

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

# Określenie zróżnicowania gleby pod względem zawartości metali: Ca, Mg, Zn, K oraz fosforanów na terenie Doliny Kluczwody

*Determining of soil diversity in terms of metals (Ca, Mg, Zn, K) and phosphate content in the Kluczwoda valley*

Ewelina Budziwół, Monika Fornal, Adriana Pączek

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

---

**ABSTRAKT:** Dolina Kluczwody znajduje się na terenie Jury Krakowsko-Częstochowskiej, której charakterystyczną cechą są skały wapienne. Dodatkowo w Dolinie znajdują się jaskinie krasowe i rzadko spotykane lasy grądowe. Badania przeprowadzone na tym obszarze miały na celu porównanie zawartości fosforanów, mikro oraz makroelementów obecnych w glebie w różnych punktach pomiarowych. Dzięki temu możliwa była ocena wpływu działalności człowieka, a także czynników naturalnych na skład analizowanej gleby z tego terenu.

**ABSTRACT:** The Kluczwoda Valley is located in the Jura, which geological base is formed on limestone rocks. Additionally, in the Valley there are karst caves and rare woods hail. The laboratory test in this area were designed to compare the content of phosphate, micro and macro elements present in the soil at various sampling points. This allows for the checking of human activities and natural factors on the composition of the analysed soil from the studied area.

---

**Słowa kluczowe:** Dolina Kluczwody, skały wapienne, gleba, fosforany, magnez, potas, wapń, cynk

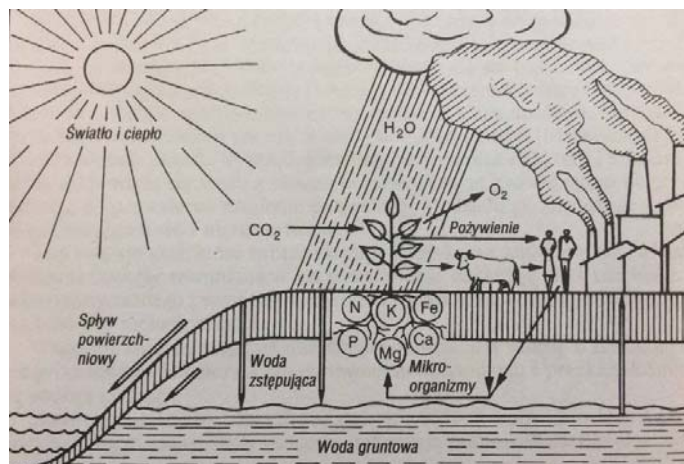
## 1. Wstęp

### 1.1. Charakterystyka badanego obszaru

Dolina Kluczwody leży na Wyżynie Olkuskiej między wsią Wierzchowię a Bolechowicami. Etymologia nazwy pochodzi od przepływającego przez nią potoku Kluczwoda, posiadającego kręte koryto. Jego źródło znajduje się w miejscowości Wierzchowię, natomiast bieg swój kończy uchodząc do Rudawy. Dolina rozciąga się przez 7 km i wchodzi w skład Parku Krajobrazowego „Dolinki Krakowskie”. W krajobrazie Doliny przeważają skały wapienne pochodzące z okresu jury. Ich charakterystyczne białe zabarwienie wynika z obecności tworzących je wapieni i margli. Na obszarze tym znajduje się rezerwat leśny o powierzchni około 35 ha, gdzie znajdują się trzy jaskinie: Mamutowa, Dzika i Wierzchowska Górna [1], [2].

### 1.2. Charakterystyka gleby i jej funkcja w ekosferze

Gleba jest warstwą litosfery, która jest biologicznie czynna i spełnia szereg funkcji. Stanowi miejsce wzrostu i rozwoju roślin, zwierząt oraz przeksztalca składniki mineralne i organiczne. Powstaje w wyniku działania czynników biotycznych i abiotycznych, do których zaliczyć można: skałę macierzystą, klimat, wodę, organizmy żywe, rzeźbę terenu, działalność człowieka oraz czas działania wszystkich czynników. Gleba jest zasobem kuli ziemskiej, bez którego bytowanie człowieka byłoby niemożliwe. Z tego powodu już w roku 1972 została wprowadzona Europejska Karta Gleby nawołująca do ochrony gleby oraz rozsądnego jej użytkowania.



Rys.1 Miejsce i funkcje gleby w ekosferze [3].

