

Uwarunkowane litopedogenicznie rozmieszczenie Cu, Ni i Zn w profilach leśnych gleb rdzawych i glejobilicowych terasy nadzalewowej Słupia

Vertical distribution of Cu, Ni and Zn in Brunic Arenosols and Gleyic Podzols
of the supra-flood terrace of the Słupia River as affected by litho-pedogenic factors

Jerzy Jonczak

Akademia Pomorska w Słupsku, Instytut Geografii i Studiów Regionalnych, ul. Partyzantów 27, 76–200 Słupsk
Tel. +48 59 840 05 01; e-mail: jerzy.jonczak@gmail.com

Abstract. The aim of the study was to assess the influence of lithological and pedogenic factors in the shaping of Cu, Ni and Zn distribution patterns in the profiles of Brunic Arenosols and Gleyic Podzols of the lower supra-flood terrace of the Słupia River, which is located outside the range of significant anthropogenic sources of pollution with these metals.

The contents of the investigated metals were analyzed in aqua regia extracts of samples collected from three profiles of Brunic Arenosols, composed of river sands, and three profiles of Gleyic Podzols, composed of river sands transformed by eolian processes.

In general, river sands contained higher amounts of Ni and Zn (2.6–6.9 mg·kg⁻¹ Ni; 10.3–16.2 mg·kg⁻¹ Zn) compared to eolian sands (1.2–2.4 mg·kg⁻¹ Ni; 3.3–17.3 mg·kg⁻¹ Zn), while the content of copper tended to be higher in eolian sands (1.3–1.9 mg·kg⁻¹) than river sands (0.1–1.5 mg·kg⁻¹). The observed differences between the two types of sand are due to the loss of fine granulometric fractions and various minerals during eolian processes. Higher concentrations of the investigated metals in soil solum as compared to parent material are due to their uptake from deeper parts of the soil by roots and subsequent return to the soil surface by litter fall. Therefore, the highest concentrations of Cu, Ni and Zn were observed in ectohumus. In the mineral component of the soil, the highest concentrations were observed in organic matter-rich A and B horizons, which indicate close interactions between heavy metals, humic substances and iron oxides.

The vertical distribution of the investigated metals in the profiles of Gleyic Podzols indicates their leaching during podzolization. The observed contents of Cu, Ni and Zn, both in Brunic Arenosols and Gleyic Podzols, were lower than the geochemical background, which confirms that anthropogenic contamination of the studied area with these metals is marginal.

Key words: copper, nickel, zinc, Brunic Arenosols, Gleyic Podzols

1. Wstęp

Skąły macierzyste stanowią pierwotne, zróżnicowane przestrzennie pod względem zasobności źródło metali ciężkich w glebach. Do najważniejszych wtórnych źródeł należy natomiast zaliczyć suchą i mokrą depozycję atmosferyczną, wpływ podkoronowy i po pniach

(Linberg et Turner 1988; Saur et Juste 1994; Skřivan et al. 1995), opad roślinny (Silva et al. 1998) oraz wody powierzchniowe i podziemne (Logan et al. 1997; Paulson 1997). W ciągu ostatnich wieków istotnym źródłem zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi stały się emisje ze źródeł antropogenicznych, których zasięg oddziaływania może być znaczny. Nasilające się w XX

wieku zanieczyszczenie środowiska tymi substancjami znajduje odzwierciedlenie w podwyższonych ich koncentracjach we współczesnych osadach aluwialnych i stokowych (np. Taylor 1996; Martin 2000; Pasieczna 2003; Zgłobicki 2008). W dolinach rzecznych stężenie metali ciężkich w osadach teras zalewowych akumulowanych w środowisku podlegającym antropopresji jest na ogół większe niż w osadach wyższych teras, akumulowanych w okresach braku istotnego wpływu człowieka (Brewer et Taylor 1997).

Zawarte w glebach metale ciężkie występują w różnych formach, w różny sposób powiązanych z pozostałymi składnikami gleb. Zastosowanie odpowiednich procedur ekstrakcji pozwala wydzielić formy rozpuszczalne w wodzie, wymienne, związane z węglanami, z tlenkami żelaza i manganu, organiczne i rezydualne (Tessier et al. 1979; Sauvé et al. 2000; Kabała et Singh 2001; Konradi et al. 2005; Degryse et al. 2009). Poszczególne formy charakteryzują się zróżnicowaną dostępnością dla roślin i mobilnością. Zarówno formy jak i dostępność biologiczna metali ciężkich kształtowane są w znacznej mierze przez kompleks cech fizykochemicznych gleb, szczególnie ich odczyn (Martinez et Motto 2000; Strobel et al. 2005; McAlister et al. 2006; Fijałkowski et al. 2012).

