

Hanna JAWORSKA<sup>1</sup>

## MANGAN CAŁKOWITY ORAZ JEGO FORMY MOBILNE W WYBRANYCH GLEBACH PŁOWYCH Z OKOLIC HUTY MIEDZI GŁOGÓW

### TOTAL AND MOBILE FORMS OF MANGANESE IN THE SELECTED LUVISOLS FROM THE SURROUNDINGS OF GŁOGÓW COPPER WORKS

**Abstrakt:** Występowanie manganu w glebach zależy między innymi od jego zawartości w skale macierzystej, jak również od procesu glebotwórczego, decydującego o jego profilowym rozmieszczeniu. O właściwościach i przeobrażeniach związków manganu decydują poza warunkami redox także odczyn oraz zawartość substancji organicznej i węglanu wapnia. Celem przedstawionych badań było określenie całkowitych zawartości manganu oraz jego form mobilnych w profilach gleb płowych z sąsiedztwa Huty Miedzi Głogów. Materiał badawczy stanowiły profile uprawnych gleb płowych, położonych w różnej odległości od Huty Miedzi Głogów. Całkowitą zawartość manganu oznaczono metodą AAS po mineralizacji w mieszaninie kwasów HF i HClO<sub>4</sub>, a zawartość form mobilnych manganu wg zmodyfikowanej metody analizy sekwencyjnej Millera i in. (1986). Badane gleby zaliczono do podtypu gleb płowych typowych o odczynie w zakresie od lekko kwaśnego do zasadowego i zawartości C-organicznej w poziomach Ap w zakresie 6,7÷31,2 g · kg<sup>-1</sup>. Całkowita zawartość manganu wynosiła 102,40÷332,80 mg · kg<sup>-1</sup>. Najzasobniejsze w Mn były poziomy próchniczne, natomiast najniższe jego zawartości stwierdzono w poziomach skały macierzystej we wszystkich badanych profilach. W analizie sekwencyjnej najbardziej znaczący udział w zawartości całkowitej manganu miała frakcja IV (związana z materią organiczną) około 41% oraz VI - związana z krystalicznymi tlenkami żelaza (24%) i III - związana z wolnymi tlenkami manganu (15%). Udział frakcji 1, 2 i 5 był poniżej 5% zawartości całkowitej badanego metalu. Znaczna zawartość frakcji Mn związanych z materią organiczną oraz tlenkami żelaza i manganu wskazuje na jego czasową immobilizację, co związane jest ze zmianami potencjału oksydacyjno-redukcyjnego. Zawartości całkowite nie przekraczają poziomu tła geochemicznego, co pozwala uznać gleby tego regionu za niezanieczyszczone manganem.

**Słowa kluczowe:** gleba, całkowity mangan, analiza sekwencyjna

Metale ciężkie występujące w glebie pochodzą ze źródeł naturalnych i antropogennych. Obecne w skale macierzystej metale ciężkie są na ogół mało ruchliwe i uwalniane są dopiero w wyniku procesów wietrzenia [1]. Do czynników antropogennych, powodujących wzrost zawartości metali ciężkich w środowisku rolniczym, należą emisje pyłowe hut metali nieżelaznych, co jest szczególnie niebezpieczne dla gleb, ze względu na ich adsorpcję w koloidach mineralnych i organicznych. W Polsce głównym producentem miedzi jest Kombinat Górniczo-Hutniczy Miedzi Polska Miedź S.A. W jego skład wchodzi Huta Miedzi Głogów I i II oraz Huta Miedzi Legnica. Zlokalizowane są one w niewielkiej odległości od terenów użytkowanych rolniczo, co zwiększa prawdopodobieństwo skażenia ich emisjami huty. Metalem zaklasyfikowanym do grupy o wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia jest między innymi mangan [2]. O właściwościach i przeobrażeniach związków manganu w glebie decydują, poza warunkami redox, także odczyn oraz zawartość substancji organicznej i węglanu wapnia. Jest on słabo wiązany przez materię organiczną, co decyduje o jego względnej mobilności w glebie.

<sup>1</sup> Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz, tel. 52 374 95 12, email: hanna.jaworska@utp.edu.pl

Celem przedstawionych badań było określenie całkowitych zawartości manganu oraz jego form mobilnych w profilach gleb płowych z sąsiedztwa Huty Miedzi Głogów.

