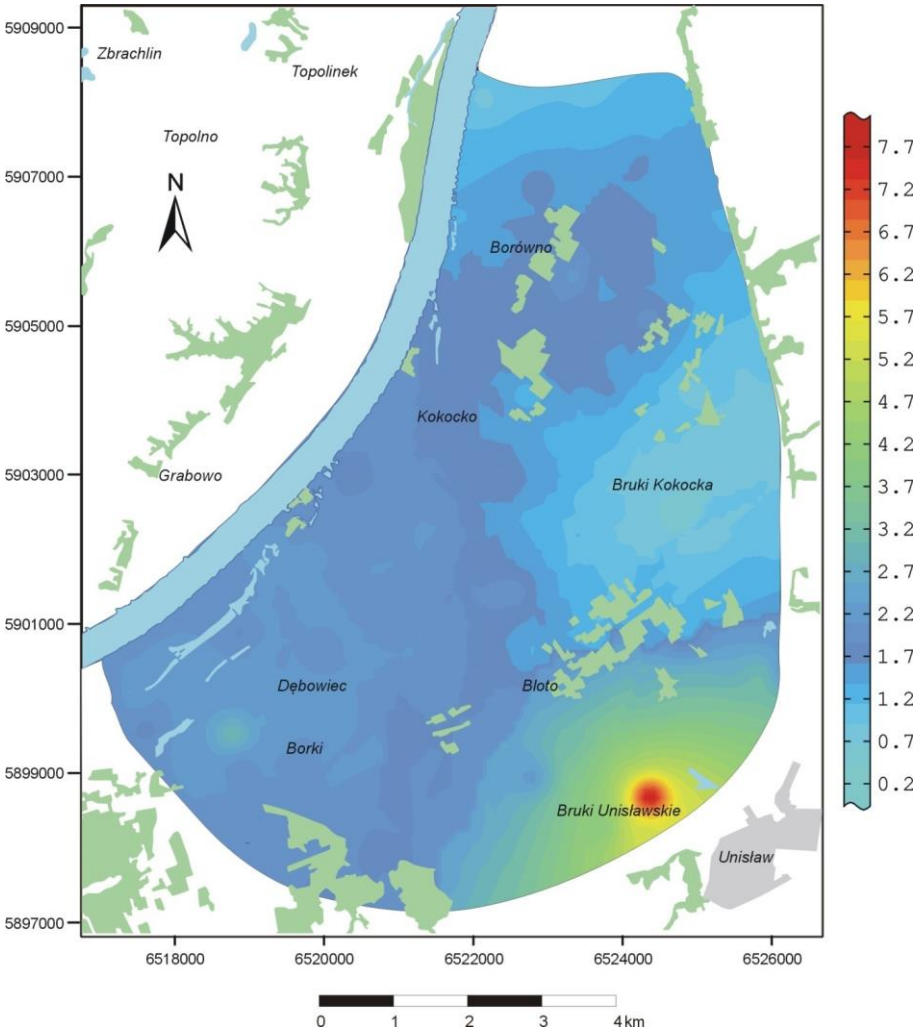
Rys. 36. Mapa rastrowa zawartości ołowiu ekstrahowanego DTPA (mg kg $^{-1}$) w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



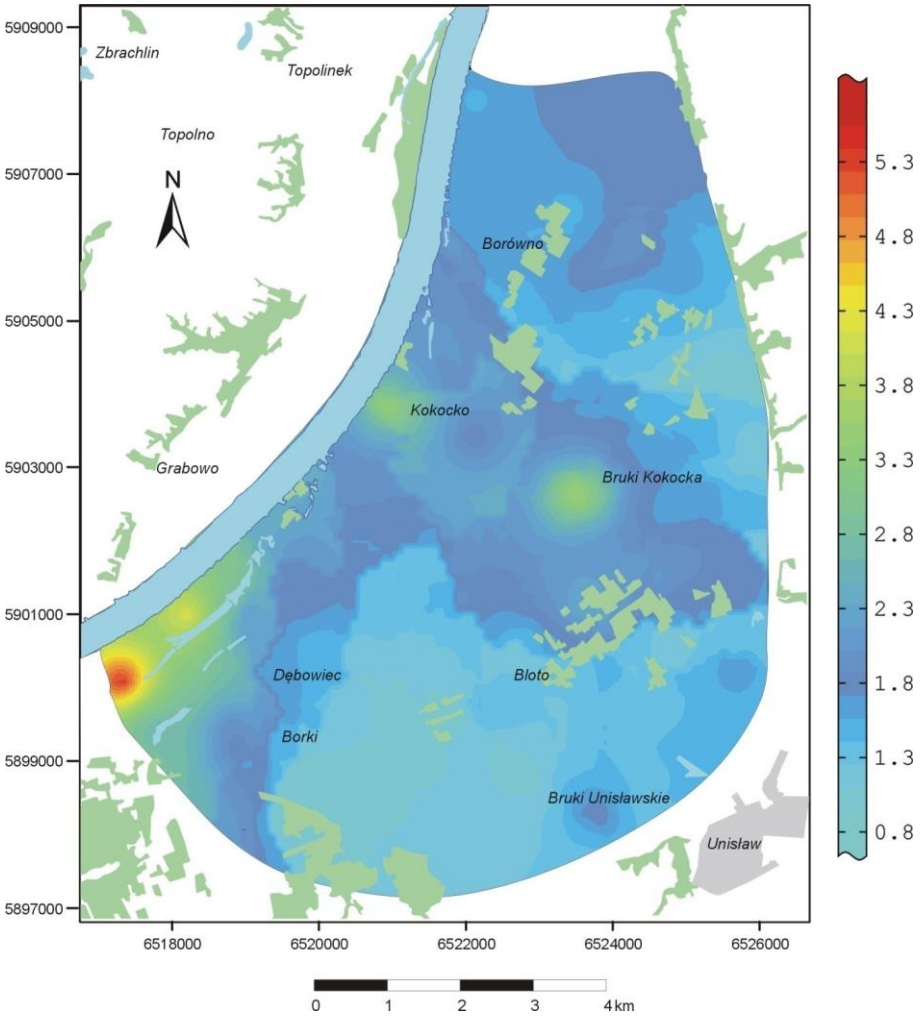
Rys. 37. Mapa rastrowa zawartości chromu ekstrahowanego DTPA (mg kg $^{-1}$) w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



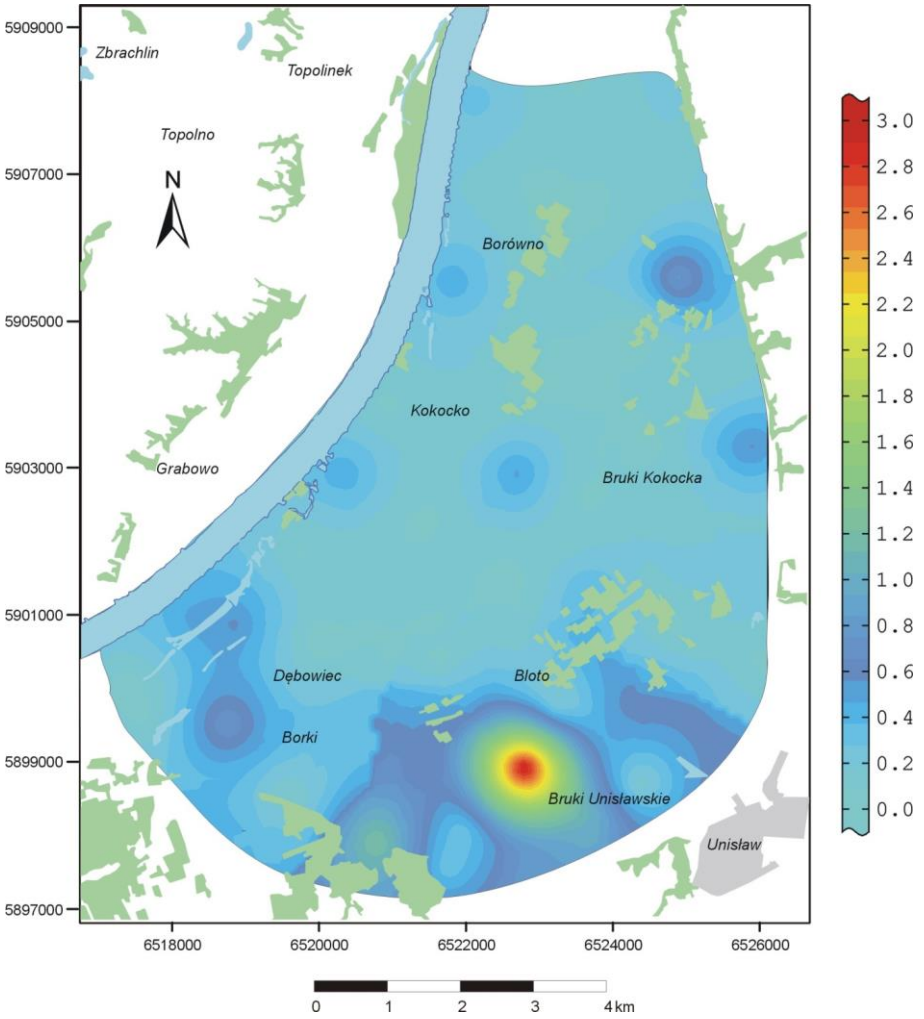
Rys. 38. Mapa rastrowa zawartości niklu ekstrahowanego DTPA (mg kg $^{-1}$) w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



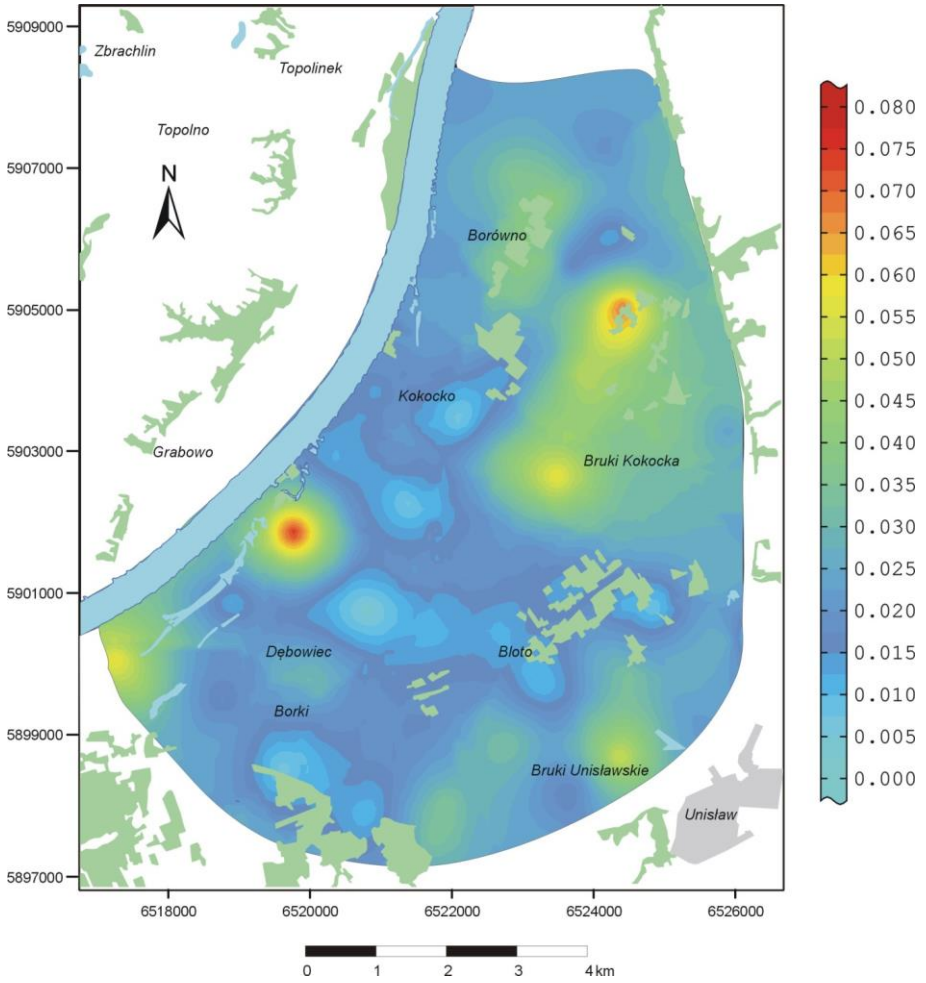