Badania koncentracji metali ciężkich w glebach i ich specjacji prowadzone są głównie na obszarach antropogenicznie zanieczyszczonych. Stosunkowo rzadko podejmowana jest problematyka naturalnych, litopedogenicznych uwarunkowań ich pionowego rozmieszczenia w różnych typach gleb (np. Ukonmaanaho et al. 2001).

Celem badań prezentowanych w niniejszej pracy była ocena roli czynników litologicznych i pedogenicznych w kształtowaniu pionowego rozmieszczenia Cu, Ni i Zn w profilach leśnych gleb rdzawych i glejbielicowych terasy nadzalewowej Słupi, zlokalizowanych poza zasięgiem istotnego wpływu antropogenicznych źródeł ich emisji.

2. Materiały i metody badań

2.1. Charakterystyka obszaru badań

Objęty badaniami fragment niższej terasy nadzalewowej Słupi zbudowany jest z luźnych, słabo i średnio wysortowanych piasków rzecznych, o miąższości dochodzącej do 4 m (Florek 1989), których wiek termoluminescencyjny (TL) został wyznaczony na około 9000 lat BP (Jonczak et al. 2013). Wykształcone z tych piasków gleby 5100–4200 lat temu były rozwiewane, co doprowadziło do powstania, zazwyczaj miejscowo, w obniżeniach terenu, pokryw eolicznych o miąższości nie

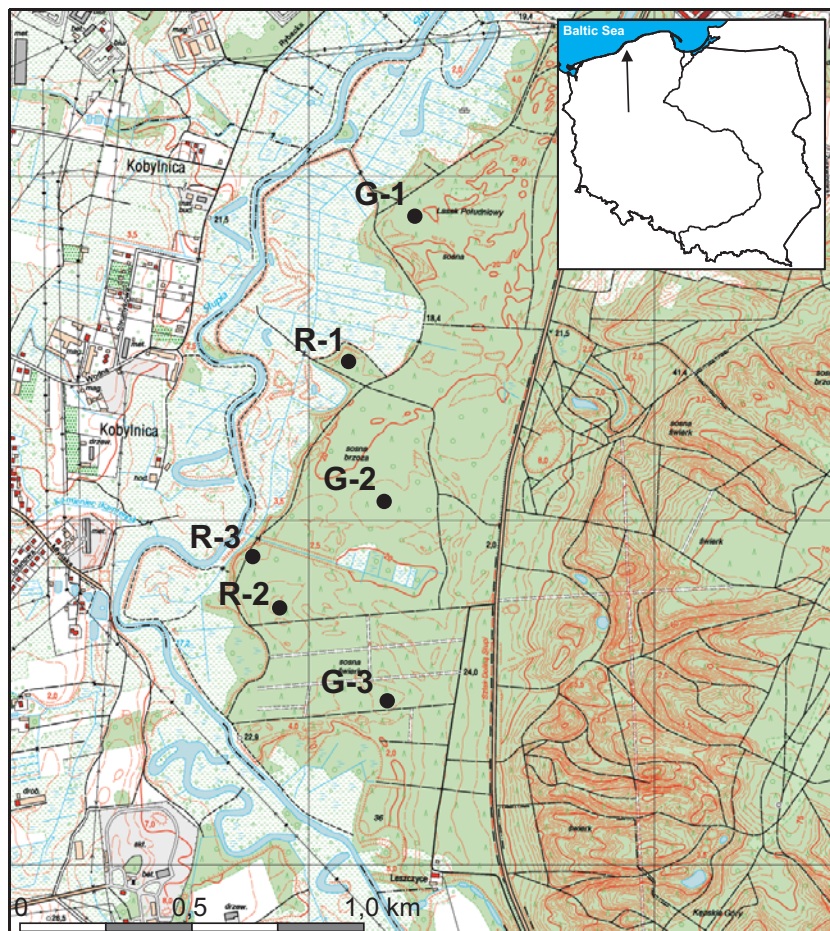
przekraczającej 2 m. Cechy teksturalne piasków eolicznych nie odbiegają istotnie od cech piasków rzecznych, co potwierdza ich pochodzenie z lokalnych źródeł i transport na niewielką odległość (Florek 1989). Powtórne uruchomienie procesów eolicznych, które miało miejsce około 400–500 lat temu związane było z lokalnymi wylesieniami terenu (Jonczak et al. 2013). Procesy te, w niektórych miejscach doprowadziły do nadbudowania ówczesnych gleb warstwami eolicznymi o miąższości 20–30 centymetrów (profile G-1, G-2).

