

Agata BARTKOWIAK<sup>1</sup>

## OCENA ZAWARTOŚCI NIKLU W ALUWIALNYCH GLEBACH UPRAWNYCH WYTWORZONYCH NA GYTIACH RÓWNINY BIOGENNEJ

### ASSESSMENT OF NICKEL CONTENT IN AGRICULTURAL ALLUVIAL SOILS FORMED FROM THE GYTIA OF BIOGENIC PLAIN

**Abstrakt:** Położone w dolinach rzecznych aluwia stanowią zróżnicowaną pokrywę glebową, na którą składają się zarówno gleby mineralne, mineralno-organiczne, jak i organiczne o bardzo zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Przedmiotem badań było określenie zawartości niklu w glebach aluwialnych wytworzonych na gytiach równiny biogenicznej Basenu Unisławskiego. Próbki glebowe pobrano z 7 profili glebowych, w których oznaczono wybrane właściwości fizykochemiczne metodami powszechnie stosowanymi w laboratoriach gleboznawczych. W analizowanych próbkach dokonano pomiaru całkowitej zawartości niklu po mineralizacji w mieszaninie kwasów HF + HClO<sub>4</sub> metodą Crocka i Seversona oraz jego form łatwo przyswajalnych, ekstrahowanych DTPA, wg Lindsaya i Norvella. Zawartość całkowitą oraz formy mobilne oznaczono przy zastosowaniu metody atomowej spektroskopii absorpcyjnej na spektrometrze PU 9100X (Philips). Całkowita zawartość niklu mieściła się w zakresie od 0,6 do 18,04 mg · kg<sup>-1</sup>. Najwyższe zawartości tego pierwiastka odnotowano w poziomach powierzchniowych i podpowierzchniowych oraz w poziomach wzbogaconych w materię organiczną. W badanych próbkach glebowych stwierdzone całkowite zawartości niklu były zbliżone do zawartości tła geochemicznego. Natomiast zawartości form mobilnych była niższa od wartości uznanych za toksyczne. W badanych glebach zawartości form ekstrahowanych DTPA kształtowały się w zakresie 0,14÷2,09 mg · kg<sup>-1</sup>.

**Słowa kluczowe:** nikiel w glebie, gleby aluwialne, formy całkowite i ekstrahowane DTPA

Gleby wytworzone z utworów aluwialnych z racji dużej żyzności stanowią poważne ogniwo w gospodarce rolnej kraju. Tworzenie się i ewolucja typologiczna aluwii zależy od wzajemnie powiązanych czynników glebotwórczych, spośród których za najważniejsze można uznać: ukształtowanie powierzchni doliny rzecznej, warunki hydrologiczne, skład granulometryczny osadów oraz szatę roślinną i klimat [1]. Położone w dolinach rzecznych aluwia stanowią zróżnicowaną pokrywę glebową, na którą składają się zarówno gleby mineralne, mineralno-organiczne, jak i organiczne o bardzo zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Równiny biogenne są specyficznym obszarem dolin rzecznych, których pokrywę stanowią torfy (osady organiczne), jak również gytie, kreda jeziorna czy martwica wapienna (osady mineralno-organiczne). Przykładem równiny biogenicznej jest wybrany do badań fragment obszaru Basenu Unisławskiego, gdzie osady sedymentacji jeziornej, w postaci różnego rodzaju gytii i torfu, przykryte są płytkimi mineralnymi osadami rzecznyymi.

Celem podjętych badań była ocena zawartości całkowitej oraz form przyswajalnych niklu w glebach aluwialnych wytworzonych na gytiach równiny biogenicznej Basenu Unisławskiego.

<sup>1</sup> Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Techniczno-Przyrodniczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz, tel. 52 374 95 26, email: bartkowiak@utp.edu.pl

## Materiał i metody

Materiał badań obejmuje 7 profili glebowych, zlokalizowanych na obszarze Basenu Unisławskiego. Materiał glebowy stanowiły utwory węglanowe, powstałe w zastoiskach jeziorzysk rzecznych, przykryte torfami lub aluwiami, co wpłynęło na ich skład oraz właściwości fizykochemiczne. Z wydzielonych morfologicznie warstw pobrano próbki do badań laboratoryjnych, w których oznaczono wybrane właściwości fizykochemiczne metodami powszechnie stosowanymi w laboratoriach gleboznawczych. W analizowanych próbkach dokonano pomiaru całkowitej zawartości niklu po mineralizacji w mieszaninie kwasów HF + HClO<sub>4</sub> metodą Crocka i Seversona [2] oraz jego form łatwo przyswajalnych, ekstrahowanych DTPA (1 M kwasem dietylenotriaminopentaoctowym), wg Lindsaya i Norvella [3]. Zawartość całkowitą oraz formy mobilne oznaczono z zastosowaniem metody atomowej spektroskopii absorpcyjnej na spektrometrze PU 9100X (Philips). Dla sprawdzenia poprawności wyników przeprowadzono analizę materiału certyfikowanego SV-M, jak również wykonano tzw. próby zerowe, które poddano identycznej procedurze analitycznej jak próbki glebowe. Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach, w pracy przedstawiono średnie arytmetyczne wyników.