### **Materiał i metody**

Do badań pokrywy glebowej wybrano obszar położony w sąsiedztwie Huty Miedzi Głogów. Wykonano cztery odkrywki glebowe zlokalizowane w różnej odległości od emitora: P1 - 6,8 km (w kierunku południowym), P2 - 6,6 km (w kierunku południowo-wschodnim), P3 - 5,7 km (w kierunku wschodnim) i P4 - 6,5 km (w kierunku południowym). Podczas badań terenowych, na podstawie cech morfologicznych, w wybranych profilach glebowych wyodrębniono poziomy genetyczne, z których pobrano próbki glebowe i wykonano następujące analizy laboratoryjne: uziarnienie metodą Cassagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego, pH metodą potencjometryczną w  $H_2O$  i w roztworze KCl o stężeniu  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , C-organiczny metodą Tiurina, zawartość  $CaCO_3$  metodą objętościową Scheiblera [3]. Całkowite zawartości manganu oznaczono po mineralizacji gleby w mieszaninie kwasów HF i  $HClO_4$  [4]. Ekstrakcję mobilnych form manganu przeprowadzono zgodnie ze zmodyfikowaną [5] analizą sekwencyjną wg Millera i in. [6]. Zanalizowano również materiał certyfikowany Till-3 i SV-M. Pomiar zawartości form całkowitych i mobilnych Cu i Zn przeprowadzono metodą spektrometrii atomowej (AAS) za pomocą spektrometru PU 9100X. Analizę zrealizowano w trzech powtórzeniach.

### **Wyniki i ich omówienie**

Analizowane profile gleb uprawnych zaliczono do kompleksu pszennego dobrego oraz w kategoriach agrotechnicznych [7] należą one do gleb średnich (P1 i P2) oraz ciężkich (P3 i P4). Sklasyfikowano je jako gleby płowe typowe wytworzone z pyłów [8] o typowej dla tych gleb sekwencji poziomów genetycznych (Ap, Eet, Bt, C). Cechą charakterystyczną dla uziarnienia badanych gleb była niska zawartość frakcji szkieletowych ( $5 \div 15\%$ ), co pozwala zaklasyfikować je do utworów słabo szkieletowych [7]. W skałach macierzystych analizowanych gleb występuje uziarnienie pyłów gliniastych (tab. 1), a w poziomach wzbogacenia - pyłów ilastych.

We wszystkich badanych profilach stwierdzono wyraźne wzbogacenie poziomów iluwialnych we frakcję iłu, w której przeważała podfrakcja iłu drobnego ( $\varnothing < 0,0002 \text{ mm}$ ). Poziomy próchniczne i eluwialne badanych profili (oprócz profilu P2) mają uziarnienie odpowiadające pyłom gliniastym lub pyłom ilastym (tab. 1). Uzyskane wyniki uziarnienia z analizy areometrycznej wykazały, że dominującą grupą granulometryczną w analizowanych profilach jest pył ilasty [7]. Zawartość frakcji iłu, obok zawartości C-organicznego i odczynu, jest jednym z czynników znacząco wpływających na dostępność metali ciężkich [9]. Badane gleby odznaczały się typową dla gleb tego regionu zawartością węgla organicznego, która w poziomach próchnicznych była w zakresie  $7,0 \div 18,1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  (tab. 1). Odczyn badanych gleb był obojętny i bliski alkalicznego ( $pH_{H_2O} 7,33 \div 8,55$  oraz  $pH_{KCl} 5,81 \div 7,75$ ). Wyraźnie niższe wartości pH stwierdzono w poziomach iluwialnych (tab. 1). Na alkaliczny odczyn badanych gleb mogło mieć wpływ intensywne wapnowanie gleb uprawnych wokół huty, co miało ograniczyć pobranie metali ciężkich z kompleksu sorpcyjnego gleb [9]. Zwraca uwagę obecność w większości próbek węglanu wapnia ( $0,43 \div 11,6\%$ ), co jednak nie zawsze determinuje wysoką wartość pH (tab. 1).