Z piaskami rzecznyymi związane są gleby rdzawe, a z piasków eolicznych, w warunkach płytko zalegającego zwierciadła wód gruntowych, powstały gleby glejbielicowe z bogatym w próchnicę i relatywnie ubogim w wolne tlenki żelaza poziomem orsztynowym (Jonczak et al. 2013). Na początku XX wieku centralna część badanego fragmentu terasy została odwodniona, co doprowadziło do lokalnego obniżenia poziomu wód gruntowych i w następstwie stopniowego przekształcenia gleb glejbielicowych torfiastych w glejbielicowe murszaste. Niewątpliwie ważnym czynnikiem w rozwoju gleb badanego obszaru były również lokalne wylesienia oraz antropogeniczne zmiany składu gatunkowego lasów w ostatnich wiekach. Współcześnie na całym badanym obszarze dominuje sosna zwyczajna z domieszką świerka pospolitego, dębu szypułkowego, buka zwyczajnego i brzozy brodawkowatej. Obszar położony jest poza zasięgiem istotnych antropogenicznych źródeł emisji Cu, Ni i Zn. Znajduje to odzwierciedlenie w niskim stężeniu tych metali nawet w glebach miejskich Słupska, w których rzadko obserwuje się niewielkie przekroczenia wartości tła geochemicznego (Pasieczna 2003; Parzych et Jonczak 2014).

2.2. Metody badań

Badania terenowe przeprowadzono w roku 2010. Wykonano 15 odkrywek glebowych, opisano profile gleb i z poszczególnych poziomów genetycznych pobrano próbki do analiz laboratoryjnych. Opis poziomów genetycznych gleb oraz ich pozycję systematyczną przyjęto za V wydaniem „Systematyki gleb Polski” (Marcinek et al. 2011). Zawartość metali ciężkich oznaczono w trzech profilach gleb rdzawych właściwych i trzech profilach gleb glejbielicowych (orsztynowych i murszastych), w których morfologii nie stwierdzono przekształceń antropogenicznych (ryc. 1). Jedynie w profilu R-1 występują cechy mogące wskazywać na porolny charakter gleby. W glebach oznaczono:

– gęstość objętościową – metodą suszarkowo-wagową w próbkach o nienaruszonej strukturze pobranych do stalowych cylindrów o objętości 100 cm³,



Rycina 1. Lokalizacja profili glebowych na obszarze niższej terasy nadzalewowej Słupii: G – gleby glejbielicowe; R – gleby rdzawe
 Figure 1. Soil profile locations on the area of lower supra-flood terrace of the Słupia River: G – Gleyic Podzols; R – Brunic Arenosols

– skład granulometryczny – metodą łączoną sitową i pipetową. Zastosowano podział na frakcje i grupy granulometryczne wg PTG (2008),

– pH – potencjometrycznie w zawiesinie z wodą i roztworem KCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, w proporcji gleba : woda/KCl 1:2,5,

– zawartość węgla organicznego (C_{org}) – w próbkach mineralnych metodą Tiurina, a w próbkach organicznych metodą Alena,

– zawartość Cu, Ni i Zn – w roztworze po mineralizacji w wodzie królewskiej (układ otwarty z chłodnicami zwrotnymi) metodą emisyjnej spektrometrii atomowej z plazmą wzbudzoną mikrofalowo (Agilent 4100 MP-AES). Celem kontroli jakości analiz równolegle oznaczano zawartość metali w dwóch certyfikowanych materiałach odniesienia.