## Wyniki i dyskusja

Badane gleby cechowały się wyraźną odmiennością od większości gleb Polski. Poza węglanem wapnia głównym ich składnikiem była materia organiczna. We wcześniejszych badaniach [4] stwierdzono nieciągłość litologiczną omawianych gleb. Wahania zawartości węglanów, substancji organicznej i niewęglanowej substancji mineralnej wskazują na występowanie wielu cykli sedymentacyjnych w ich kształtowaniu.

Wybrane właściwości fizykochemiczne badanych gleb

Tabela 1

Selected physicochemical properties of studied soils

Table 1

Poziomy Horizons	Wybrane właściwości gleb Selected properties of soils									
	pH H <sub>2</sub> O		pH 1M KCl		C <sub>org</sub> [g · kg <sup>-1</sup> ]		CaCO <sub>3</sub> [%]		Frakcja < 0,002 mm [%]	
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
A <sub>pca</sub>	7,23	7,84	7,03	7,41	50,2	80,3	15,9	26,5	35,6	66,5
A <sub>aca</sub>	7,26	7,68	6,98	7,30	5,1	78,0	5,3	69,3	11,3	64,5
G <sub>ca</sub>	7,61	7,87	7,09	7,26	4,9	65,8	0,6	4,5	6,7	32,9
IIC <sub>gyd</sub>	7,3	7,67	7,09	7,40	65,0	342,8	21,0	48,7	n.o.	n.o.
IIC <sub>gydca</sub>	7,51	7,64	6,88	7,14	112,9	195,2	36,7	56,5	n.o.	n.o.
IIC <sub>gyi</sub>	7,68	7,86	7,14	7,41	1,4	7,9	8,5	12,1	35,5	42,0
IIC <sub>gyica</sub>	7,23	7,76	7,12	7,35	2,2	90,6	20,5	46,8	16,2	81,5
IIC <sub>gyca</sub>	7,42	7,86	7,24	7,48	2,3	59,8	9,8	76,1	12,2	78,4
O <sub>tnica</sub>	7,03	6,99	7,14	7,25	58,3	355,0	6,8	46,8	n.o.	n.o.

n.o.- nie oznaczono; not determined

Cechą charakterystyczną omawianych profili glebowych była duża zawartość węglanu wapnia, sięgająca do 76,8%, oraz materii organicznej do 355,0 g·kg<sup>-1</sup> (tab. 1).

Występowanie znacznych ilości  $\text{CaCO}_3$  stwierdzono już w poziomach ornopróchnicznych (A<sub>pca</sub>). Analiza zawartości węglanów w poszczególnych typach gytii wykazała duże ich zróżnicowanie. Spośród gytii najmniejszą ilością węglanów charakteryzowała się gytia ilasta, najwyższą zaś gytia wapienna. Węglan wapnia stwierdzono również w poziomach torfu niskiego i w poziomach glejowych, w których zawartość węglanu wapnia nie przekroczyła 4,5%, przy minimalnej zawartości 0,6%. W badanych glebach zawartość węgla organicznego kształtowała się od 1,4  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  w poziomie gytii ilastej do 355,0  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  w poziomie torfu niskiego. Zróżnicowanie zawartości węgla organicznego wiązało się z lokalizacją miejsca pobrania próbki w profilu, co jest cechą charakterystyczną dla wielowarstwowych gleb aluwialnych. W badanych glebach duże ilości  $\text{CaCO}_3$  decydowały o obojętnym bądź słabo alkalicznym odczynie utworów w całym profilu. Zarówno kwasowość czynna, jak i wymienna nie wykazywały znacznego zróżnicowania pomiędzy profilami. Kwasowość czynna wahała się w zakresie od 7,03 do 7,87 jednostek pH, natomiast kwasowość wymienna od 6,88 do 7,41 (tab. 1). Wszystkie poziomy genetyczne analizowanych profili wykazywały duże teksturalne zróżnicowanie, przy czym analiza uziarnienia uwypukliła ilasty charakter badanych osadów.