Do najważniejszych cech gleby należą jej właściwości sorpcyjne. Dzięki temu ma ona zdolność zatrzymywania wielu składników takich jak: woda, molekuły, jony, gazy, pary, drobne cząstki stałe a nawet mikroorganizmy. Działając jako naturalny filtr magazynuje i transformuje także substancje szkodliwe będące wynikiem działalności człowieka.

Pierwiastki będące składnikami gleby można podzielić na mikro i makroelementy. Do makroelementów zaliczyć można: C, H, O, N, F, Ca, K, Mg oraz S natomiast do mikroelementów: Mn, Zn, Cu, B, Cl, Co, I, F, Pb, Fe i Mo. W niniejszej pracy badano Ca, Mg, Zn, K oraz fosforany w glebach Doliny Kluczwody [3], [4].

### 1.3. Charakterystyka badanych pierwiastków i fosforanów

Najczęściej ilość wapnia w glebach waha się pomiędzy 2100 -108 000 kg/ha. Jego źródłem w glebie jest kalcyt, dolomit, apatyt i hornblenda. Przyjmuje postać kationu, soli rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych. W umiarkowanej strefie klimatycznej gleby bardzo często są ubogie w wapń, co jest skutkiem jego wymywania w postaci  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  po wcześniejszej reakcji węglanu wapnia z kwasem węglowym. Wapń obniża kwasowość gleb, reguluje przyswajalność różnych pierwiastków i sprzyja rozwojowi bakterii.

Ilość magnezu jest mniejsza od ilość wapnia w glebach i wynosi 1800- 3600 kg/ha. Magnez pochodzi z minerałów takich jak: oliwin, serpentyn, talk, biotyt, dolomit, augit czy hornblenda. Występuje w glebie w postaci soli różnych kwasów lub w formie związanej w minerałach.

Zawartość cynku w glebach wynosi 25-1000 mg/kg. Występuje w formie trudno rozpuszczalnych soli lub w postaci jonowej.

W polskich glebach wartość potasu jest stosunkowo większa niż opisanych wcześniej pierwiastków i wynosi 300-600 000 kg/ha. Większość potasu występuje w postaci mineralnej, a do źródeł tego pierwiastka można zaliczyć: ortoklaz, miki czy illit. Największe straty potasu związane są z jego wymywaniem.

Ilość fosforu w polskich glebach wynosi 300-600 kg/ha. Formą tego pierwiastka, która jest przyswajalna dla roślin są ortofosforany. Obecność fosforanów w glebach związana jest z procesami wietrzenia minerałów i mineralizacji substancji organicznej. Procesy te nie dostarczają jednak odpowiedniej ilości tego makroelementu, stąd konieczne jest stosowanie nawozów [4], [5].

## 2. Część doświadczalna

Na obszarze Doliny Kluczwody wybrano pięć punktów badawczych, gdzie pobrano próbki gleby. Punkty te zostały wybrane ze względu na obecność czynników antropogenicznych, biotycznych oraz abiotycznych (rysunki 3-7). Próbkę ziemi zostały pobrane za pomocą rury PCV o średnicy 10 cm, poprzez wbicie jej na głębokość 10 cm. Służyło to ujednoczeniu ilości próbki we wszystkich punktach pomiarowych. Gleba następnie została przeniesiona do foliowych worków, w których przetransportowano ją do laboratorium. Na rysunku 2 przedstawiono przyrządy wykorzystane do poboru próbek.



Rys.2 Przyrządy do poboru próbek.

### 2.1. Charakterystyka miejsc poboru próbek



Rys.3 Polana w lesie.

Próbka została pobrana z polany otoczonej grądem, oddalonej od infrastruktury oraz użytków rolnych. Teren był grząski, pokryty dużą ilością opadłych liści. Zabarwienie gleby było ciemnobrunatne, charakteryzowała się ona dużą niejednorodnością; zawierała korzenie i inne elementy pochodzenia roślinnego, jednocześnie pobrana próbka miała zwartą konsystencję.



Rys.4 Grządka rzodkiewki.

Kolejnym miejscem poboru próbki była grządka rzodkiewki. Zostało ono wybrane w celu określenia wpływu działalności człowieka na glebę. W pobliżu grządki znajdowało się zamieszkałe domostwo, na terenie którego mieścił się kompostownik oraz miejsce wysypu popiołów. Glebę charakteryzowała jasno brązowa barwa, jednorodność oraz plastyczna a zarazem zbita konsystencja.



Rys.5 Pod skałą.

