

Rozkład pierwiastków śladowych i stabilnych izotopów siarki i ołowiu w wybranych elementach środowiska przyrodniczego Gór Świętokrzyskich

Agnieszka Gałuszka*

Distribution of trace elements, and sulfur and lead stable isotopes in the selected ecological components of the Holy Cross Mts, Poland. *Prz. Geol.*, 51: 66–72.

Summary. Geochemical and biogeochemical studies were carried out in June of 2000 in three selected ecosystems of the Holy Cross Mountains. Some regularities in element, and stable sulfur and lead isotope distribution in rocks, soils and plant bioindicators: lichen (*Hypogymnia physodes*) thalli, moss (*Pleurozium schreberi*, *Hypnum cupressiforme* and *Hylocomium splendens*) tissues, pine (*Pinus sylvestris*) needles, and conifer and deciduous tree bark, have been found. The results show that the chemical composition of soils depends considerably on the chemistry of parent rocks, weathering and pedogenic processes, as well as on anthropogenic factors. Plant bioindicators represent two different types — one dependent primarily on chemical composition of the atmosphere (lichen thalli, moss tissues and partly pine needles) or soils (bark and other parts of trees). The main factors influencing chemistry of vegetation are: physiological demands (different ratios of elements uptake) and various bioaccumulation abilities.

Key words: trace elements, sulfur and lead stable isotopes, rocks, soils, plant bioindicators, geochemical and biogeochemical studies

Badania geochemiczne i biogeochemiczne na potrzeby ochrony środowiska są prowadzone w Górach Świętokrzyskich systematycznie od 1994 r. (m.in. Migaszewski & Paślawski, 1996; Migaszewski, 1998, 1999; Migaszewski i in., 2001a, b, 2002). Podstawowym celem tych badań jest określenie warunków mobilizacji i dróg migracji pierwiastków głównych i śladowych oraz związków organicznych w systemach skała–gleba–biowskaźniki roślinne. Uzyskane wyniki mogą posłużyć do określenia przybliżonych wartości regionalnego tła geochemicznego (*background concentrations*) oznaczanych składników. Temu celowi służą też prowadzone obecnie porównawcze badania biogeochemiczne na obszarze Alaski we współpracy z U.S. Geological Survey w Anchorage.

W artykule w zarysie omówiono prawidłowości rozkładu geochemicznego pierwiastków i stabilnych izotopów siarki w badanych elementach środowiska przyrodniczego. Szczególną uwagę zwrócono przy tym na odtworzenie warunków mobilizacji pierwiastków. Nowością w Polsce były oznaczenia składu izotopowego ołowiu w glebach i igłach sosny w jednym ze stanowisk badawczych.

Uzupełnienie analiz chemicznych i izotopowych stanowiły badania petrograficzne skał, przy użyciu mikroskopu w świetle przechodzącym oraz mineralogiczne. Ostatnie z wymienionych obejmowały badania rentgenostrukturalne skał i gleb oraz mikroskopowe (SEM) biowskaźników roślinnych.

Kompleksowe analizy chemiczne i izotopowe oraz uzupełniające badania petrograficzne i mineralogiczne umożliwiły dokonanie szczegółowej charakterystyki geochemicznej badanych elementów środowiska przyrodniczego.

Wymienione badania są prowadzone w Akademii Świętokrzyskiej we współpracy z Państwowym Instytutem Geologicznym, Uniwersytetem Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie i U.S. Geological Survey w Denver i Anchorage.

Charakterystyka stanowisk badawczych

Do badań wytypowano trzy stanowiska badawcze. Pierwsze (Góra Psarska) znajduje się w północnej części Gór Świętokrzyskich, w granicach Świętokrzyskiego Parku Narodowego, stanowisko drugie (okolice miejscowości Wymysłów) jest zlokalizowane w środkowej, natomiast trzecie (Stokówka) w południowo-zachodniej części Gór Świętokrzyskich (ryc. 1).

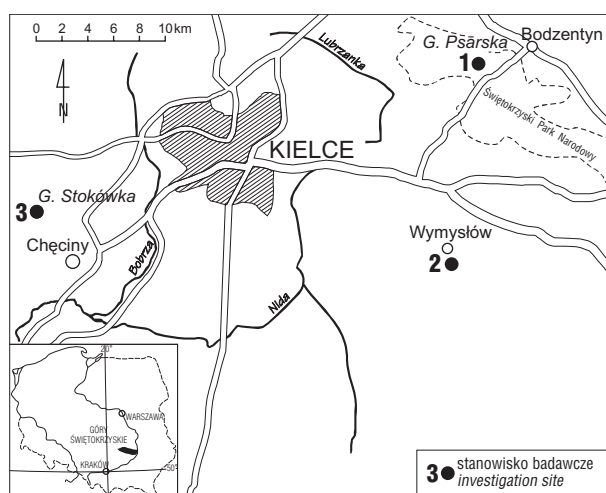
Stanowiska badawcze występują w obrębie zróżnicowanych morfologicznie obszarów:

— paśmie gór (G. Psarska — 415 m n.p.m.);

— płaskodennej dolinie rzecznej (Wymysłów k. Daleszyc, w pobliżu rezerwatu torfowiskowego „Białe Ługi”, ok. 270 m n.p.m.);

— paśmie wzgórz (Stokówka — 317,9 m n.p.m.).

Pod względem składu litologicznego podłoża skalnego stanowisko 1 (G. Psarska) występuje w obrębie kwarcytów oraz piaskowców i mułowców kwarcytowych dewonu dolnego serii klonowskiej, wchodzącej w skład synkliny bodzentyńskiej. Stanowisko 2 (Wymysłów) znajduje się w obrębie piaskowców kwarcytowych dewonu dolnego i wapieni dewonu środkowego, natomiast stanowisko 3 (Stokówka) — wapieni dewonu środkowego i górnego.