Całkowita zawartość niklu mieściła się w zakresie od 0,6 do 18,04  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (tab. 2). Najwyższe jego zawartości stwierdzono w poziomach próchnicznych (A<sub>p</sub> i A<sub>a</sub>) oraz w poziomach wzbogaconych w materię organiczną (gytia detrytusowa, torf niski). Kabata-Pendias i Pendias [5] oraz Ruszkowska i Wojcieszka-Wyskupajtyś [6] potwierdzają szczególne zdolności wiązania niklu przez substancję organiczną. O występowaniu niklu w glebach decyduje w głównej mierze jego zawartość w skałach macierzystych gleb oraz ich zasobność w żelazo i minerały ilaste [7]. Występowanie niklu w glebach jest związane z zasadowymi skałami magmowymi oraz z ilastymi skałami osadowymi. Nikiel najczęściej towarzyszy skałotwórczym krzemianom magnezowo-żelazowym [8]. W analizowanych glebach całkowita zawartość Ni była zbliżona do zawartości tła geochemicznego [5] i nie przekroczyła dopuszczalnych stężeń dla gleb niezanieczyszczonych [9].

Zawartości całkowite i formy niklu ekstrahowane DTPA

Tabela 2

Total contents and extractable forms DTPA

Table 2

Poziomy Horizons	Zawartość całkowita Total content		Ekstrahowane Extractable (DTPA)	
	[ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]			
	min	max	min	max
A <sub>pca</sub>	10,14	18,04	0,56	1,72
A <sub>aca</sub>	3,38	13,31	0,46	1,59
G <sub>ca</sub>	5,00	7,80	0,37	0,46
IIC <sub>gyd</sub>	5,03	9,26	0,69	1,96
IIC <sub>gydca</sub>	6,09	10,84	1,26	2,07
IIC <sub>gyi</sub>	1,61	4,98	0,40	0,40
IIC <sub>gyica</sub>	0,66	8,85	0,07	1,77
IIC <sub>gyca</sub>	2,66	10,14	0,35	2,86
O <sub>tnica</sub>	1,23	13,91	0,18	2,09

Określenie zawartości form fitoprzyswajalnych Ni w glebach ma znaczenie ze względu na jego przyswajalność przez rośliny determinowaną przez stężenie form mobilnych w glebie. Nikiel jest pobierany na ogół w stopniu proporcjonalnym do jego stężenia w glebie [10], a jego toksyczne działanie na rośliny widoczne jest w zaburzeniach fotosyntezy, transpiracji i procesu wiązania azotu. W badanych glebach zawartości form ekstrahowanych DTPA kształtowały się w zakresie  $0,14 \div 2,86 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (tab. 2). Najwyższe zawartości przyswajalnego niklu stwierdzono, podobnie jak w przypadku form całkowitych, w poziomach wzbogaconych w materię organiczną. Może to świadczyć o większej koncentracji Ni w materii organicznej, co potwierdza wyniki Kabaty-Pendias i Pendiasa [5], mówiące o dużej akumulacji niklu w biolitach, a także o występowaniu w glebach w formie związanej z materią organiczną w znacznym stopniu w postaci mobilnych chelatów. Przy niskim pH siła wiązania niklu przez glebową materię organiczną jest mała, w obojętnym zaś wiązanie jest bardzo silne i ma to znaczenie w odniesieniu do bioprzyswajalności tego metalu [11, 12]. Gębski [13] informuje, że mobilność metali ciężkich wzrasta najprawdopodobniej wskutek powstawania ruchliwych metaloorganicznych kompleksów metali ciężkich z materią organiczną. Takie połączenia są łatwo przyswajalne przez rośliny. Weng i in. [14] uważają, że czynnikiem decydującym o mobilności niklu w glebie jest jej odczyn. Zwiększona kwasowość gleby sprzyja rozpuszczaniu kompleksowych połączeń niklu w roztworze glebowym oraz powoduje zwiększenie biodostępności tego pierwiastka [15]. Stosowanie wapnowania gleb jest więc czynnikiem ograniczającym fitoprzyswajalność niklu. W badanych próbkach glebowych odnotowano niskie zawartości form mobilnych niklu, które uznaje się jako wartości nietoksyczne. Na fakt ten wpływa obojętny bądź zasadowy odczyn analizowanych gleb (tab. 2).