Rys. 39. Mapa rastrowa zawartości miedzi ekstrahowanej DTPA (mg kg $^{-1}$) w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



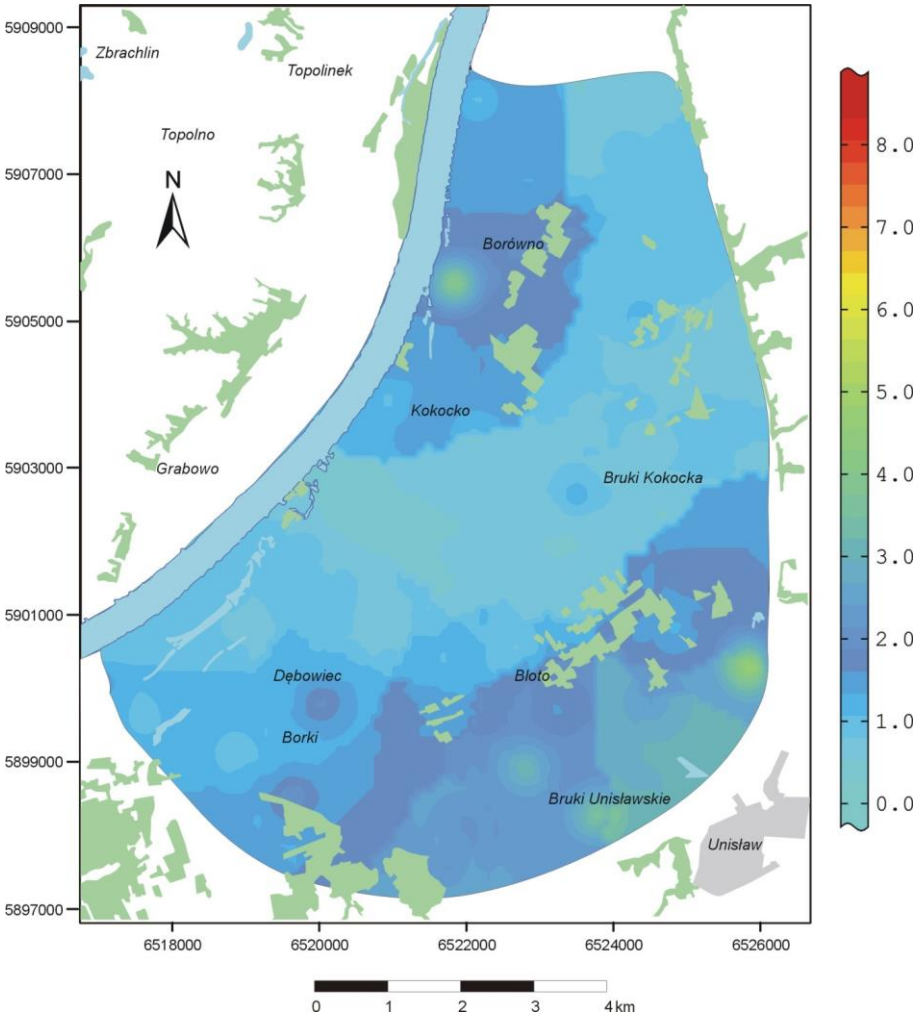
Rys. 40. Mapa rastrowa zawartości cynku ekstrahowanego DTPA (mg kg $^{-1}$) w poziomie powierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