Ryc. 1. Lokalizacja stanowisk badawczych (1–3)
Fig. 1. Location of investigation sites (1–3)

*Akademia Świętokrzyska, Instytut Chemii, ul. Chęcińska 5, 25-020 Kielce; aggie@pu.kielce.pl

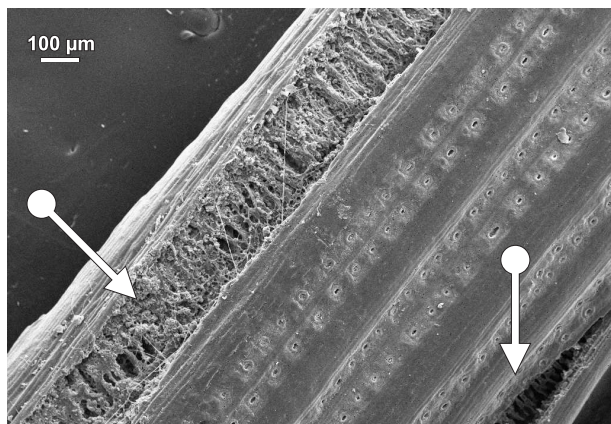
Stanowiska 2 i 3 wchodzą w skład południowego skrzydła synkliny gałęzicko-bolechowicko-borkowskiej.

W obrębie stanowisk badawczych występują trzy typy gleb: ranker brunatny (G. Psarska), gleba biellicowo-rdzawa (Wymysłów) oraz rędzina brunatna (Stokówka; ryc. 2). Najbardziej złożony profil glebowy występuje w obrębie stanowiska 2 (Wymysłów), w składzie którego występuje następująca sekwencja poziomów genetycznych: O1–O1f–O1fh–AE–Bvfe–Bv–C1–C2. Mniejszym zróżnicowaniem poziomów odznacza się profil glebowy stanowiska 1 (G. Psarska) — O1–O1fh–Ah–AhBbrC–BbrC–R, natomiast najmniejszym profil stanowiska 3 (Stokówka) — O1–A–BbrC–Cca–R.

Na Górze Psarskiej występuje stary drzewostan jodłowy z domieszką buka, sosny i dębu, zaklasyfikowany do zespołu kwaśnej buczyny niżowej — postać degeneracyjna (z *Rubus hirtus*, *Lusulo pilosae*-Fagetum). W Wymysłowie dominuje drzewostan sosnowy wieku 40–50 lat z domieszką dębu i brzozy (postać degeneracyjna boru mieszanego *Quercus roboris*-Pinetum). Stokówka jest obszarem częściowo bezleśnym, obejmującym wapienne wzgórze z zespołem wapieniolubnych muraw kserotermicznych związku *Seslerio-Festucion duriusculae*; powoli zaznacza się tu sukcesja sosny zwyczajnej.



Ryc. 2. Profile glebowe ze stanowisk badawczych
Fig. 2. Soil profiles from investigation sites



Ryc. 3. Uszkodzenia (strzałki) w obrębie dwuletniej igły sosny ze Stokówki w obrazie SEM (wykonał L. Giro)

Fig. 3. Injuries (arrows) in a two-year old pine needle from Stokówka Mt. — SEM image (by L. Giro)

Metodyka badań

Przed przystąpieniem do pobierania próbek sporządzono opis stanowisk badawczych zawierający współrzędne geograficzne (na podstawie GPS), ogólne informacje o topografii, nasłonecznieniu, drzewostanie itp. oraz zdjęcie fitosocjologiczne zawierające charakterystykę zbiorowisk roślinnych występujących w obrębie stanowisk badawczych. Klasyfikacji zbiorowisk dokonano na podstawie oznaczonych gatunków charakterystycznych i wyróżniających według szkoły Zürich–Montellier (kierunek środkowoeuropejski; Matuszkiewicz, 1981).

Próbki pobierano przy słonecznej pogodzie i temperaturze 18–20°C w dniach 23, 24, 26, 28 i 30 czerwca 2000 r.

W pierwszej kolejności dokonano identyfikacji gatunkowej biowskaźników roślinnych i wytypowano do opróbowania drzewa, zwracając uwagę, by miały one podobny pokrój i zbliżoną średnicę pnia (w obrębie tego samego gatunku). Następnie pobrano plechy porostu *Hypogymnia physodes* z wybranych wcześniej drzew: sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris*), brzozy brodawkowatej (*Betula pendula*), dębu szypułkowego (*Quercus robur*) i topoli osiki (*Populus tremula*), w ilości ok. 40–50 g, z wysokości pnia 0,25–2,0 m. Z tych samych drzew pobrano także korę. Oddzielenia plech od kory dokonano w dniu pobrania próbek.

Z wybranych drzew sosny zwyczajnej z Wymysłowa i Stokówki pobrano igły w ilości ok. 50 g. Z tej ostatniej pobrano dodatkowo korzeń, drewno i gałązki. Z dwóch stanowisk badawczych (Wymysłów i Stokówka) pobrano także tkanki mchów *Hylocomium splendens*, *Hypnum cupressiforme* i *Pleurozium schreberi* w ilości ok. 40 g.

Do pobierania próbek biowskaźników roślinnych, jak również do oddzielania plech od kory, używano noży ze stali nierdzewnej, co miało zapobiec kontaminacji próbek.

Pobrane próbki umieszczano w papierowych torebkach. Przed transportem do laboratorium, próbki były przechowywane w temperaturze ok. 4°C.

W każdym ze stanowisk badawczych wykonano szybką umożliwiającą identyfikację poziomów glebowych wraz z podłożem skalnym oraz dokładne opróbowanie. Gleby i skały pobierano za pomocą narzędzi ze stali nierdzewnej — odpowiednio łopaty, kilofa i młotka.