Dalej, próbka została pobrana pod skałą w celu sprawdzenia oddziaływania skał na glebę. Teren znajdował się na znacznym wzniesieniu względem pozostałych miejsc poboru, oraz cechowała go znaczna twardość. Miejsce poboru znajdowało się w niewielkiej odległości od domostw położonych poniżej wzniesienia. Gleba była ciemno brązowa (prawie czarna). Charakteryzowała się sypkością, obecnością odłamków skalnych o różnej wielkości oraz dużą ilością korzeni.



Rys.6 Nad strumieniem.

Miejsce poboru próbki znajdowało się nad samym strumieniem, blisko dróżki uczęszczanej przez turystów, natomiast w stosunkowo dużej odległości od domostw i użytkowanej drogi. Wybór miejsca miał na uwadze określenie wpływu rzeki na skład gleby. Podłoże cechował bogaty system korzeniowy, jasnobrązowy odcień gleby oraz sypka konsystencja.



Rys.7 Przy drodze.

Próbka pobrana została z podłoża przy drodze publicznej w okolicy domostw. Teren charakteryzował się znaczną twardością podłoża oraz dużym zanieczyszczeniem. Gleba była brunatna, zbita, o małej zawartości kamieni.

## 2.2. Aparatura i odczynniki

Do wykonania analizy ekstraktu glebowego wykorzystano następującą aparaturę i odczynniki:

- Przygotowanie próbki analitycznej: suszarka laboratoryjna, moździerz agalityowy, waga analityczna
- Sekwencyjna ekstrakcja: 0,1M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , wytrząsarka typu 358S firmy Elpan, wirówka typu MPW-6.1 firmy Mechanika Precyzyjna Warszawa, waga techniczna, pipeta automatyczna, minutnik
- Pomiar metodą ASA: spektrometr typu 3110 firmy Perkin Elmer

- Pomiar spektrofotometryczny: spektrofotometr typu Nova 60 firmy Merck, odczynniki P-1A i P-2A, kuweta kwarcowa.

### 2.3. Przygotowanie próbek

Po przywiezieniu próbek do laboratorium zostały one przeniesione na szalki i opisane (Rys.8). W pierwszym etapie suszone były powietrznie, po czym dosuszano je w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 70°C. Po tygodniu suszenia próbki oczyszczono z liści, korzeni i kamieni. Kolejnym etapem przygotowania próbki było jej roztarcie w moździerzu agalitywym. Następnie próbki zhomogenizowano i przeniesiono do plastikowych pojemniczków (Rys.9).



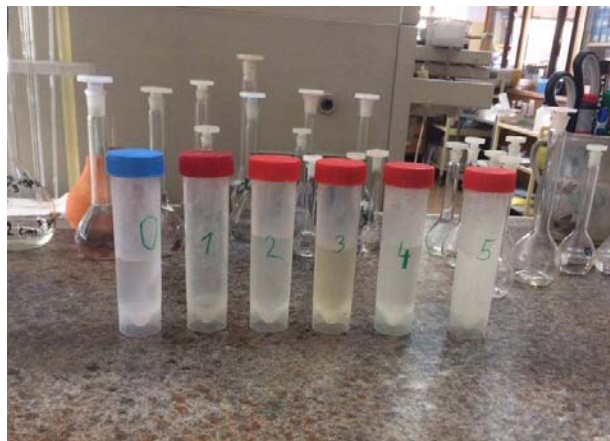
**Rys.8** Próbki gleby przeniesione na szalki (pochodzenie próbek: 1-gleba z polany, 2- gleba z grządki rzodkiewki, 3- gleba spod skały, 4- gleba nad strumieniem, 5- gleba pobrana koło drogi).



**Rys.9** Próbki laboratoryjne (pochodzenie próbek: 1- gleba z polany, 2- gleba z grządki rzodkiewki, 3- gleba spod skały, 4- gleba nad strumieniem, 5- gleba pobrana koło drogi).

### 2.4. Wykonanie oznaczenia

Na wadze analitycznej odważono po 1g wysuszonych gleb, po czym przeniesiono je do kolb. Do każdej z kolb dodano 40 cm<sup>3</sup> kwasu octowego o stężeniu 0,1 M . Próbę kontrolną stanowiła kolba zawierająca jedynie kwas. Następnie kolby umieszczono na wytrząsarce o parametrach: amplituda – 5, szybkość obrotów na minutę – 100, czas – 60 min. Po wytrząsaniu zawartość przeniesiono do probówek. Probówki zostały umieszczone w wirówce o parametrach: 2000 obrotów na minutę i czasie 5 min. Kolejnym etapem było przeniesienie za pomocą pipety ekstraktu znad osadu do plastikowych probówek (Rys.10).