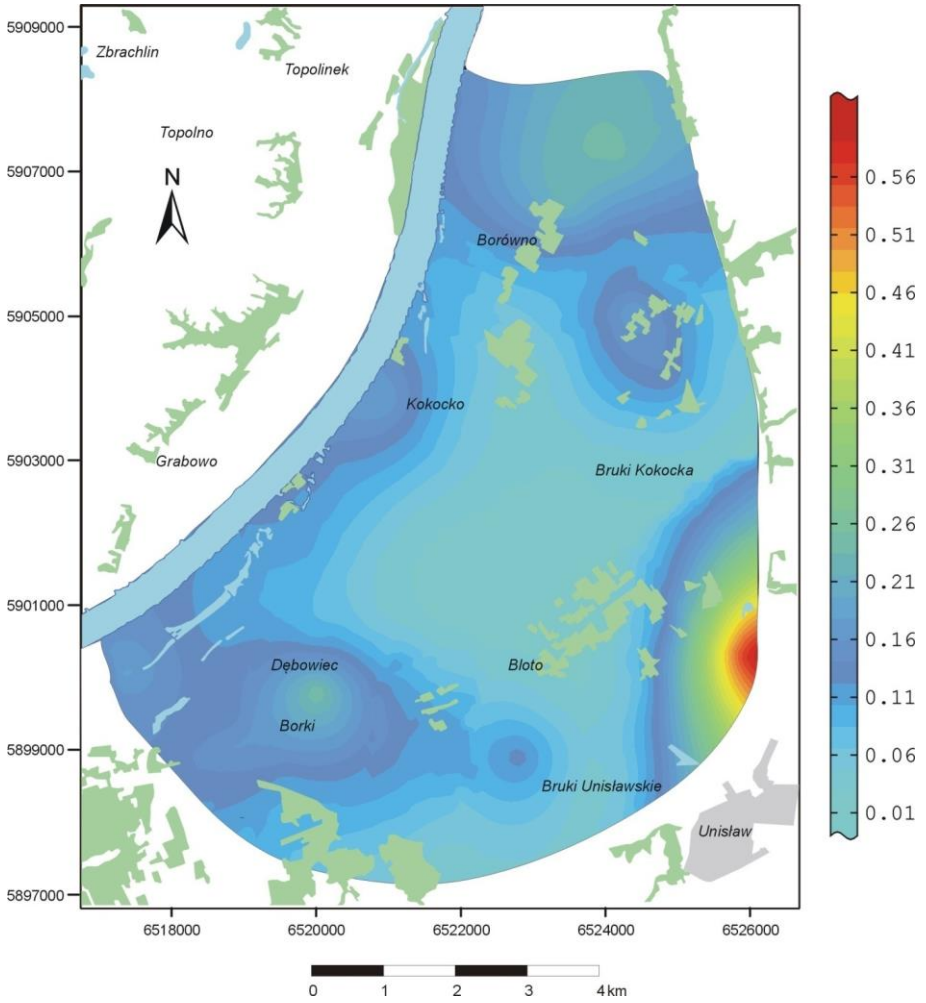
Rys. 41. Mapa rastrowa zawartości arsenu ekstrahowanego DTPA (mg kg $^{-1}$) w poziomie podpowierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



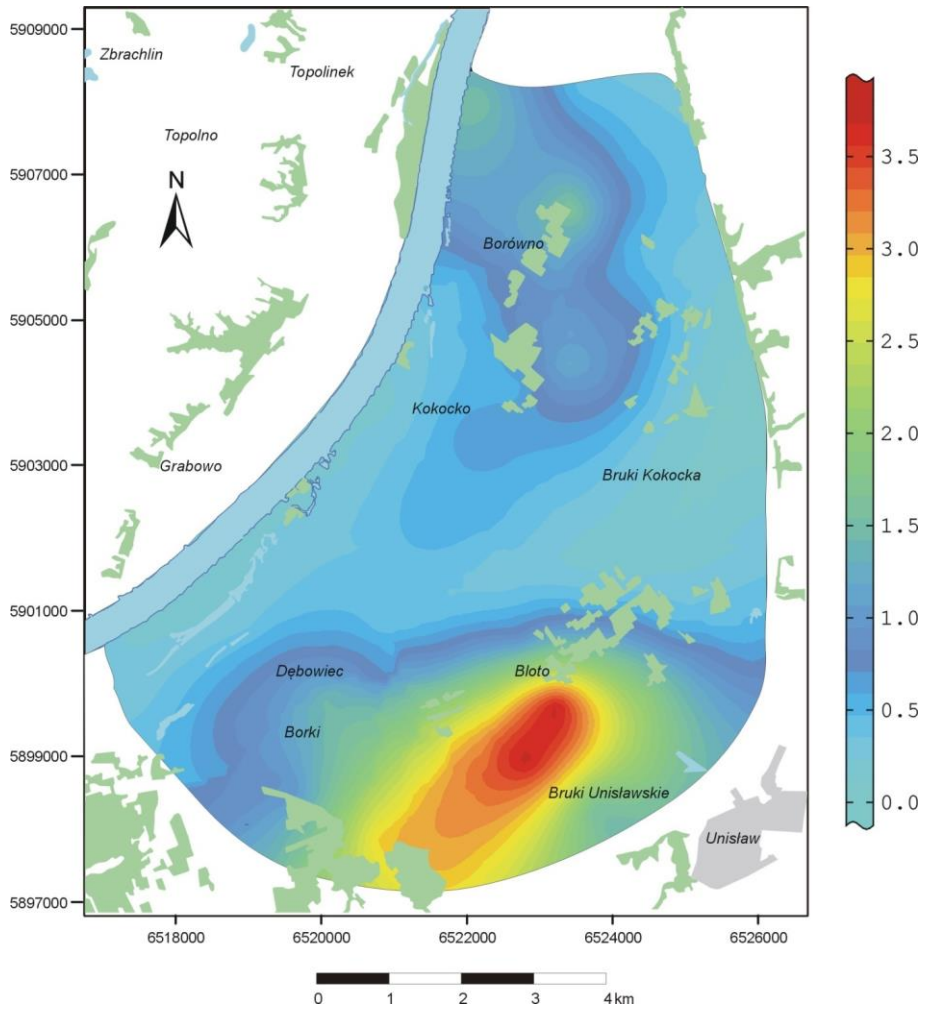
Rys. 42. Mapa rastrowa zawartości kadmu ekstrahowanego DTPA (mg kg $^{-1}$) w