Łącznie pobrano 16 próbek z każdego wydzielonego poziomu/podpoziomu glebowego i 2 próbki skał: G. Psarska — O1–O1fh–Ah–AhBbrC–BbrC + piaskowiec kwarcytowy (6 próbek); Wymysłów — O1–O1fh–AE–Bvfe–Bv–C1–C2 (7 próbek); Stokówka — O1–A–BbrC–Cca + wapień (5 próbek). Każdą z próbek o wadze 0,5–1 kg umieszczono w torebce papierowej i przechowywano w temperaturze ok. 4°C.

Przed upływem tygodnia od opróbowania, próbki przewieziono do Centralnego Laboratorium Chemicznego Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie, gdzie zostały odpowiednio przygotowane i poddane analizie chemicznej.

Próbki roślin wysuszono i kolejno trzykrotnie płukano wodą destylowaną i suszono w temperaturze pokojowej. Kolejnym etapem było rozdrobnienie otrzymanej próbki w młynku Fritscha i przesianie do frakcji <2,0 mm. Następnie próbki roztworzono w HNO₃ 1:1 w zamkniętym systemie mikrofalowym. Zastosowanie powyższej procedury, zamiast spopielenia i roztwarzania w kwasach, zapobiegło zubożeniu matrycy w składniki lotne (zwłaszcza S, Se, Hg, Cd).

Tab. 1. Średnie geometryczne koncentracje pierwiastków oraz wartości pH i $\delta^{34}\text{S}$ (wzorec CDT) w profilach glebowych z trzech stanowisk badawczych

Table 1. Geometric means of element concentrations, pH and $\delta^{34}\text{S}$ in soil profiles from the three sites examined

Składnik (Component)	Psarska (n=5)	Wymysłów (n=7)	Stokówka (n=4)
Al (%)	0,60	0,24	0,96
As (ppm)	4	2	8
Ba (ppm)	90	25	41
Ca (%)	0,13	0,04	0,73
Cd (ppm)	0,6	0,4	0,6
Ce (ppm)	23	6	20
Co (ppm)	3	1	3
Cr (ppm)	13	8	15
Cu (ppm)	7	3	14
Fe (%)	0,68	0,10	0,93
Ga (ppm)	7	2	6
Hf (ppm)	9	4	10
Hg (ppb)	93	17	63
K (%)	0,12	0,05	0,09
La (ppm)	10	3	9
Mg (%)	0,07	0,03	0,07
Mn (ppm)	1240	88	252
Mo (ppm)	7	4	7
Na (%)	0,036	0,032	0,031
Nb (ppm)	8	1	4
Nd (ppm)	10	2	9
Ni (ppm)	7	5	9
P (%)	0,058	0,020	0,023
Pb (ppm)	44	8	102
pH	4,55	4,67	7,76
Rb (ppm)	46	23	36
S (%)	0,049	0,020	0,017
Se (ppm)	0,2	0,2	0,2
Sr (ppm)	10	4	8
Th (ppm)	6	5	6
Ti (ppm)	231	107	301
V (ppm)	14	5	21
W (ppm)	8	8	7
Y (ppm)	3	1	7
Zn (ppm)	77	14	51
Zr (ppm)	420	143	526
$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	8,2	12,4	19,6

Próbki gleb po wysuszeniu i usunięciu zanieczyszczeń, rozdrobniono w młynku agatowym i przesiano do frakcji <2,0 mm. Następnie część każdej próbki przeznaczonej do analiz chemicznych ponownie rozdrobniono (w młynku ceramicznym) i przesiano do frakcji <0,18 mm. Skały najpierw pokruszono w kruszarce, rozdrobniono i przesiewano analogicznie jak gleby. Tak przygotowane próbki roztworzono w wodzie królewskiej (HCl–HNO₃ — 3:1); część próbek w zamkniętym systemie mikrofalowym. Na tym etapie kluczową rolę odgrywają dwa aspekty — osiągnięcie pełnej homogeniczności próbki, a także odpowiednie jej roztworzenie. Począwszy od 1994 r. wszystkie próbki gleb i skał z różnych stanowisk badawczych w Górach Świętokrzyskich były roztwarzane przy użyciu wody królewskiej. Konsekwentne stosowanie jednakowej procedury przygotowania i analiz chemicznych próbek umożliwiła porównanie wyników pochodzących z różnych etapów badań.

Przygotowane próbki poddano oznaczeniom na zawartość 46 pierwiastków (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, F, Fe, Ga, Hf, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn, Zr) stosując metodę ICP–AES, przy zastosowaniu spektrometru do emisji atomowej z indukcyjnie sprzężoną plazmą — Jobin–Yvon model JY 70 PLUS, metodą AAS przy użyciu spektrometru PU 9100 X firmy UNICAM oraz metodą XRF spektrometrem Philips PW 2400.

Zawartość siarki sprawdzano wybiórczo techniką kulometryczną. Arsen oznaczono metodą ICP–AES lub generacji wodorków (HGAAS), rtęć natomiast odpowiednio metodą zimnych par (CVAAS), za pomocą spektrometru firmy Perkin–Elmer 4100 ZL z przystawką przepływową FIAS 100.

Zawartość całkowitego węgla organicznego (TOC) określono tylko w glebach metodą automatycznego miareczkowania kulometrycznego, stosując urządzenie Coulomat 702 C/S firmy Ströhlein (Niemcy). Wartość pH w glebach i korze oznaczono pehametrem PH 204 firmy Slandi (Polska).

Oznaczenia stabilnych izotopów siarki zostały wykonane w Pracowni Spektrometrii Mas Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie przy użyciu zmodyfikowanego spektrometru masowego MI–1305 (Hałas & Skorzyński, 1981). Wytracony z próbek siarczan baru poddano reakcji z NaPO₃ w próżni w temperaturze 850°C; otrzymany w ten sposób SO₃ zredukowano do SO₂ w obecności miedzi, ogrzanej do temperatury 750°C (Hałas & Wołłowicz, 1981).