### Wnioski

1. Na podstawie całkowitej zawartości badanego pierwiastka analizowane gleby zaliczono do gleb o naturalnej zawartości niklu i mogą być przeznaczone pod uprawy ogrodnicze i rolnicze.
2. Niskie stężenia Ni całkowitego sugerują, że są to zawartości naturalne (tło geochemiczne) i brak jest wyraźnego wpływu działalności antropogennej na analizowane gleby.
3. Zawartości form niklu ekstrahowane DTPA były w zakresie od  $0,14$  do  $2,86 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  i są to zawartości poniżej wartości uznanych za toksyczne.

### Literatura

- [1] Laskowski S, Szozda B. Niektóre właściwości chemiczne mad odrzańskich rejonu Przychowej. *Roczn Glebozn.* 1985;35(3):27-40.
- [2] Crock JG, Severson R. Four reference soil and rock samples for measuring element availability in the western energy regions. *Geochem Survey Circular.* 1980;841:1-16.
- [3] Lindsay WL, Norvell WA. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, copper. *Soil Sci Soc Amer J.* 1978;43:421-428.
- [4] Bartkowiak A. Charakterystyka uprawnych gleb aluwialnych wytworzonych na martwicy wapiennej w Basenie Unisławskim. Rozprawa doktorska. Bydgoszcz: UTP WR; 2008:1-96.
- [5] Kabata-Pendias A, Pendias H. *Biogeochemia pierwiastków śladowych.* Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.

- [6] Ruszkowska M, Wojcieszka-Wyskupajtyś U. Mikroelementy - fizjologiczne i ekologiczne aspekty ich niedoborów i nadmiarów. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 1996;434:1-11.
- [7] Czarnowska K. Wpływ skały macierzystej na zawartość metali ciężkich w glebach. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 1984;242:21-30.
- [8] Smolińska B, Król K. Wymywalność niklu z prób glebowych aglomeracji łódzkiej. *Ochr Środow i Zasob Natur.* 2011;49:228-239.
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz jakości ziemi. *DzU* 2002, Nr 165, poz. 1359.
- [10] Panwar BS, Ahmed KS, Mittal SB. Phytoremediation of nickel-contaminated soils by Brassica Species. *Environ Develop and Sustainability.* 2002;4(1):1-6.
- [11] Badora A. Wpływ pH na mobilność pierwiastków w glebach. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 2002;482:21-36.
- [12] Domańska J. Zawartość i pobieranie niklu przez rośliny przy zróżnicowanym pH gleb naturalnych oraz zanieczyszczonych kadmem i ołowiem. *Ochr Środow i Zasob Natur.* 2009;40:236-245.
- [13] Gębski M. Czynniki glebowe oraz nawozowe wpływające na przyswajanie metali ciężkich w roślinach. *Post Nauk Roln.* 1998;5:3-16.
- [14] Weng L, Wolthoorn A, Lexmond TM, Temminghoff EJM, van Riemsdijk WH. Understanding the effects of soil characteristics on phytotoxicity and bioavailability of nickel using speciation models. *Environ Sci and Technol.* 2004;38:156-162.
- [15] Szatanik-Kloc A. Wpływ pH i stężenia wybranych metali ciężkich na ich zawartość w roślinach. *Acta Agrophys.* 2004;4(1):177-183.

### ASSESSMENT OF NICKEL CONTENT IN AGRICULTURAL ALLUVIAL SOILS FORMED FROM THE GYTTIA OF BIOGENIC PLAIN

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

**Abstract:** Alluvial soils located in river valleys are a diverse cover, which consists the mineral as well as mineral-organic and organic soils, with different physicochemical properties. The subject of this study was to determine the nickel content in alluvial soils formed from gyttia of biogenic plain of Unislawski Basin. Soil samples were collected from seven soil profiles, the selected physicochemical properties of the methods commonly used in soil science laboratories were determined. In the analyzed samples the total nickel content was determined after mineralization in a mixture of acids HF + HClO<sub>4</sub> and its forms of easily available, DTPA extracted, according to Lindsay and Norvell. The content of total and mobile forms was determined using the atomic absorption spectrophotometry method on PU 9100X spectrometer (Philips). The total content of nickel ranged from 0.6 to 18.04 mg · kg<sup>-1</sup>. The highest content of this element was observed in surface and subsurface horizons and the enrichment horizons of organic matter. In the studied soil samples determined total nickel content was similar to the geochemical background level. While the content of mobile forms of this element was lower than the values considered as toxic. In analyzed soils the content of DTPA extractable forms ranged from 0.14 to 2.09 mg · kg<sup>-1</sup>.

**Keywords:** nickel, alluvial soil, total contents and DTPA extractable forms