2.3. Charakterystyka gleb

Wszystkie badane gleby co najmniej od ponad wieku funkcjonują pod zbiorowiskami leśnymi z dominacją sosny zwyczajnej (tab. 1). Są to gleby lekkie o uziarnieniu piasków luźnych, a w niektórych poziomach gleb

rdzawych o uziarnieniu piasków słabogliniastych. Sumaryczna zawartość frakcji pyłowej i ilowej nie przekracza 6,9% w glebach rdzawych (tab. 2) i 4,3% w glebach glejbielicowych (tab. 3). Gleby charakteryzują się kwaśnym i bardzo kwaśnym odczynem. $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ poziomu organicznego gleb rdzawych mieści się w granicach od 3,53 do 4,78, a gleb glejbielicowych od 3,62 do 4,66. Kwasowość części mineralnej gleb jest najniższe z reguły w poziomie próchnicznym i wynosi ono 3,81–4,56 w glebach rdzawych i 3,80–3,97 w glebach glejbielicowych. Obserwowany wzrost odczynu wraz z głębokością we wszystkich profilach należy wiązać z wpływem wód gruntowych (tab. 2, 3). Gleby rdzawe są umiarkowanie zasobne w węgiel organiczny, którego zawartość w poziomach próchnicznych wynosi od 9,9 do 48,6 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (tab. 2). Znacznie większą zawartością tego składnika charakteryzują się gleby bielcowe. W poziomie próchnicznym (wyłączając inicjalny poziom próchniczny powstały w młodych warstwach eolicznych) zawierają węgiel organiczny w ilości 32,3–77,0 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, a w poziomie orsztynowym – 13,0–35,6 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (tab. 3).

Tabela 1. Poziom wód gruntowych i skład gatunkowy drzewostanu w otoczeniu badanych profili glebowych (kolejność gatunków wg ich malejącego udziału w drzewostanie)

Table 1. Groundwater level and tree-species composition of stands in the vicinity of soil profiles (order of species according to their declining share in stands)

Numer profilu Profile number	Poziom wody gruntowej Groundwater level [m]	Skład drzewostanu Tree species composition
R-1	2.0	So, Brz, Bk, Dbszyp / Scots pine, Silver birch, Beech, Pedunculate oak
R-2	3.0	So, Dbszyp / Scots pine, Pedunculate oak
R-3	3.0	So, Dbszyp / Scots pine, Pedunculate oak
G-1	1.2	So, Św, Dbszyp / Scots pine, Norway spruce, Pedunculate oak
G-2	2.0	So, Dbszyp / Scots pine, Pedunculate oak
G-3	2.0	So, Brz, Bk / Scots pine, Silver birch, Beech

Tabela 2. Wybrane właściwości gleb rdzawych

Table 2. Selected properties of Brunic Arenosols

Poziom genetyczny Soil horizon	Głębokość Depth [cm]	Gęstość objętościowa Bulk density [g·cm ⁻³]	Gatunek gleby Textural group	Udział frakcji <0,05 mm Percentage of fraction <0.05 mm [%]	pH _{H2O}	pH _{KCl}	C _{org.} [g·kg ⁻¹]
Profil R-1							
Ol	5–3				4,63	4,13	442,4
Ofh	3–0				4,70	4,08	433,6
A	0–6	1,04	pl	0,8	3,81	2,98	48,6
A(p)	6–25	1,49	ps	6,9	4,20	3,54	9,9
Bv	25–49	1,37	pl	5,0	4,67	4,20	6,1
BvC	49–68	1,48	pl	1,6	4,67	4,38	2,3
Cg1	68–105	1,52	pl	2,4	4,79	4,46	0,0
Cg2	105–140	1,46	pl	0,5	4,94	4,52	0,0
Profil R-2							
Ol	10–7				4,25	3,51	461,5
Of	7–4				3,84	2,78	403,8
Oh	4–0				3,53	2,40	391,9
AEs	0–7	1,04	pl	1,7	4,03	2,97	10,3
Bvhs	7–40	1,39	pl	0,1	4,55	4,07	6,1
BvC	40–65	1,53	pl	1,9	4,05	3,33	11,0
C	65–150	1,53	pl	1,5	4,84	4,63	0,0
Profil R-3							
Ol	9–6				4,78	4,32	502,5
Of	6–4				4,65	3,97	362,8
Oh	4–0				3,99	2,99	309,3
A1	0–19	1,40	ps	6,7	4,29	3,67	10,3
A2	19–31	1,36	pl	4,2	4,56	4,10	7,3
ABv	31–45	1,37	pl	3,7	4,69	4,19	5,1
Bv	45–70	1,45	pl	2,6	4,54	4,30	3,2
Cg1	70–110	1,56	pl	0,0	4,81	4,43	0,0
Cg2	110–150	1,53	pl	0,5	5,02	4,53	0,0