Oznaczenia stabilnych izotopów ołowiu w glebie, wapieniu, galenie i igłach sosny wykonano w U.S. Geological Survey w Denver, przy użyciu spektrometru masowego, ze sprzężoną plazmą ICP–MS Perkin–Elmer Model 6000. Badane próbki trawiono w otwartym naczyniu teflonowym stosując mieszaniny HNO₃, HCl, HF i HClO₄. Wymieniony roztwór rozcieńczono kolejno 1% HNO₃, w celu uzyskania koncentracji ołowiu w zakresie 0,5–1,0 mg/dm³. Do skorygowania błędu pomiarowego użyto wzorca Common Lead Isotopic Standard Reference Material (NIST 981). W opracowaniu podano wartości średnie z 5 pomiarów dla każdej próbki. Dodatkowo, co 5 pomiarów korygowano fluktuacje urządzenia, przy użyciu wzorca o znanym składzie izotopowym.

Badania petrograficzne skał (kwarcytów, wapieni) wykonano na szlifach cienkich mikroskopem polaryzacyj-

nym Amplival pol. d firmy Carl Zeiss Jena. Dodatkowo zrobiono też zgłady polerowane kalcytów z mineralizacją galenową ze Stokówki.

Wpływ zanieczyszczeń na biowskaźniki roślinne (plechy porostu i tkanki mchów *H. splendens* i *P. schreberi* z Wymysłowa oraz 1-letnie, 2- i 3-letnie igły sosny ze Stokówki) analizowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego — Surface Scanning Electron Microscopy (SSEM) LEO 1430. Warunki analizy: sygnał A = SE1, pow. = 50–15380, EHT = 5,00–20,00 kV, WD = 8–36 mm. Oznaczenia składu chemicznego pyłów przemysłowych wykonano detektorem EDS ISIS firmy Oxford Instruments Ltd. Wymienione badania przeprowadzono w Sekcji Mikroskopii (SEM i CL) Muzeum Geologicznego Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie.

Szczegółową analizę składu mineralnego gleb i skał wykonano w CLCh PIG w Warszawie, dyfraktometrem rentgenowskim Philips PW 1840 (z lampą Cu, detektorem półprzewodnikowym), wyposażonym w automatyczny, komputerowy system identyfikacji proszkowej APD 1877, co umożliwiło bezpośredni wydruk wartości odstępów płaszczyzn sieciowych i wartości zliczeń (w impulsach) odpowiadających im pików.

Charakterystyka geochemiczna badanych systemów skały–gleby–biowskaźniki roślinne

W badanych profilach glebowych pierwiastki główne (Si, Al, Fe, Ca, K, Mg, Na) stanowią podstawowy budulec minerałów — odpowiednio kwarcu, skaleni, minerałów ilastych (smektytu, illitu, mieszanopakietowych typu S/I, kaolinitu) i kalcytu. W przypadku Stokówki skład mineralny gleb jest odzwierciedleniem składu mineralnego skał macierzystych — wapieni, w Wymysłowie natomiast odpowiednio materiału pochodzenia allochtonicznego — osadów wodnolodowcowych. Wyjątek stanowi profil glebowy z Góry Psarskiej, którego skład mineralny kształtują głównie zmienione reliktywne osady lessowe i tylko w niewielkim stopniu skały *in situ* — kwarcyty i piaskowce kwarcytowe. Świadczy o tym wysoka zawartość skaleni (do 10%) i ich produktów rozkładu — kaolinitu (do 7%), przy jednocześnie śladowych koncentracjach tych minerałów w kwarcytach.

Wapienie, w porównaniu z kwarcytami, są wyraźnie wzbogacone w Ca, Hg, Mg, Mn, Pb, Sr i V. Skład chemiczny badanych gleb jest wypadkową składu chemicznego skał, z których te gleby powstały, procesów wietrzenia i glebotwórczych oraz czynników antropogenicznych.

Najniższe poziomy glebowe z Psarskiej (BbrC) i Stokówki (Cca) ujawniały w porównaniu do podścielającego podłoża skalnego (R), podwyższone zawartości Al, Ba, Ce, Co, Cr, Ga, Hf, Hg, K, Fe, K, La, Mn, Mo, Nb, Nd, Pb, Ti, V, Y i Zr.

Koncentracje pierwiastków śladowych w najniższej leżącym poziomie glebowym (Bv) i skały macierzystej (C1 i C2) z Wymysłowa są zbliżone, z wyjątkiem zawartości fosforu, która jest wyższa w poziomie Bv (170 ppm) i sele-

Tab. 2. Średnie geometryczne koncentracje pierwiastków oraz wartości pH i $\delta^{34}\text{S}$ (wzorzec CDT) w biowskaźnikach roślinnych z trzech stanowisk badawczych

Table 2. Geometric means of element concentrations, pH and $\delta^{34}\text{S}$ in plant bioindicators from the three sites examined

