

Magdalena KRZYŻANIAK¹ i Jacek DŁUGOSZ²

ZMIENNOŚĆ SEZONOWA I PRZESTRZENNA SODU I CHLORU W GLEBACH INOWROCŁAWSKIEGO PARKU ZDROJOWEGO

SEASONAL AND SPATIAL VARIABILITY OF SODIUM AND CHLORINE IN THE SOILS OF INOWROCŁAW SPA PARK

Abstrakt: Badaniem objęto czarne ziemie zlokalizowane w parku zdrojowym w Inowrocławiu, będące pod stałym wpływem tężni. Ten specyficzny czynnik antropogeny powoduje wzrost stężenia jonów sodowych i chlorkowych, zmieniając tym samym istotnie skład kompleksu sorpcyjnego i roztworu glebowego analizowanych gleb. Analizy przeprowadzono na 27 próbkach powierzchniowych pobranych trzykrotnie w ciągu roku (wiosna, lato, jesień). Obliczenia geostatystyczne obejmowały wykreślenie semiwariogramów z danych empirycznych, opracowanie ich modeli oraz wykreślenie na ich podstawie map zmienności przestrzennej badanych składników. Przed wykonaniem map dane były estymowane metodą krigingu punktowego, a zgodność modelu z wariogramem weryfikowano metodą kross-walidacji. Do wykonania modeli semiwariogramów badanych składników wykorzystano modele: sferyczny, liniowy i efektu samorodka. Otrzymane modele dla semiwariogramów jonów chlorkowych, wymiennych i wodnorozpuszczalnych jonów sodowych wykazały, że zakres ich oddziaływania mieści się w przedziale 61÷148 m. Również w rozkładzie przestrzennym we wszystkich badanych składnikach przeważała zmienność strukturalna (długiego zasięgu), co potwierdziła niska wartość efektu samorodka (nugget effect) (8,5÷14,9%). Z badanych składników największą zmiennością przestrzenną charakteryzowały się wymienne jony Na⁺, na co wskazuje największa wartość wariancji progowej (sill) (59,8÷237,4 (mmol/kg)²). Natomiast najmniejszą zmienność przestrzenną miały jony chlorkowe (0,91÷127,7 (mmol/kg)²). Porównując zmienność w poszczególnych sezonach, stwierdzono, że największą zmiennością charakteryzowały się badane składniki w okresie letnim (121,6÷237,4 (mmol/kg)²).

Słowa kluczowe: czarne ziemie, tężnie, jony wodnorozpuszczalne, kationy wymienne, geostatystyka

Zjawisko zasolenia gleb na Kujawach ma charakter lokalny i spowodowane jest zarówno oddziaływaniem czynników antropogeny, jak i w mniejszym stopniu naturalnych. Proces ten jest konsekwencją zachwiania równowagi chemicznej w glebie, poprzez stały lub okresowy dopływ dużej ilości kationów i anionów. Zasolenie spowodowane czynnikami naturalnymi ma niewielki zasięg i związane jest z występowaniem naturalnych solanek czy płytko zalegających pod powierzchnią wysadów solnych. Główną przyczyną degradacji gleb poprzez ich zasolenie jest oddziaływanie przemysłu sodowego i wydobywczego, nawadnianie gleb ściekami, stosowanie nawozów mineralnych czy środków służących do zwalczania śliskości ciągów komunikacyjnych. Gleby narażone na wyżej wymienione antropogenne źródła oddziaływania charakteryzują się wysokim nasyceniem roztworu glebowego anionami chlorkowymi i dużym stężeniem sodu w kompleksie sorpcyjnym. Specyficznym czynnikiem antropogeny występującym na terenie parku zdrojowego w Inowrocławiu i wpływającym na skład chemiczny zlokalizowanych tam gleb są tężnie. Intensywna eksploatacja tężni i, co za tym idzie, produkcja aerozoli chlorkowo-sodowych powodują zmiany parametrów fizykochemicznych sąsiadujących z tą konstrukcją gleb.

¹ Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Sucha 7, 85-791 Bydgoszcz, tel. 52 340 84 40, fax 52 340 81 41, email: sitmag@wp.pl

² Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz, tel. 52 374 95 03, fax 52 374 95 05, email: jacekd@utp.edu.pl

Celem niniejszej pracy było oszacowanie występującej na badanym obszarze zmienności przestrzennej i sezonowej zawartości jonów sodowych oraz chlorkowych w poziomie powierzchniowym gleb parku zdrojowego w Inowrocławiu.