* według klasyfikacji Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego (Marcinek et al. 2011): pl – piasek luźny, ps – piasek słabo gliniasty
after soil classification of Polish Society of Soil Science 2011 (Marcinek et al. 2011): pl – loose sand, ps – loamy sand

Tabela 3. Wybrane właściwości gleb glejbielicowych

Table 3. Selected properties of Gleyic Podzols

Poziom genetyczny Soil horizon	Głębokość Depth [cm]	Gęstość objętościowa Bulk density [g·cm ⁻³]	Gatunek gleby Textural group	Udział frakcji <0.05 mm [%] Percentage of fraction <0.05 mm [%]	pH _{H2O}	pH _{KCl}	C _{org.} [g·kg ⁻¹]
Profil G-1							
Ol	6–4				4,33	3,65	477,6
Of	4–3				4,38	3,68	415,7
Oh	3–0				3,80	2,79	274,4
AEs	0–6	1,26	pl	0,4	3,80	2,96	23,5
Bhs	6–18	1,47	pl	1,1	4,26	3,69	7,2
2AEs	18–31	1,37	pl	1,0	4,11	3,49	35,1
2Es	31–40	1,39	pl	1,0	4,30	3,56	5,4
2Brg	40–58	1,48	pl	4,3	4,35	3,75	35,6
2Bhsg/C	58–92	1,51	pl	0,8	4,95	4,53	3,3
3Cg	92–130	1,55	pl	0,7	4,85	4,62	-
Profil G-2							
Ol	12–10				4,55	3,97	463,7
Of	10–3				3,92	2,91	348,2
Oh	3–0				3,62	2,59	302,9
Es	0–7	1,39	pl	1,7	3,99	3,06	16,5
Bhs/C	7–13	1,45	pl	0,0	4,90	4,34	1,7
2A	13–20	1,19	pl	3,1	3,95	3,27	77,0
2Es	20–32	1,42	pl	1,8	4,35	3,60	5,4
2Brg	32–51	1,54	pl	4,1	4,38	3,77	20,9
2Bhsg	51–76	1,44	pl	1,3	4,66	4,48	3,7
2Cg	76–123	1,56	pl	0,6	4,82	4,41	-
3Cg	123–150	1,57	pl	1,5	4,94	4,55	-
Profil G-3							
Ol	3–0				4,66	4,15	489,7
Au	0–31	1,21	pl	1,9	3,97	3,21	32,3
Es	31–42	1,32	pl	1,5	4,76	3,61	5,2
Brg	42–73	1,52	pl	3,1	5,17	4,03	13,0
Br/Cg	73–140	1,50	pl	0,6	5,48	4,26	4,6
Cg	140–200	1,52	pl	1,8	5,77	4,48	-

3. Wyniki i dyskusja

Właściwości chemiczne i fizyczne materiałów macierzystych, charakter gospodarki wodnej i roślinność należą do kluczowych naturalnych czynników determinujących pionowe różnicowanie zawartości metali ciężkich w czasie rozwoju gleb (Silva et al. 1998; Rusek et al. 2005; Kabała et al. 2008). Dominujący w strefie klimatu umiarkowanego przemywny typ gospodarki wodnej sprzyja wypłukiwaniu różnych składników gleb, w tym metali ciężkich. Intensywność tego procesu uwarunkowana jest cechami fizycznymi i fizykochemicznymi gleb (jak tekstura, gęstość objętościowa, poro-

watość, pojemność sorpcyjna, odczyn) oraz formami metali. Luźne piaski rzeczne i eoliczne, z których zbudowane są gleby badanego fragmentu terasy nadzalewowej Słupi nie stanowią ograniczenia dla przemieszczającej się wody. Mobilności metali sprzyja również kwaśny i silnie kwaśny odczyn gleb. Czynnikiem różnicującym schematy pionowego rozmieszczenia metali w badanych glebach rdzawych i glejbielicowych może być różna głębokość zalegania wód gruntowych. Współcześnie występują one poza zasięgiem solum w glebach rdzawych i w obrębie solum gleb glejbielicowych.