Składnik (Component)	Porosty* (Lichens)	Kora* (Bark)	Mchy (Mosses) (n = 4)	Igły (Needles) (n = 6)
Al (ppm)	454(343)	375(167)	564	96
Ba (ppm)	9(38)	18(99)	20	1
Ca (%)	0,16(0,36)	0,21(0,59)	0,59	0,31
Cd (ppm)	0,8(0,8)	0,5(1,0)	0,8	0,2
Co (ppm)	3 (2)	3(5)	1	1
Cr (ppm)	7(4)	2(1)	25	1
Cu (ppm)	8(11)	6(9)	9	5
Fe (ppm)	895(831)	337(250)	862	59
Hg (ppb)	247(180)	98(50)	66	18
K (ppm)	2191(3002)	716(621)	3609	5529
Mg (ppm)	323(410)	77(234)	665	760
Mn (ppm)	63(188)	35(260)	162	203
Na (ppm)	72(59)	48(46)	59	34
Ni (ppm)	4(3)	2(3)	21	2
P (ppm)	744 (1080)	184(241)	1123	1721
Pb (ppm)	17(30)	19(17)	24	2
S (ppm)	1775 (1571)	594(698)	1187	1186
Sr (ppm)	4(6)	4(16)	7	1
Ti (ppm)	18(17)	7(4)	8	1
V (ppm)	3(3)	3(3)	3	1
Zn (ppm)	102(165)	51(105)	63	49
$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	6,1(5,3)	3,9(2,0)	6,0	5,1

*Bez nawiasów — wartości dla plech porostów *H. physodes* i kory z sosny (n = 5), a w nawiasach odpowiednio z drzew liściastych (n = 9)

*Without parentheses — values for *H. physodes* thalli and bark from Scots pine (n = 5), in parentheses for deciduous trees (n = 9), respectively

nu — w C1 (0,8 ppm), w porównaniu do sąsiednich poziomów C1 (60 ppm fosforu) i Bv (<3 ppm selenu).

Średnia zawartość As, Cd, Co, Cr, Ga, Hf, Mo, Na, Ni, Se, Th i W, w trzech profilach glebowych, jest zbliżona. Na tle pozostałych profili, gleba z Psarskiej wykazuje podwyższoną zawartość Ba, Ce, Hg, K, La, Mn, Nb, Nd, P, Rb, S, Sr i Zn. W glebie bielcowo-rdzawej z Wymysłowa wszystkie pierwiastki główne i śladowe występują w koncentracjach zbliżonych lub niższych od zanotowanych dla profili z Psarskiej i Stokówki. Na Stokówce stwierdzono, w porównaniu z pozostałymi profilami, maksymalne średnie zawartości w glebie następujących pierwiastków: Al, As, Ba, Ca, Cu, Fe, Pb, Ti, V, Y i Zr (tab. 1).

W badanych glebach można wyróżnić poziomy, w których pierwiastki podlegają szczególnej koncentracji. Na Psarskiej jest to poziom BbrC, w Wymysłowie poziom Ol, natomiast na Stokówce poziom Cca. Na ogół są to poziomy o najwyższym pH w profilu (odpowiednio 4,65; 5,17 i 8,19), co sugerowałoby zmniejszoną mobilność wielu pierwiastków w takich warunkach (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Tab. 3. Koncentracje i skład izotopowy ołowiu i siarki w profilu glebowym, wapieniu, galenie i igłach sosny Stokówki

Table 3. Concentrations and isotopic composition of lead and sulfur in the soil profile, limestone, galena and pine needles from Stokówka Mt.

Igły sosny + poziomy glebowe Ine needles + soil horizons	Pb ppm	204/206 Pb ± 0,001	207/206 Pb ± 0,001	208/206 Pb ± 0,002	S ppm	$\delta^{34}\text{S}\text{‰}$
Igły 1-roczone (sosna 1) 1-year Pine needles (tree 1)	<5	0,054	0,844	2,074	966	4,3
Igły 1-roczone (sosna 2) 1-year Pine needles (tree 2)	<5	0,054	0,852	2,084	990	5,5
Of	139	0,054	0,848	2,089	340	22,1
A	118	0,055	0,849	2,089	230	16,0
Bbr C	63	0,054	0,845	2,088	110	12,4
C Ca	104	0,054	0,844	2,082	100	33,7
Wapień (Limestone)	26	0,054	0,848	2,082	100	19,0
Galena (Galena)	–	0,058	0,851	2,027	–	*–8,4

*Średnia z 4 pomiarów (zakres od –2,5 do –12,6‰)

*Mean out of 4 determinations (range: from –2.5 to –12.6‰)

Znaczną akumulację metali ciężkich zaobserwowano w podpoziomie fermentacyjno-humusowym (Ofh), który jest także wzbogacony w związki organiczne, w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (Migaszewski, 1999; Migaszewski i in., 2002). Wysokie straty prażenia (9,0–95,4%) w poziomach organicznych (Ol i Ofh), są związane z występowaniem materiału organicznego o różnym stopniu rozkładu oraz minerałów ilastych mieszanopakietowych typu I/S o właściwościach sorpcyjnych. W profilu glebowym Stokówki na wartość wymienionego parametru składa się dość równomierny rozkład minerałów ilastych typu I/S (14–22%) oraz kalcytu (do 4%).

Zbliżoną zawartość pierwiastków dla gleb i większości biowskaźników roślinnych stwierdzono w przypadku Co, Hg, Mg, Pb i Sr. W porównaniu z zawartością w glebie, podwyższoną koncentrację w roślinach osiągały następujące pierwiastki: Sr w korze drzew liściastych, Mg w igłach sosny i Hg w plechach porostu.

W porównaniu do roślin, gleby ujawniały we wszystkich przypadkach wyższą koncentrację: Al, Cr, Fe, Mn, Na, Ti, V. Wśród wymienionych tylko Cr osiągał maksymalną zawartość w mchach.

Ca, K, P, S i Zn kumulowały się w roślinach, przewyższając odpowiednio koncentracje w glebach. Zjawisko to wiąże się z biochemiczną rolą tych pierwiastków (Dunn i in., 1992).

Wśród badanych roślin stwierdzono podwyższoną średnią zawartość następujących pierwiastków, co potwierdza zróżnicowaną bioakumulację przez różne gatunki roślin lub części tej samej rośliny (m.in. Baker i in., 1988; Bylińska, 1992; Dunn i in., 1992; Gałuszka, 2001) (tab. 2):

Tkanki mchów — Al, Ca, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb;
Plechki porostów — Cu, Hg, Na, Pb, S, Ti, Zn;
Kora drzew — Ba, Co, Sr;
Igły sosny — K, Mg, Mn, P.