Właściwości fizykochemiczne badanych gleb

Tabela 1

Table 1

## Physico-chemical properties of the soils

Profil Poziom genetyczny	Miąższość [cm]	Procentowa zawartość frakcji [mm]				pH		CaCO <sub>3</sub> [%]	C-org. [g·kg <sup>-1</sup> ]	
		>2	2÷0,05	0,005÷0,002	<0,002	H <sub>2</sub> O	KCl			
<b>P1</b>	Ap	0÷20	10,3	35	55	10	7,33	6,07	<1	18,1
	Eet	20÷45	3,2	25	63	12	7,54	5,91	<1	3,2
	Bt	45÷90	4,3	23	60	17	7,95	5,81	<1	n.o.
	C	90÷100	1,2	85	9	6	8,16	6,62	<1	n.o.
	C1	>100	9,7	34	57	9	8,14	6,58	<1	n.o.
<b>P2</b>	Ap	0÷30	13,0	66	25	9	7,53	6,89	<1	7,2
	Eet	30÷60	10,0	48	45	7	8,20	7,50	<1	3,9
	Bt	60÷100	7,7	28	55	17	7,82	6,46	11,6	n.o.
	C	>100	5,7	23	66	11	8,48	7,65	<1	n.o.
<b>P3</b>	Ap	0÷25	112,6	35	51	14	8,19	7,49	1,93	7,0
	Eet	25÷48	12,9	26	67	7	8,55	7,72	<1	1,2
	Bt	48÷90	5,9	25	58	17	8,13	7,30	6,72	n.o.
	C	>90	7,1	27	63	10	8,38	7,75	8,58	n.o.
<b>P4</b>	Ap	0÷20	11,5	20	65	15	7,55	7,22	<1	18,4
	Eet	20÷45	9,1	29	59	12	7,53	7,05	<1	4,9
	Bt	45÷95	6,2	28	56	16	7,67	6,98	3,46	n.o.
	C	>95	8,0	27	61	12	8,01	7,30	5,82	n.o.

Całkowite zawartości manganu w badanych profilach przyjmowały wartości w zakresie 59,2÷332,8 mg · kg<sup>-1</sup> (tab. 2). Występowanie manganu w glebach zależy od czynników antropogennych, a także od jego zawartości w skale macierzystej, jak również od procesu glebotwórczego decydującego o jego profilowym rozmieszczeniu [10, 11]. Zawartość Mn zazwyczaj jest wyższa w glebach zasobnych we frakcję ilastą [12]. Zasobność gleby we frakcję iłu koloidalnego oraz zawartość próchnicy wpływają na dostępność metali ciężkich dla roślin [9]. We wszystkich badanych glebach wyraźnie wyższe całkowite zawartości Mn były w poziomach próchnicznych, najniższe stwierdzono w poziomach skały macierzystej (tab. 2). Wysokiej zawartości C-organicznego towarzyszyła najwyższa całkowita zawartość Mn (profil P1). Zanieczyszczenie gleb manganem wiąże się z jego formą, a nie z ilością. Znajomość całkowitych zawartości metali ciężkich w glebach nie daje obrazu rzeczywistej ich dostępności dla roślin oraz możliwości wejścia do obiegu biologicznego [13], co jednak pozwala oszacować analiza sekwencyjna [14]. W zastosowanej analizie sekwencyjnej [5, 6] wyodrębniono siedem frakcji manganu (tab. 2). Zawartość form rozpuszczalnych w wodzie manganu (frakcja I) była poniżej progu wykrywalności, co może być związane z wysokim pH badanych gleb. Frakcja wymienna (FII) stanowiła zaledwie 0,1÷4% zawartości całkowitej Mn, a jej zawartość w profilach była w zakresie 0,8÷14,0 mg · kg<sup>-1</sup>. Niska zawartość form najbardziej mobilnych (FI i FII) wskazuje na niską bioprzyswajalność i toksyczność Mn w badanych glebach. Frakcja okludowana (współstrącona) na tlenkach Mn (FIII)

w największej zawartości występowała w poziomach próchnicznych (tab. 3). Podobnie, poziomy próchniczne odznaczały się również największą zawartością frakcji VI i VII, tj. form związanych z krystalicznymi tlenkami żelaza oraz form rezydualnych. Dominującą w badanych profilach była frakcja związana z substancją organiczną (FIV), a jej zawartości były w zakresie 30,0÷130,0 mg · kg<sup>-1</sup>. Mangan związany z substancją organiczną może być czasowo unieruchamiany. W glebach zanieczyszczonych stwierdza się znaczący udział frakcji związanych z substancją organiczną [15]. Znaczna zawartość form Mn najmniej ruchliwych (FVI i FVII) wskazuje na wyraźną tendencję do okludowania Mn z tlenkami żelaza minerałów glebowych [16]. Określenie mobilności manganu pozwoliło na ocenę możliwości jego przejścia do obiegu biogeochemicznego [17].