poziomie podpowierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



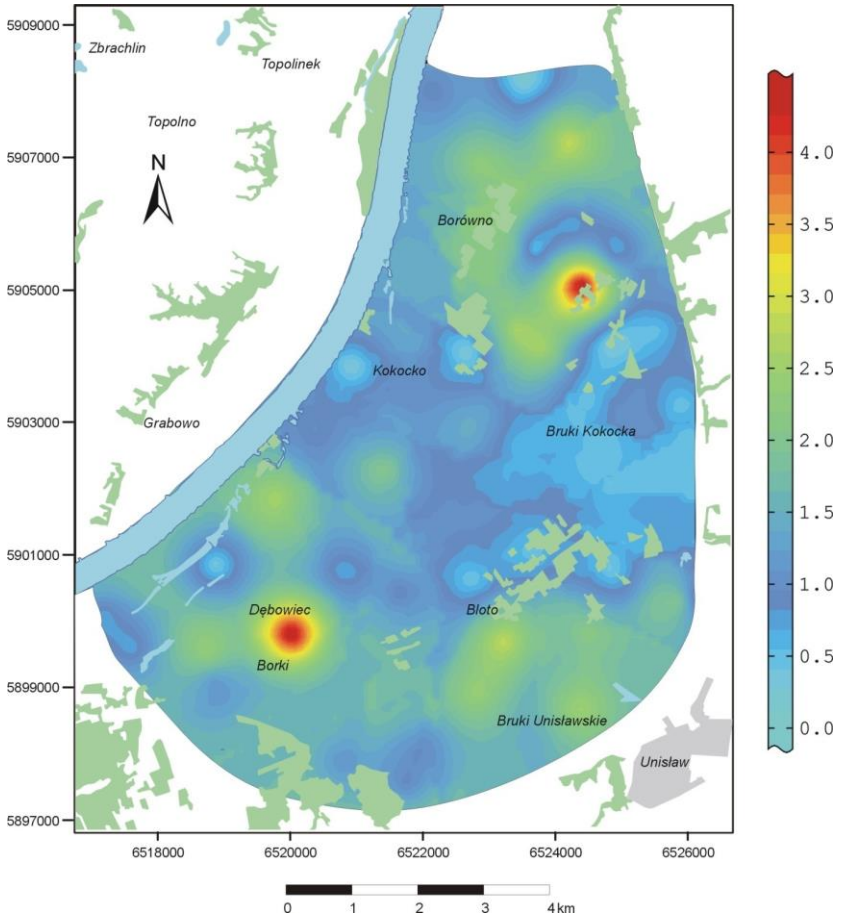
Rys. 43. Mapa rastrowa zawartości ołowiu ekstrahowanego DTPA (mg kg $^{-1}$) w poziomie podpowierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



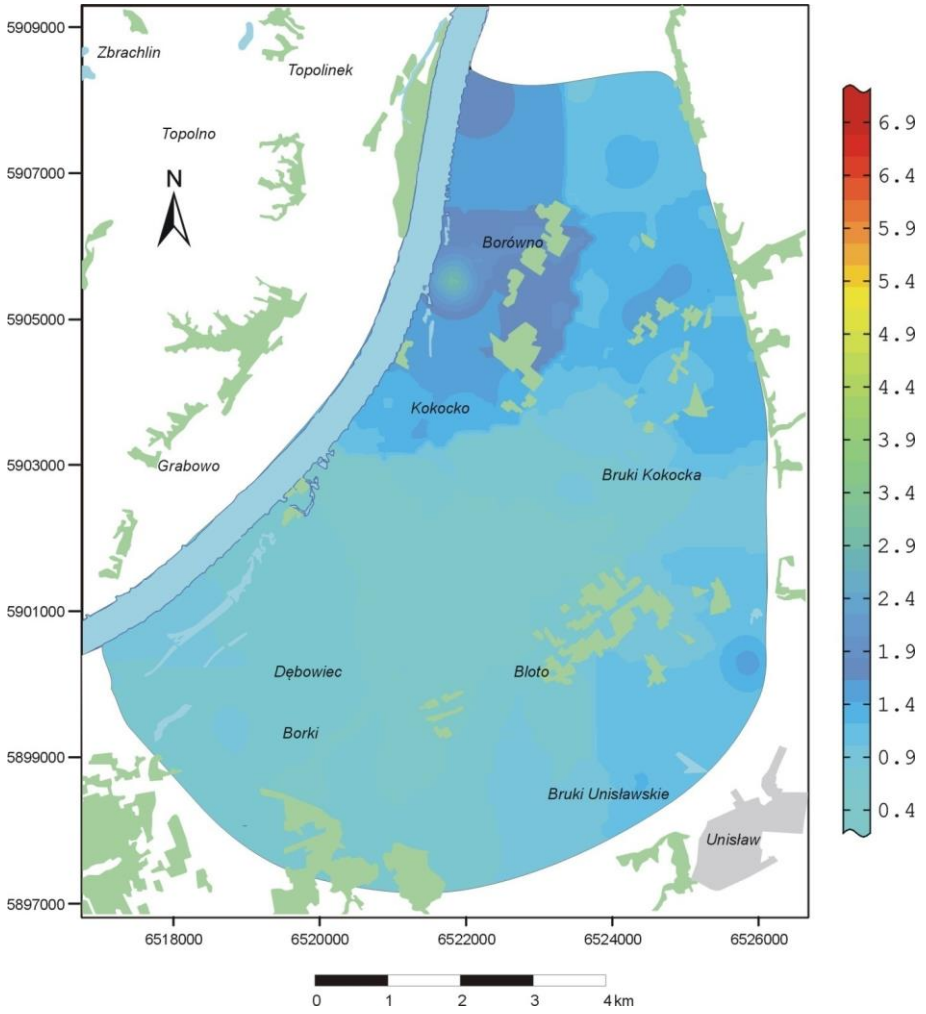
Rys. 44. Mapa rastrowa zawartości chromu ekstrahowanego DTPA (mg kg $^{-1}$) w poziomie podpowierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



Rys. 45. Mapa rastrowa zawartości niklu ekstrahowanego DTPA (mg kg $^{-1}$) w poziomie podpowierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



Rys. 46. Mapa rastrowa zawartości miedzi ekstrahowanej DTPA (mg kg $^{-1}$) w poziomie podpowierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego



Rys. 47. Mapa rastrowa zawartości cynku ekstrahowanego DTPA (mg kg $^{-1}$) w poziomie podpowierzchniowym gleb Basenu Unisławskiego