Badania rozkładu zawartości pierwiastków śladowych w obrębie jednego stanowiska badawczego w rejonie

Wymysłowa wskazują na przypadki znacznych anomalii biogeochemicznych między tymi samymi gatunkami roślin, rosnącymi w bliskim sąsiedztwie — nawet w odległości kilku metrów. Przykładem zróżnicowania koncentracji niektórych pierwiastków w plechach *H. physodes* rosnących na korze kilku sosen w obrębie jednego stanowiska są: Ni (1–100 ppm), Co (<1–44 ppm), Cr (2–20 ppm), Fe (625–1326 ppm) i Mn (40–91 ppm). Kora sosen *P. sylvestris*, stanowiąca podłoże plech, ujawniała mniejszy rozrzut zawartości wymienionych metali — Ni (1–23 ppm), Co (1–9 ppm), Cr (1–4 ppm), Fe (254–470 ppm) i Mn (21–44 ppm). Pojawiły się jednak w niej inne anomalie, np. Zn (23–104 ppm).

Siarka kumuluje się w igłach sosny, w porównaniu do innych części drzewa. Wyższej zawartości siarki w roślinach, odwrotnie niż w glebie, towarzyszy wzbogacenie w cięższy izotop siarki, co może być związane z pobieraniem przez rośliny siarki z gleby głównie w postaci jonu SO_4^{2-} , lub/i wytwarzaniem w procesach metabolicznych lżejszego izotopowo H_2S (Krouse & Case, 1981).

Igły sosny z Wymysłowa dla trzech przedziałów wiekowych (jednoroczne–2000, dwuletnie–1999 i trzyletnie–1998) ujawniały, w miarę posuwania się od najstarszych do najmłodszych, dwa przeciwstawne trendy — wzrostu (Cu, K, Mg, P) i spadku (Al, Ba, Ca, Fe, Sr, Zn) koncentracji pierwiastków, co potwierdza wcześniejsze badania biogeochemiczne na obszarze Gór Świętokrzyskich (Migaszewski & Pasławski, 1996; Migaszewski, 1998).

Ważnym elementem opisywanych badań są oznaczenia składu izotopowego siarki i ołowiu w pobranych próbkach (tab. 3), służące wyznaczeniu „ścieżek” ich migracji w różnych składnikach środowiska przyrodniczego i wyznaczenia źródeł zanieczyszczeń (m.in. Krouse, 1977, 1978; Jackson & Gough, 1989; Takala i in., 1991; Jaakkola i in., 1983; Church, 1993).

Na Psarskiej, przy średniej geometrycznej zawartości siarki w glebie — 490 ppm, średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ wynosiła 8,2‰ (najniższa wśród badanych profiliów; wzorzec CDT). W Wymysłowie przy średniej zawartości siarki w glebie wynoszącej 200 ppm, wartość $\delta^{34}\text{S}$ osiągnęła 12,4‰, natomiast na Stokówce, gdzie stwierdzono 170 ppm siarki w glebie, $\delta^{34}\text{S}$ wynosiła aż 19,6‰. Wyższej koncentracji siarki w glebie towarzyszyła niższa wartość pH i jednocześnie wzbogacenie w lżejszy izotop siarki.

W przypadku oznaczeń składu izotopowego ołowiu w igłach sosny, poziomach glebowych i wapieniu ze Stokówki, stwierdzono identyczny stosunek 204/206 Pb (0,054–0,055), odbiegający od analogicznego stosunku w galenie (0,058). Podobne różnice notuje się w przypadku stosunku 208/206 Pb — odpowiednio 2,074–2,089 i 2,027. Powyższe wyniki wskazują, że w omawianym przypadku źródłem ołowiu (i prawdopodobnie większości pierwiast-

ków śladowych) w igłach sosny są gleba i wapień, nie mineralizacja galenowa. Potwierdzają one też niewielki wpływ emisji atmosferycznych na skład chemiczny biowskaźników roślinnych.

Regionalne tło geochemiczne

Wyniki wykonanych badań są zbliżone do uzyskanych w latach 1994–1996 i 1998 r. w regionie świętokrzyskim (Migaszewski, 1998; Migaszewski i in., 1999). Na ich podstawie można z dużym przybliżeniem podać wartości tła geochemicznego dla obszaru Gór Świętokrzyskich, zwłaszcza, że stanowiska badawcze były zlokalizowane z dala od antropogenicznych źródeł skażeń, co potwierdzają badania biowskaźników roślinnych w SEM. Uzyskane obrazy nie wykazały obecności chloroz, nekroz zakończeń igieł, a także zmian w obrębie aparatów szparkowych. Tylko w nielicznych przypadkach stwierdzono obecność cząstek pyłów pochodzenia antropogenicznego, lub uszkodzeń o charakterze mechanicznym (ryc. 3).

Za wartości regionalnego tła geochemicznego w glebach autorka proponuje przyjąć wstępnie średnie geometryczne z otrzymanych wyników (por. Matschullat i in., 2000). Porównując te wartości z danymi otrzymanymi dla Polski (Lis & Pasieczna, 1995), jak również odnosząc się do koncentracji pierwiastków przedstawionych przez Lenartowicza (1994) w *Atlasie Geochemicznym Kielc*, można wysnuć następujące wnioski:

1. Średnia zawartość (proponowane regionalne tło geochemiczne) As, Cd, Cu, Ni i Zn w badanych glebach jest zbliżona do przedstawionych w atlasach geochemicznych: Polski (Lis & Pasieczna, 1995) i Kielc (dla gleb leśnych) (Lenartowicz, 1994) oraz w opracowaniach Migaszewskiego (Migaszewski, 1997; Migaszewski i in., 1999).