Materiał i metody

Obszar badań stanowi blisko 60-hektarowy park zdrojowy w Inowrocławiu. Z terenu parku trzykrotnie w ciągu roku 2004 (wiosna, lato, jesień) pobrano każdorazowo z tych samych 27 miejsc reprezentatywną liczbę próbek powierzchniowych. Miejsca pobrania próbek wyznaczono metodą punktów rozproszonych. Gleby zlokalizowane na obszarze badań zostały zakwalifikowane na podstawie parametrów fizykochemicznych, składu granulometrycznego i budowy profilowej do typu czarnych ziem [1]. W poziomie powierzchniowym gleb parku zdrojowego dominowała frakcja piasku ($2,0 \div 0,05$ mm), mieszcząca się w zakresie $64 \div 88\%$, frakcję iłu koloidalnego charakteryzowała ilość $5,0 \div 16,0\%$. Stosunek wielkości tych dwóch frakcji jest prawdopodobnie efektem opisywanego we wcześniejszych publikacjach procesu spiaszczenia wierzchnich poziomów czarnych ziem [1, 2]. Ilość węgla organicznego była również zróżnicowana i zawierała się w przedziale $1,24 \div 2,82\%$.

W pobranych próbkach oznaczono stężenie wodnorozpuszczalnego kationu sodowego (Na^+ -wod.), anionu chlorkowego (Cl^-) oraz zawartość sodu wymiennego (Na^+ -wym.).

Jony wodnorozpuszczalne ekstrahowano z gleby, stosując rozcieńczenie gleba-woda 1:5. Sód wymienny ekstrahowano za pomocą $0,5$ M BaCl_2 o pH 8,2. Zawartość kationów sodu w otrzymanych ekstraktach oznaczono metodą *atomowej spektrometrii absorpcyjnej* (AAS) na aparacie PU9100X firmy Phillips, natomiast zawartość chlorków metodą argentometryczną. W celu zobrazowania korelacji przestrzennej wykonano obliczenia geostatystyczne, obejmujące wykreślenie empirycznych i modelowych semiwariogramów oraz obliczenia podstawowych parametrów otrzymanych modeli semiwariogramów. Otrzymane modele weryfikowano z wykorzystaniem procedury kross-walidacji. Obliczenia i modelowanie wykonano za pomocą programu ISATIS firmy Geovariance.

Wyniki i ich omówienie

Przeprowadzone badania wykazały, że zawartość analizowanych jonów we wszystkich terminach pobierania próbek wykazywała bardzo duże zróżnicowanie, czego potwierdzeniem są szerokie zakresy stężeń oraz duża wartość współczynnika zmienności (tab. 1). Największe zróżnicowanie stwierdzono w stężeniu sodu wodnorozpuszczalnego, dla którego współczynniki zmienności wynosiły od $96,4$ do $159,2\%$ (tab. 1). Natomiast najmniejszy rozrzut wyników otrzymano w analizie zawartości sodu wymiennego, dla którego współczynniki zmienności w poszczególnych terminach pobrania mieściły się w zakresie $33,3 \div 86,3\%$ (tab. 1). Porównanie zmienności wyników w poszczególnych terminach pobrania wykazało, że było ono największe w próbkach pobranych w okresie letnim. Natomiast najmniejszym rozrzutem charakteryzowały się wyniki jonów wodnorozpuszczalnych (Na^+ i Cl^-) uzyskane dla próbek pobranych wiosną. W przypadku stężenia sodu wymiennego najmniejszy rozrzut otrzymanych wyników występował w próbkach pobranych jesienią (tab. 1). Badania zawartości jonów chlorkowych i sodowych w roztworze glebowym wykazały, że średnie ich zawartości są do siebie

zbliżone. Największe stężenie tychże jonów stwierdzono w próbkach pobranych w okresie letnim (Na^+ -wod. - $6,83 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$, Cl^- - $8,32 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$). Średnia zawartość omawianych jonów w próbkach pobranych wiosną i jesienią wynosiła około $5 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$) (tab. 1). Zbliżona zawartość kationu sodowego i chlorkowego może być spowodowana imisją aerozolu chlorku sodowego emitowanego przez pracujące w parku zdrojowym tężnie.

Tabela 1

Podstawowe parametry statystyczne badanych zmiennych

Table 1

Basic statistic parameter of investigated variables

Jon	Termin pobrania próbki	Średnia arytmetyczna	Średnia geometryczna	Min-Maks.	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności
		[mmol(+) \cdot kg ⁻¹]			SD	CV
Na^+ -wod.	wiosna	5,16	3,46	0,81÷16,97	4,98	96,4
Na^+ -wod.	lato	6,83	2,67	0,67÷38,76	10,88	159,2
Na^+ -wod.	jesień	5,26	2,07	0,33÷26,55	7,32	139,0
Cl^-	wiosna	5,37	5,24	3,30÷7,19	1,15	21,5
Cl^-	lato	8,32	5,06	2,00÷41,20	10,61	127,5
Cl^-	jesień	5,00	3,33	1,50÷27,63	6,02	120,4
Na^+ -wym.	wiosna	17,46	15,08	5,86÷44,61	9,68	55,4
Na^+ -wym.	lato	18,33	12,67	2,88÷54,34	15,82	86,3
Na^+ -wym.	jesień	28,90	27,60	20,09÷48,79	9,62	33,3