Tabela 2

Całkowita zawartość ołowiu oraz frakcji mobilnych

Table 2

The total content of lead and metal fractions in soils

Profil Poziom genetyczny	Całkowita zawartość Pb [mg·kg <sup>-1</sup> ]	FI	FII	FIII	FIV	FV	FVI	FVII*
		[mg·kg <sup>-1</sup> ]						
<b>P1</b>								
Ap	44,64	p.d	14,0	26,8	130,0	17,6	100,4	44,0
Eet	31,36	p.d	4,0	9,2	57,6	18,4	98,0	26,8
Bt	30,16	p.d	2,4	5,2	30,0	14,0	73,2	27,2
C	27,16	p.d	1,6	3,6	52,0	9,2	34,0	15,6
C1	27,36	p.d	1,6	1,6	36,0	0,8	7,2	12,0
<b>P2</b>								
Ap	31,44	p.d.	2,4	26,8	90,0	8,4	60,0	30,0
Eet	23,84	p.d	2,0	14,4	104,4	10,8	50,0	22,0
Bt	24,48	p.d	2,4	9,2	34,0	7,6	25,2	24,0
C	21,96	p.d	0,8	76,6	69,2	2,8	20,0	15,6
<b>P3</b>								
Ap	34,68	p.d.	3,2	60,8	144,0	9,6	45,2	32,0
Eet	17,56	p.d.	0,8	23,2	109,2	8,4	16,8	17,2
Bt	22,44	p.d	1,6	68,8	74,0	2,0	25,2	27,6
C	17,40	0,24	1,2	76,0	49,2	0,8	16,8	20,4
<b>P4</b>								
Ap	45,36	p.d	4,4	35,2	84,0	9,2	51,2	24,0
Eet	34,80	p.d	4,0	26,0	76,0	8,4	46,0	20,0
Bt	32,44	p.d	2,8	9,6	82,0	16,0	56,8	18,8
C	28,72	p.d	1,2	6,0	48,0	12,4	42,0	20,8

FI - formy wymienne i rozpuszczalne w wodzie, FII - formy rozpuszczalne w kwasach, FIII - formy zaokludowane na tlenkach manganu, FIV - formy związane z materią organiczną, FV - formy związane z amorficznymi tlenkami żelaza, FVI - formy związane z krystalicznymi tlenkami żelaza, FVII - formy rezydualne, p.d. - poniżej granicy detekcji

## Wnioski

1. W badanych profilach glebowych z sąsiedztwa Huty Miedzi Głogów całkowite zawartości manganu były w zakresie 59,2÷332,8 mg · kg<sup>-1</sup>. Wyraźne wzbogacenie w ten pierwiastek stwierdzono w poziomach próchnicznych, są to jednak zawartości nieprzekraczające poziomu tła geochemicznego.

2. W analizie sekwencyjnej najbardziej znaczący udział w całkowitej zawartości manganu miała frakcja IV, która stanowiła 20÷62% zawartości całkowitej oraz frakcja VI - 10÷48% zawartości całkowitej.
3. Niski udział w badanych glebach najbardziej mobilnych frakcji (FI i FII) świadczy może o małej ruchliwości Mn i wskazuje na jego niską bioprzyswajalność i toksyczność.