Cu, Ni i Zn, będące ważnymi dla roślin mikroelementami, są pobierane przez systemy korzeniowe, a następnie częściowo zwracane na powierzchnię gleby jako składnik opadu roślinnego. Ich koncentracja w opadzie zależy przede wszystkim od składu gatunkowego zbiorowisk roślinnych oraz od zespołu czynników siedliskowych warunkujących dostępność biologiczną. Występując w zbyt wysokim stężeniu w opadzie roślinnym mogą stanowić czynnik ograniczający tempo jego rozkładu (Strojan 1978; Berg et al. 1991; Cotrufo et al. 1995). Wartości krytyczne stężeń są jednak relatywnie wysokie i przekraczane są jedynie w obszarach silnie zanieczyszczonych antropogenicznie (Tyler 1992).

W glebach leśnych maksymalne stężenia metali ciężkich obserwuje się z reguły w poziomie organicznym. Jest to skumulowany efekt suchej i mokrej depozycji atmosferycznej tych metali na powierzchni terenu,

Tabela 4. Rozmieszczenie metali ciężkich w profilach gleb rdzawych

Table 4. Vertical distribution of heavy metals in the profiles of Brunic Arenosols

Poziom genetyczny Soil horizon	Głębokość Depth [cm]	Cu [mg·kg ⁻¹]	Ni [mg·kg ⁻¹]	Zn [mg·kg ⁻¹]
Profil R-1				
Ol	5–3	10,2	8,0	60,8
Ofh	3–0	12,4	10,9	87,5
A	0–6	3,9	3,4	18,2
A(p)	6–25	3,3	3,3	24,4
Bv	25–49	2,5	3,5	25,0
BvC	49–68	2,1	3,9	19,7
Cg1	68–105	1,5	3,9	16,2
Cg2	105–140	1,1	2,6	11,8
Profil R-2				
Ol	10–7	9,8	7,7	79,5
Of	7–4	9,5	9,5	62,5
Oh	4–0	11,2	12,5	73,2
AEs	0–7	1,5	2,3	12,7
Bvhs	7–40	1,8	2,7	20,1
BvC	40–65	1,3	2,5	15,8
C	65–150	1,0	2,7	15,5
Profil R-3				
Ol	9–6	11,4	12,6	47,6
Of	6–4	12,3	16,1	55,0
Oh	4–0	9,3	15,6	34,5
A1	0–19	1,8	6,7	13,6
A2	19–31	2,3	6,2	11,0
ABv	31–45	2,6	4,4	13,7
Bv	45–70	0,5	6,2	12,1
Cg1	70–110	0,3	5,9	10,9
Cg2	110–150	0,1	6,9	10,3

dopływu opadu roślinnego oraz stosunkowo trwałych połączeń jonowych form metali z obdarzonymi ujemnym ładunkiem elektrycznym związkami humusowymi (Tyler 1973; Bergbäck et Carlsson 1995; Saur et Juste 1994). Również w badanych glebach maksymalne stężenia Cu, Ni i Zn obserwowano na ogół w ektopróchnicy (tab. 4, 5). Zawartość Cu w poziomach Ol była mało zróżnicowana, mimo różnic w składzie gatunkowym drzewostanów (tab. 1), i wahała się od 9,5 do 11,4 mg·kg⁻¹ (tab. 4, 5). W poziomach Of, Oh i Ofh obserwowano na ogół nieznaczny wzrost stężenia Cu, maksymalnie do 12,4 mg·kg⁻¹. Obserwowane stężenia Cu były zazwyczaj kilkakrotnie mniejsze niż w poziomie organicznym profili gleb rdzawych i bielcowych z obszaru Polski północnej według „Atlasu gleb leśnych Polski” [Brożek, Zwydak 2003: profile nr 81, 109 (Tuchola), 91 (Gryfino), 94 (Osie), 95, 103, 111 (Kliniska), 98 (Gdańsk), 101 (Dobrocin), 112, 120 (Wejherowo)].