Inaczej przedstawia się średnia zawartość sodu wymiennego w próbkach pobieranych w poszczególnych terminach, gdyż zawartość ta wzrastała w każdym pobraniu. Maksymalną średnią zawartość sodu wymiennego stwierdzono w próbkach pobranych w okresie jesiennym ($28,90 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$). Może to być spowodowane kumulowaniem się tego kationu w kompleksie sorpcyjnym przez cały okres badań.

Tabela 2

Wartości parametrów geostatystycznych modeli semiwariogramów badanych zmiennych

Table 2

Values geostatistical parameters of semivariogram of investigated variables

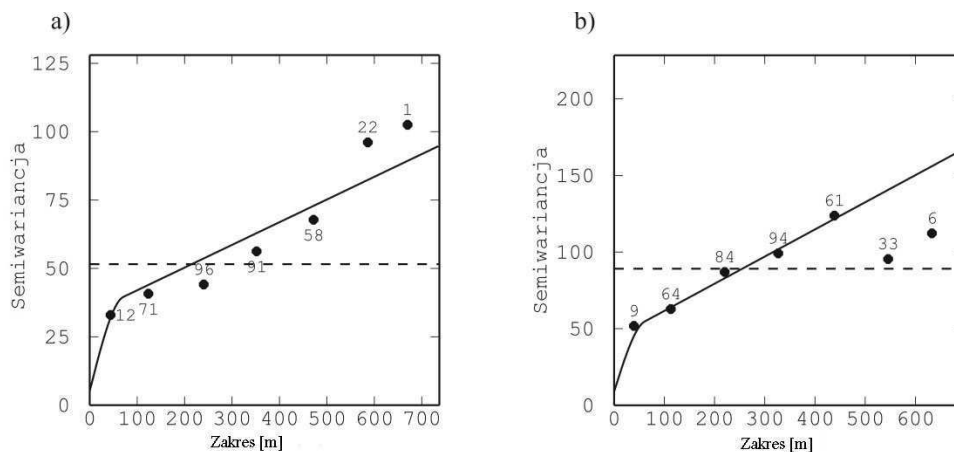
Jon	Termin pobrania próbki	Zakres oddziaływania	Wariancja progowa C	Wariancja samorodków C ₀	Efekt samorodków (C ₀ /C)·100	Typ modelu*
		[m]			[%]	
Na^+ -wod.	wiosna	91	25,22	2,38	9,4	Sf, NE
Na^+ -wod.	lato	90	121,6	11,4	9,4	Sf, NE
Na^+ -wod.	jesień	71	52,87	5,16	9,8	Sf, NE, L
Cl^-	wiosna	84	0,908	0,128	14,1	Sf, NE, L
Cl^-	lato	110	127,7	10,8	8,5	Sf, NE
Cl^-	jesień	90	24,12	3,49	14,5	Sf, NE, L
Na^+ -wym.	wiosna	103	63,34	9,03	14,3	Sf, NE, L
Na^+ -wym.	lato	148	237,4	22,09	9,3	Sf, NE
Na^+ -wym.	jesień	61	59,82	5,08	8,5	Sf, NE, L

* - Sf - sferyczny/spherical, NE - efekt samorodków/nugget effect, L - liniowy/linear

W celu określenia korelacji przestrzennej próbek pobranych z obszaru parku zdrojowego wykreślono semiwariogramy empiryczne, które następnie dopasowano do określonych modeli. Na podstawie tych modeli obliczono wariancję progową, wariancję samorodków, efekt samorodka oraz zasięg oddziaływania semiwariogramu. Wyniki tych obliczeń przedstawiono w tabeli 2.

Wykonane obliczenia wykazały, że wszystkie semiwariogramy empiryczne dają się opisać tylko złożonymi modelami. Na te modele składają się model sferyczny i efekt samorodków w 4 przypadkach. Natomiast w pozostałych 5 przypadkach semiwariogramy opisuje model złożony z funkcji sferycznej, efektu samorodków oraz liniowej (tab. 2).