2. Koncentracja Cr, Mn, Pb jest wyższa dla badanych gleb, w stosunku do średniej zawartości tych metali w glebach Polski (Lis & Pasieczna, 1995). Można uznać, że region świętokrzyski charakteryzuje się podwyższonymi wartościami tła geochemicznego dla wymienionych metali, a w szczególności ołowiu, co należy wiązać przede wszystkim z budową geologiczną — obecnością strefowej lub rozproszonej mineralizacji ołowiowej.

3. Średnia zawartość Fe i Hg w glebach jest zbliżona do średniej dla Polski, natomiast jest wyższa od wyników otrzymanych przez Lenartowicza (1994) dla gleb leśnych.

Trudno jest ocenić jednoznacznie zawartość pierwiastków, które można uznać za wartość tła w przypadku biowskaźników roślinnych. Najwyraźniej widać to porównując wyniki otrzymane z Wymysłowa, gdzie wykonano analizy składu chemicznego mchów, kory 11 drzew i rosnących na nich plech porostu. Otrzymane koncentracje różniły się znacznie, nawet w obrębie tego samego gatunku, mimo zbliżonych warunków środowiskowych zajmowanych przez nie nisze ekologiczne (topografia terenu, skład mineralny, petrograficzny i strukturalny podłoża skalnego i substratu glebowego, jednakowe czynniki fenologiczne, itp.).

Wyniki analiz biowskaźników roślinnych wskazują też wyraźnie, jak duże znaczenie w aspekcie biochemii i fizjologii roślin odgrywają czynniki geochemiczne, które regu-

lują mobilność pierwiastków (Gough, 1993; Smith & Huyck, 1999; Migaszewski i in., 2001b, c, 2002).

Wnioski

Skały, będące prekursorem gleb, różnią się od nich znacznie składem mineralnym i chemicznym. Biowskaźniki roślinne reprezentują z kolei dwa różne typy — zależne głównie od składu atmosfery (plechy porostów, tkanki mchów, w mniejszym stopniu igły sosny) oraz od gleby i podłoża skalnego (kora i inne części drzew).

Zróżnicowanie składu chemicznego biowskaźników roślinnych wynika nie tylko z ich cech fizjologicznych, ale przede wszystkim z warunków geochemicznych zajmowanych siedlisk. Kluczową rolę odgrywa pula pierwiastków biodostępnych i pH gleb.

Głównymi czynnikami kształtującymi skład chemiczny roślin są: wymagania fizjologiczne (zróżnicowane zapotrzebowanie na składniki) oraz zdolność kumulacji pierwiastków. Czynniki te wykazują zróżnicowanie między gatunkami roślin, a nawet osobnikami zajmującymi te same siedliska.

Wśród oznaczanych składników dają się zauważyć prawidłowości w ich rozmieszczeniu w badanych profilach glebowych. Cd, Cu, P, Pb, S, W i Zn oraz częściowo As, Ca, Ga, Hg, Mn i Sr wykazują wyższą koncentrację w poziomach powierzchniowych (O i A), natomiast Al, Ce, Cr, Rb, Ti, Y i Zr oraz częściowo Hf, La, Mo, Na, Nd, Sc i Th wyraźnie wzbogacają poziomy podścielające (B i C).

Niektóre grupy oznaczanych pierwiastków (asocjacje geochemiczne) osiągały maksymalną zawartość w określonych poziomach glebowych, co należy tłumaczyć procesami sorpcji, skłonnością do podstawień izomorficznych, jak również do tworzenia wspólnych związków kompleksowych. Należą do nich: Ca–Sr; Cd–P–S–Zn; Al–Ce, a w profilach z Góry Psarskiej oraz ze Stokówki Al–Ce–Cr–La–Nd–Ti–Y.

Niektóre z powyższych grup pierwiastków wykazywały zbliżone proporcje w koncentracjach we wszystkich poziomach glebowych, tworząc następujące asocjacje: Cd–S–Zn; Fe–Ga–V; Al–Ce–Cr–La–Nd–Y.

W warunkach kwaśnego pH gleb w Wymysłowie (pH = 4,00–5,17), większość związków metali była rozpuszczona w roztworze glebowym i w związku z powyższym z łatwością przyswajalna przez rośliny. Na Stokówce pH gleb było lekko zasadowe (7,71–8,19), co ograniczało biodostępność wielu metali, mimo że ich koncentracje były wyższe niż w Wymysłowie, pozostawały one unieruchomione w postaci węglanów i wodorotlenków lub zasorbowane przez naturalne sorbenty. Tendencja ta zaznacza się wyraźnie dla następujących metali: Fe, Hg, Mn i Al.

Wzbogacenie mchów i porostów w metale wiąże się z ich większym narażeniem na antropogeniczne źródła zanieczyszczeń atmosferycznych (porosty nie posiadają tkanek okrywających, mchy czerpią składniki odżywcze głównie z opadów).

Dziękuję Panu dr inż. P. Paślawskiemu i pracownikom Centralnego Laboratorium Chemicznego PiG w Warszawie za wykonanie analiz chemicznych i rentgenostrukturalnych. Składam także podziękowania Panu Prof. dr hab. Stanisławowi Hałasowi z UMCS w Lublinie i Dr P. J. Lamothe z USGS w Denver za wykonanie oznaczeń izotopowych i ciekawą dyskusję.