Tabela 5. Rozmieszczenie metali ciężkich w profilach gleb glejobielcowych

Table 5. Vertical distribution of heavy metals in the profiles of Gleyic Podzols

Poziom genetyczny Soil horizon	Głębokość Depth [cm]	Cu [mg·kg ⁻¹]	Ni [mg·kg ⁻¹]	Zn [mg·kg ⁻¹]
Profil G-1				
Ol	6–4	9,5	6,6	52,9
Of	4–3	10,0	7,0	49,2
Oh	3–0	8,2	7,5	26,6
AEs	0–6	1,9	1,4	6,6
Bhs	6–18	2,2	2,4	9,5
2AEs	18–31	2,4	2,4	4,1
2Es	31–40	1,2	1,3	3,9
2Brg	40–58	1,6	2,4	7,4
2Bhsg/C	58–92	1,5	2,8	7,5
3Cg	92–130	1,6	3,1	8,8
Profil G-2				
Ol	12–10	9,7	8,1	75,1
Of	10–3	9,6	9,6	66,7
Oh	3–0	8,4	14,0	54,3
Es	0–7	3,8	2,8	19,1
Bhs/C	7–13	1,8	3,0	21,3
2A	13–20	2,6	2,9	14,7
2Es	20–32	0,9	1,6	12,0
2Brg	32–51	1,2	2,2	14,4
2Bhsg	51–76	1,2	2,8	17,2
2Cg	76–123	1,3	2,4	17,3
3Cg	123–150	1,3	2,2	13,2
Profil G-3				
Ol	3–0	9,6	13,7	94,7
Au	0–31	2,0	5,4	6,6
Es	31–42	0,2	3,5	4,4
Brg	42–73	0,3	6,0	8,3
Br/Cg	73–140	1,3	0,4	6,3
Cg	140–200	1,9	1,2	3,3

Znacznie większe różnice pomiędzy poszczególnymi profilami badanych gleb obserwowano pod względem zawartości Ni i Zn. Zawartość Ni w poziomie O1 wahała się od 6,6 mg·kg⁻¹ w profilu G1 do 13,7 w profilu G3, a w pozostałych podpoziomach ektopróchnicy od 7,0 do 16,1 mg·kg⁻¹ (tab. 4, 5). Z kolei Zn występował w ilości 47,6–94,7 mg·kg⁻¹ w poziomach O1 i 26,6–87,5 mg·kg⁻¹ w pozostałych poziomach organicznych. Stwierdzone stężenia Ni i Zn nie odbiegały od wartości podanych dla tego typu gleb leśnych Polski północnej w „Atlasie gleb leśnych Polski” (Brożek, Zwydak 2003: Ni od 5,1 mg·kg⁻¹ w profilu 91 do 13,6 mg·kg⁻¹ w profilu nr 94, a Zn od 36,0 mg·kg⁻¹ w profilu nr 81 do 82,0 w profilu 103).

Uwalniane w procesie mineralizacji opadu roślinnego metale ciężkie są sorbowane przez mineralne i organiczne składniki gleb, pobierane przez systemy korzeniowe roślin i mikroorganizmy oraz wyflukiwane w głąb gleb. Proporcje pomiędzy wymienionymi procesami są zróżnicowane przestrzennie i w czasie. Zawartość Cu, Ni i Zn w poziomach mineralnych badanych gleb była kilkakrotnie niższa niż w ektopróchnicy. Stężenia mniejsze niż wartości tła geochemicznego (5,4 mg·kg⁻¹ dla Cu; 4,9 mg·kg⁻¹ dla Ni i 27,0 mg·kg⁻¹ dla Zn) potwierdzają brak istotnego wpływu antropogenicznych źródeł zanieczyszczeń środowiska badanymi pierwiastkami. Mała koncentracja metali ciężkich uwarunkowana jest również lekkim składem granulometrycznym gleb. Liczne badania dowodzą, że stężenie Cu, Ni i Zn, jak również wielu innych metali, jest ściśle, dodatnio skorelowane ze stopniem rozdrobnienia mineralnej części gleby, szczególnie z zawartością iltu (np. Kabała et al. 2008). Stężenie Cu w glebach rdzawych mieściło się w przedziale 0,1–3,9 mg·kg⁻¹, a w glebach glejbielicowych 0,2–3,8 mg·kg⁻¹. Minimalne stężenie Cu występowało w materiale macierzystym, a maksymalne w poziomach próchnicznym i wzbogacania. Nikiel w poziomach mineralnych gleb rdzawych występował w ilości 2,3–6,9 mg·kg⁻¹, wykazując niewielkie zróżnicowanie pionowe. Zakres stężeń tego pierwiastka w profilach gleb glejbielicowych był nieco większy i wynosił 0,4–6,0 mg·kg⁻¹. Maksymalne koncentracje odnotowane w poziomach próchnicznych i wzbogacania tych gleb świadczą o ścisłym związaniu pierwiastka z materią organiczną, która jest jednym z najefektywniejszych sorbentów metali (Leenaers et al. 1988; Logan et al. 1997; Charriau et al. 2011). Istotnymi sorbentami są również wolne tlenki żelaza (Dąbkowska-Naskręt 2013), które w profilach gleb rdzawych i bielcowych skoncentrowane są w poziomach wzbogacania. Obserwowane stężenia Cu i Ni mieściły się w zakresie wartości notowanych przez Brożka i Zwydaka (2003) w profilach leśnych gleb rdzawych i bielcowych Polski północnej.