**Rys.10** Przygotowane próbki do analizy( pochodzenie próbek: 0- ślepa próba, 1- ekstrakt gleby z polany, 2- ekstrakt gleby z grządki rzodkiewki, 3- ekstrakt gleby spod skały, 4- ekstrakt z gleby nad strumieniem, 5- ekstrakt z gleby pobranej koło drogi).

#### 2.4.1. Oznaczenie Ca, Mg, K oraz Zn

Jako technikę pomiarową do oznaczenia metali wykorzystano atomową spektroskopię absorpcyjną. Pierwiastki zostały oznaczone techniką płomieniową o typie płomienia acetylen/powietrze. Parametry pomiaru zamieszczono w tabeli 1. Pierwszym etapem było wyznaczenie krzywej kalibracji z zastosowaniem serii roztworów wzorcowych danego pierwiastka. Potas oznaczony był techniką emisyjną, natomiast pozostałe pierwiastki – absorpcyjną. Otrzymane wyniki pomniejszone o wartość stężenia ślepej próby zebrano w tabeli 2.

**Tab.1** Parametry pomiaru metodą ASA.

Pierwiastek	Szczelina monochromatora [nm]	Długość fali [nm]
Ca	0,7	422,7
Mg	0,7	285,2
K	0,7	766,5
Zn	0,7	213,9

#### 2.4.2. Oznaczenie fosforanów

Metodą fotometryczną określono zawartość o-fosforanów w próbkach. W tym celu przeniesiono po 5 ml każdego z ekstraktów do probówek, następnie dodano do nich odczynników (P-1A, P-2A) według procedury. Po rozpuszczeniu odczynników odstawiono próbki na czas 5 min, a następnie umieszczono autoselektor oraz kufkę kwarcową z próbką w kieszeni fotometru. Każdy pomiar powtórzono trzykrotnie. Średnie otrzymanych wyników zebrano w tabeli 2.

**Tab.2** Stężenie oznaczanych pierwiastków oraz fosforanów (pochodzenie próbek: 0- ślepa próba, 1- gleba z polany, 2- gleba z grządki rzodkiewki, 3- gleba spod skały, 4- gleba nad strumieniem, 5- gleba pobrana koło drogi).

Próbka	Stężenie[mg/l]				
	Ca	Mg	K	Zn	Fosforany
0	1,323	0,325	0,251	0,086	0,220
1	102,077	2,531	2,840	0,349	1,240
2	72,547	4,582	5,713	0,267	2,710
3	656,277	11,965	6,870	0,422	2,190
4	489,477	3,486	0,886	0,115	0,280
5	297,077	22,035	4,176	0,826	2,370

## 2.5. Dyskusja wyników i wnioski

Największe stężenie wapnia zaobserwowano w glebie pobranej pod skałą co jest ściśle związane ze składem gleby. Skały wapienne w przeważającej części zbudowane są z kalcytu ( $\text{CaCO}_3$ ) i dolomitu ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Kalcyt łatwo ulega zjawiskom krasowym, co powoduje przedostanie się wapnia do gleby. Stosunkowo duże stężenie magnezu w odniesieniu do innych punktów może wynikać z obecności jonów  $\text{Mg}^{2+}$  w skale. Dodatkowo w skałach wapiennych zawarte są łuszczyki i minerały ilaste, które w swojej budowie zawierają potas, co może tłumaczyć jego największe stężenie w tym miejscu. Miejsce to charakteryzowało się również bardzo dużą ilością fosforanów. Warto zwrócić uwagę, że skały te powstały w wyniku osadzania się szczątków organizmów morskich, jak np. skorupiaki. Organizmy te do produkcji tkanek twardych potrzebują głównie węglanu wapnia i fosforanu wapnia, który zlokalizowany jest m.in. w skrzelach [4], [6].

Relatywnie duże stężenie wapnia zanotowano w glebie pobranej tuż przy strumieniu. Może mieć to związek z położeniem punktu w niewielkiej odległości od skały wapiennej. Jednocześnie w tym miejscu jest najmniejsza zawartość potasu i niewielka magnezu. Tłumaczyć to można zjawiskiem erozji wodnej, która powoduje wymywanie pierwiastków z gleby [3].