Literatura

- BAKER A.J.M., BROOKS R. & REEVES R. 1988 — Growing for gold ... and copper ... and zinc. *New Scientist*, 117: 44–48.
- BYLIŃSKA E. 1992 — Studia nad biogeochemią roślin z obszaru występowania złóż polimetalicznych w Rudawach Janowickich (Sude-ty). *Acta Univ. Wratisl. Pr. Bot.*, 50: 50–71.
- CHURCH S. E. 1993 — Geochemical and lead-isotope data from stream and lake sediments, and cores from the upper Arkansas River drainage: Effects of mining at Leadville Colorado on heavy-metal concentration in the Arkansas River. *U.S. Geol. Surv. Open-File Report*, 93–534: 1–61.
- DUNN C.E., ERDMAN J.A., HALL G. & SMITH S.C. 1992 — Biogeochemical Exploration Simplified. Notes for a short course on methods of biogeochemical and geobotanical prospecting — with emphasis on arid terrains, Phoenix, Arizona, 22–23.
- GAŁUSZKA A. 2001 — Concentrations of selected elements and sulfur stable isotope ratios in a single Scotch pine (*Pinus sylvestris*) tree from near Wymysłów (Holy Cross Mts, Poland). *Prz. Geol.*, 49: 990–991.
- GOUGH L.P. 1993 — Understanding Our Fragile Environment. Lessons from Geochemical Studies. *U.S. Geol. Surv. Circular*, 1105: 1–34.
- HAŁAS S. & SKORZYŃSKI Z. 1981 — Economical method of on-line data processing for an isotope ratio mass spectrometer. *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, 14: 509–512.
- HAŁAS S. & WOŁĄCEWICZ W.P. 1981 — Direct extraction of sulfur dioxide from sulfates for isotopic analysis. *Anal. Chem.*, 53: 686–689.
- JAAKKOLA T., HEINONEN O.J., KEINONEN M., SALMI A. & MIETTINEN J.K. 1983 — Use of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotope ratio in lichens, air filter, incinerator ash and gasoline samples as pollution source indicator. *Int. J. Mass Spectrometry and Ion Physics*, 48: 347–350.
- JACKSON L.L. & GOUGH L.P. 1989 — The Use of Stable Sulfur Isotope Ratios in Air Pollution Studies: An Ecosystem Approach in South Florida. [W:] P.W. Rundell, J.R. Ehrleringer & K.A. Nagy (eds.). *Stable Isotopes in Ecological Research*. Ecological Studies, 68. Springer-Verlag. New York: 471–489.
- KABATA-PENDIAS A. & PENDIAS H. 1992 — Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Inc. Boca Raton. Florida.
- KROUSE H.R. 1977 — Sulphur isotope abundance elucidates uptake of atmospheric sulphur emissions by vegetation. *Nature*, 265: 45–46.
- KROUSE H.R. 1978 — Sulphur isotope abundance in the environments surrounding the Teepee Creek gas processing plant, Peace River region, Canada, Final Report (Alberta Environ. Res. Proposal RS78–13).
- KROUSE H.R. & CASE J.W. 1981 — Sulphur isotope ratios in water, air, soil and vegetation near Teepee Creek Gas Plant, Alberta. *Water, Air and Soil Pollut.*, 15: 11–28.
- LENARTOWICZ L. 1994 — Atlas geochemiczny Kielc, 1 : 50 000. Państw. Inst. Geol. Kielce.
- LIS J. & PASIECZNA A. 1995 — Atlas geochemiczny Polski, 1: 2 500 000. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- MATSCHULLAT J., OTTENSTEIN R. & REIMANN C. 2000 — Geochemical background — can we calculate it? *Environ. Geology*, 39: 990–1000.
- MATUSZKIEWICZ W. 1981 — Przewodnik do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski. PWN. Warszawa.
- MIGASZEWSKI Z.M. 1998 — Geochemistry of soils and vegetation of the Holy Cross Mts. Between 1994 and 1996. *Geol. Quart.*, 42: 99–110.
- MIGASZEWSKI Z.M. 1999 — Determining Organic Compound Ratios in Soils and Vegetation of the Holy Cross Mts, Poland. *Water, Air, and Soil Pollut.*, 111: 123–138.
- MIGASZEWSKI Z.M., GAŁUSZKA A., ŚWIERCZ A. & KUCHARZYK J. 2001a — Badania geochemiczne i biogeochemiczne w ekosystemach leśnych na przykładzie Gór Świętokrzyskich. *Prz. Geol.*, 49: 621–626.
- MIGASZEWSKI Z.M., GAŁUSZKA A., ŚWIERCZ A. & KUCHARZYK J. 2001b — Element concentrations in soils, and plant bioindicators in selected habitats of the Holy Cross Mts, Poland. *Water, Air, and Soil Pollut.*, 129: 369–386.
- MIGASZEWSKI Z.M., GOUGH L.P. & GAŁUSZKA A. 2001c — The role of biogeochemistry in environmental studies. *Prz. Geol.*, 49: 960–965.
- MIGASZEWSKI Z.M., GAŁUSZKA A. & PASŁAWSKI P. 2002 — Polynuclear aromatic hydrocarbons, phenols and trace metals in selected soil profiles and plant bioindicators in the Holy Cross Mountains, south-central Poland. *Environ. Intern.* (w druku).
- MIGASZEWSKI Z.M. & PASŁAWSKI P. 1996 — Trace element and sulfur stable isotope ratios in soils and vegetation of the Holy Cross Mountains. *Geol. Quart.*, 40: 575–594.
- SMITH K.S. & HUYCK H.O.L. 1999 — An Overview of the Abundance, Relative Mobility, Bioavailability, and Human Toxicity of Metals. [W:] G.S. Plumlee & J.J. Logsdon (eds.). *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A. Processes, Techniques, and Health Issues*. Soc. of Econ. Geologists. Rev. in Econ. Geology, 6A: 29–69.
- TAKALA K., OLKKONEN H. & KROUSE H.R. 1991 — Sulphur isotope composition of epiphytic and terricolous lichens and pine bark in Finland. *Environ. Pollut.*, 69: 337–348.