Otrzymane wyniki i przebieg wariogramów wykazały, że korelacja przestrzenna badanych zmiennych na obszarze parku zdrojowego jest zróżnicowana. Potwierdzeniem tego jest obliczony zasięg oddziaływania semiwariogramu, który mieści się w przedziale 61÷148 m (tab. 2). Zasięg ten podaje odległość, na jakiej wyniki danego parametru są ze sobą skorelowane. Dla większości terminów pobrania i zmiennych zakres ten mieści się w przedziale 80÷110 m. Jedynie dla zawartości Na-wod. i Na-wym. oznaczonej w próbkach pobranych jesienią zakres ten jest mniejszy (rys. 1a i b), a dla zawartości Na-wym. w próbkach pobranych latem nieco większy (tab. 2). Analiza wariancji progowej wykazała również, że największa zmienność badanych parametrów występowała w próbach pobranych latem, na co wskazują największe wartości tego parametru (tab. 2). Najmniejszą wariancją progową charakteryzowała się zawartość jonów chlorkowych w próbkach pobranych wiosną ($C - 0,908 \text{ (mmol(+)} \cdot \text{kg}^{-1})^2$). Zmienność ta w przeważającej części ma charakter strukturalny, czyli jest zmiennością długiego zasięgu. Potwierdzeniem tego są małe wartości wariancji samorodków i efektu samorodka (tab. 2). W przeprowadzonych badaniach wielkość efektu samorodków mieściła się w zakresie 8,5÷14,5%, co świadczy o silnej zależności przestrzennej [3].



Rys. 1. Semiwariogramy zawartości Na-wod. (a) i Na-wym. (b) w próbkach pobranych jesienią z obszaru parku zdrojowego w Inowrocławiu

Fig. 1. Semivariograms Na-water-soluble (a) and Na-exchangeable (b) content in samples collected in autumn from the Spa park in Inowrocław

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały występowanie dużego zróżnicowania przestrzennego i czasowego zawartości wodnorozpuszczalnych jonów sodowych i chlorkowych oraz wymiennych jonów sodowych. Analiza geostatystyczna wykazała występowanie korelacji przestrzennej między wartościami próbkowymi na odległości około 100 m, co może być pomocne przy wyznaczaniu punktów monitorujących zmiany zawartości tychże składników. Potwierdzeniem występowania na badanym obszarze autokorelacji jest również mała wartość efektu samorodków. Badania wykazały także, że mimo dużej zmienności otrzymanych wyników w poszczególnych terminach pobrania korelacja przestrzenna oraz struktura zmienności przestrzennej nie ulegają zmianie, co może być przydatne przy monitorowaniu zmian zawartości tychże składników w poziomie powierzchniowym gleb parku zdrojowego.

Literatura

- [1] Krzyżaniak-Sitarz M. Wpływ antropopresji na właściwości fizykochemiczne gleb w Parku Zdrojowym w Inowrocławiu. *Ekol Tech.* 2008;16(4):181-189.
- [2] Marcinek J, Wiślańska A. Asocjacje czarnych ziem i gleb pływych falistej moreny dennej Równiny Kościańskiej. *Roczn AR Poznan.* 1984;149(5):65-81.
- [3] Cambardella CA, Moorman TB, Novak JM, Parkin TB, Karlen DL, Turco RF, Konopka AE. Field-Scale Variability of Soil Properties in Central Iowa Soils. *Soil Sci Soc Am J.* 1994;58:1501-1511.

SEASONAL AND SPATIAL VARIABILITY OF SODIUM AND CHLORINE IN THE SOILS OF INOWROCLAW SPA PARK

¹ Department of Environmental Development and Protection

² Department of Soil Science and Soil Protection
University of Technology and Life Sciences, Bydgoszcz

Abstract: The research covered Phaeozems (WRB 2007) located in the Spa Park in the town of Inowrocław, which are under continuous influence of graduation towers. This specific anthropogenic factor induces the increased concentration of calcium, sodium and chloride ions, and thus significantly modify the composition of the sorption complex and the soil solution of the analysed soils. Analyses were carried out on 27 surface samples collected three times per year (spring, summer, autumn). Geostatistical calculations included plotting of semivariograms based on empirical data, drawing up their models and based on them - plotting of spatial variability maps of the studied components. Before maps were drawn, the data were estimated by the method of point kriging, and the goodness of fit of a model to a variogram was verified by the method of cross-validation. Spherical and linear models, as well as the nugget effect were applied in order to prepare the models of semivariograms for the studied elements. The obtained models for semivariograms of chloride ions, exchangeable and water-soluble sodium ions proved that their interactions range from 61 to 148 m. Structural variability prevailed also in the spatial distribution in all studied components (long range), which was confirmed by a low value of the nugget effect (8.5÷14.9%). Among the studied components, exchangeable Na⁺ ions were characterised by the highest spatial variability, and this is indicated by the highest sill value (59.8÷237.4 (mmol/kg)²). Whereas, chloride ions were characterised by the lowest spatial variability (0.91÷127.7 (mmol/kg)²). When comparing particular seasons, the highest variability of the studied components occurred in the summer (121.6÷237.4 (mmol/kg)²).

Keywords: black-earth (Phaeozems), water solution ion, exchangeable cation, graduation towers, geostatistic