Bardzo duże stężenie potasu zaobserwowano na grządce rzodkiewki. Może wynikać to z faktu, że jednym z głównych źródeł potasu przyswajanego w glebie są resztki roślinne, obornik oraz nawozy. Nieopodal miejsca poboru zaobserwowano kompostownik a także istnieje możliwość, że grządki były używane nawozami sztucznymi. Potwierdzić to może największe oznaczone stężenie fosforanów. Skutkiem stosowania nawozów zwłaszcza fosforanowych jest wiązanie cynku. Dodatkowo nawozy sztuczne (zawierające saletrę amonową) mogą obniżać pH gleby co wpływa na wymywanie wapnia i magnezu [3], [4].

Największe stężenie magnezu zanotowano przy drodze, co może być wynikiem czynników antropologicznych. Wg Szczegółowej Specyfikacji Technicznej Generalnej Dyrekcji Dróg Krajowych i Autostrad materiałami stosowanymi do łagodzenia i usuwania skutków śliskość zimowej na drogach są: chlorek magnezu, mieszaniny soli z chlorkami wapnia i magnezu czy też techniczny chlorek wapnia. Skutkować to też może znaczną zawartością wapnia w tym obszarze [7].

Również przy drodze zaobserwowano największe stężenie cynku. Zwiększone zawartości metali ciężkich w pobliżu dróg nie są jedynie wynikiem spalin emitowanych przez pojazdy. Okazuje się, że nie bez znaczenie jest zużywanie się opon samochodowych czy wycieki olejów napędowych. Do produkcji opon jako dodatki podnoszące wytrzymałość i odporność stosuje się cynk, który stanowi 1,5-2% ich masy. Również w olejach napędowych zawartość cynku może być znaczna, a w zależności od ich rodzaju przyjmuje ok 890 mg/L. Dodatkowo cynk zawarty jest w materiałach stosowanych do

budowy nawierzchni dróg – asfalt. Ponadto z przeprowadzonych analiz wynika, że przy drodze było drugie co do wielkości stężenie fosforanów. Potwierdza to fakt, że pochodzą one z działalności człowieka [8].

Polana była miejscem poboru próbki najbardziej oddalonym od gospodarstw oraz skał wapiennych. Przyczynia się to do niskich wartości oznaczanych pierwiastków oraz fosforanów.

### 3. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły na potwierdzenie hipotezy o znacznym wpływie czynników antropogenicznych, biotycznych oraz abiotycznych na skład gleby. Okazuje się, że obszary eksploatowane przez człowieka charakteryzują się największą zawartością fosforanów, cynku i magnezu. Są to składniki pożądane w glebie, gdyż ich obecność jest niezbędna roślinom do wzrostu i rozwoju. Niestety w nadmiernych ilościach mogą również stać się zagrożeniem dla środowiska. Należy zatem mieć na uwadze racjonalne użytkowanie gleby. Obecność skał wapiennych w Dolinie Kluczwody jest widoczna nie tylko w rzeźbie terenu, ale ma również swoje odzwierciedlenie w składzie gleby. Rozkład minerałów budujących skałę prowadzi do wzbogacenia gleby w kationy tychże minerałów. Nie bez znaczenia pozostaje obecność strumienia, który wpływa na wymywanie niektórych składników glebowych.

### Literatura

- [1] Wacław Bałuk, Ryszard Wyrwicki, *Geologia*, Warszawa 1972
- [2] <http://www.wielka-wies.pl/historia>
- [3] Bohdan Dobrzański, Saturnin Zawadzki, *Gleboznawstwo: podręcznik dla studentów akademii rolniczych*, Warszawa 1995
- [4] Stanisław Kowalik, *Zagadnienia z gleboznawstwa*, Kraków 2007
- [5] Wiktoria Sobczyk, *Rolnictwo i środowisko*, Kraków 2013
- [6] Rafał Hołubowicz, Aleksandra Porębska, Monika Poznar, Mirosława Różycka, Piotr Dobryszczycki, *Biomineralizacja- kontrolowana przez białka, precyzja kształtu, struktury i właściwości*, Zakład Biochemii, Wydział Chemiczny Politechnika Wrocławska, Postępy Biochemii
- [7] Szczegółowe Specyfikacje Techniczne, Zimowe utrzymanie sieci drogowej administrowanej przez Generalną Dyрекję Dróg Krajowych i Autostrad Oddział w Lublinie w latach 2012-2016
- [8] Jerzy Kwapuliński, Małgorzata Bebek, Krzysztof Mitko, Agnieszka Fischer, Danuta Wiechuła, *Analiza oddziaływania stacji paliw na stopień zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi*, Problemy Ekologii, vol. 11, nr 2, marzec- kwiecień 2007