### Literatura

- [1] Karczewska A. Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi - formy i rozpuszczalność. ZN AR Wrocław. 2002;CLXXXIV:432.
- [2] Gworek B, Barański A, Czarnowski K, Sienkiewicz J, Porębska G. Procedury oceny ryzyka w zarządzaniu gruntami zanieczyszczonymi metalami ciężkimi. Warszawa: IOŚ; 2000:87-88.
- [3] Dobrzyński B, Uziak S. Rozpoznawanie i analiza gleb. Warszawa: PWN; 1972.
- [4] Crock IG, Severson RC. Four Reference Soil and Rock Samples for Measuring Element Availability from the Western Energy Regions. Geolog Survey Circular. 1980;841:1-16.
- [5] Dąbkowska-Naskręt H. Oznaczanie zawartości ołowiu w glebach metodą ekstrakcji sekwencyjnej wg Millera. Ołów w środowisku - problemy ekologiczne i metodyczne. Zesz Nauk - PAN - Człowiek i Środowisko. 1998;21:85-91.
- [6] Miller WP, Martens DC, Zelazny LW. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. Soil Sci Soc J Amer. 1986;50:598-601.
- [7] PTG: Klasyfikacja uziarnienia i utworów mineralnych. PTG (2008): Roczn Glebozn. 2009;60(2):5-16.
- [8] Systematyka Gleb Polski: Roczn. Glebozn. 1989;40(3/4);33-34.
- [9] Rosada J. Ekologiczne aspekty wykorzystania obszarów objętych oddziaływaniem emisji Hut Miedzi od upraw rolniczych. Progr In Plant Protect. 2007;47(1):119-127.
- [10] Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.
- [11] Perlak Z. Różnicowanie się zawartości metali ciężkich w profilach gleb łąkowych Doliny Odry w rejonie Bytomia Odrzańskiego. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2000;471:1099-1107.
- [12] Mokma DL, Knezek BD, Robertson LS. Extractable micronutrients level in the profiles of soil used for corn production. Michigan State Univ. Agric Exp Stn Res Rep. 1979;384.
- [13] Szumska(Wilk) M, Gworek B. Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych. Ochr Środow Zasob Natur. 2009;41:42-63.
- [14] Dziadek K, Waclawek W. Metale w środowisku. Cz. I. Metale ciężkie (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) w środowisku glebowym. Chem Dydakt Ekol Metrol. 2005;10(1-2):33-44.
- [15] Świetlik R, Trojanowska M. Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych. Monitor Środow Przyr Kielce. 2008;9:29-36.
- [16] Rosada J. Stan środowiska rolniczego w rejonie oddziaływania emisji Huty Miedzi „Głogów”. Poznań: Wyd Inst Ochrony Roślin PIB; 2008;19:2-37.
- [17] Gworek B. Pierwiastki śladowe (Mn, Zn, Cr, Cu, Ni, Co, Pb, Cd) w glebach uprawnych wytworzonych z glin zwalowych i utworów pyłowych północno-wschodniego regionu Polski. Roczn Glebozn. 1985;XXXVI(2): 43-59.

## TOTAL AND MOBILE FORMS OF MANGANESE IN THE SELECTED LUVISOLS FROM THE SURROUNDINGS OF GŁOGÓW COPPER WORKS

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

**Abstract:** The occurrence of manganese in soils depends on, *inter alia*, its content in the bedrock as well as soil formation process which decides of its profile location. Moreover clay soils are richer in this metal than sandy soils. Redox conditions as well as pH and the content of organic substance and calcium carbonate decides about the properties and transformations of manganese compounds. The aim of this research was to determine the total content of manganese and its mobile forms in Luvisols profiles from the surroundings of Glogow Copper Works. The research material were arable soils profiles located in different proximity from Glogow Copper Works. The total content of manganese was marked using AAS method after the mineralization in the mixture of HF and HClO<sub>4</sub> acids, and the content of mobile forms of manganese according to sequential analysis with the modification of Based on the assessment of morphology and physico-chemical properties of the investigated soils, they were classified to subtype typical Luvisols with pH in range of slightly acidic to alkaline and the content of C-organic in Ap horizons in range of 6.7÷31.2 g · kg<sup>-1</sup>. The total content of manganese was in range of 102.40÷332.80 mg · kg<sup>-1</sup>. The richest in Mn were the humus horizons, and the least rich was observed in bedrock horizons in all of the investigated profiles. In sequential analysis the most significant share in the total content of manganese had fraction IV (related to organic matter) approx. 41% and VI - related to crystal iron oxides (24%) and III - related to free manganese oxides (15%). The share of fractions I, II and V was below 5% of total content of the investigated metal. Considerable content of Mn fraction related organic matter and iron and manganese oxides indicates on its temporary immobilization, which is related to changes of oxidation-reduction potential. The total contents are not above the level of geochemical background, which allows to consider soils of this region as unpolluted.

**Keywords:** soil, total manganese, sequential analysis