Stężenie Zn w poziomach mineralnych gleb rdzawych wynosiło 10,3–25,0 mg·kg⁻¹, a w glebach glejbielicowych 3,3–21,3 mg·kg⁻¹. Degryse i Smolders (2006) w niezanieczyszczonych antropogenicznie glebach bielcowych na obszarze Belgii notowali niższe zawartości tego pierwiastka – 4,5–13,3 mg·kg⁻¹. Niższe wartości zarejestrowali również Brożek i Zwydak (2003) w glebach rdzawych i bielcowych Polski. W profilach badanych gleb rdzawych maksymalne wartości stężeń Zn obserwowano w poziomach wzbogacania i próchnicznym, a minimalne w materiale macierzystym.

Schematy rozmieszczenia Zn w poszczególnych profilach gleb glejbielicowych były zróżnicowane. W profilu G-1 maksima występowały w inicjalnym, przypowierzchniowym poziomie Bhs oraz poziomie 3Cg, w profilu G-2 w inicjalnych poziomach Es i Bhs/C, a w profilu G-3 w poziomie Brg. Rozmieszczenie Zn w profilach tych gleb świadczy o pionowym jego przemieszczaniu w trakcie bielcowania wraz z rozpuszczalnymi frakcjami materii organicznej. Podobny schemat rozmieszczenia Zn w profilach niezanieczyszczonych gleb bielcowych obserwowali Degryse i Smolders (2006). Z kolei w obszarach zanieczyszczonych tym metalem maksymalne stężenia pierwiastka wymienieni autorzy notowali w poziomach próchnicznych. Schemat rozmieszczenia zarówno Zn, jak i innych metali ciężkich w profilach gleb bielcowych może być zatem wskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska tymi substancjami.

4. Podsumowanie

Wyniki badań przeprowadzonych na obszarze niższej terasy nadzalewowej Słupi uwidaczniają rolę czynników litogenicznych i pedogenicznych w kształtowaniu przestrzennej i pionowej zmienności stężeń Cu, Ni i Zn w glebach leśnych obszarów niezanieczyszczonych antropogenicznie. Słabo wysortowane piaski rzeczne stanowiące materiał macierzysty gleb rdzawych, zdeponowane we wczesnym holocenie, zawierały 0,1–1,5 mg·kg⁻¹ Cu, 2,6–6,9 mg·kg⁻¹ Ni i 10,3–16,2 mg·kg⁻¹ Zn. W okresie 5100–4200 lat BP miejscami nastąpiła ich eolizacja, w efekcie której w lokalnych obniżeniach terenu powstały niewielkie pokrywy eoliczne zbudowane z materiału częściowo zubożonego w porównaniu z materiałem wyjściowym o pył, ilt i minerały cięższe od kwarcu. Piaski eoliczne, będące materiałem macierzystym gleb glejbielicowych zawierały nieco większe stężenie Cu (1,3–1,9 mg·kg⁻¹) i na ogół mniejsze stężenie Ni (1,2–2,4 mg·kg⁻¹) i Zn (3,3–17,3 mg·kg⁻¹).

W trakcie rozwoju gleb Cu, Ni i Zn były przemieszczane poprzez roślinność z głębszych warstw gleby na jej powierzchnię, co doprowadziło do ich koncentracji w

solum. Współcześnie maksymalne stężenie badanych metali występuje w ektopróchnicy. Jest to typowy układ obserwowany w glebach leśnych. Nie odnotowano znaczących różnic pomiędzy ektopróchnicą gleb rdzawych i glejbielicowych pod względem koncentracji badanych metali, mimo przestrzennego zróżnicowania składu gatunkowego drzewostanów. Obserwowano natomiast różnice w schemacie rozmieszczenia Cu, Ni i Zn w solum gleb. W glebach glejbielicowych minimalne stężenia odnotowano w poziomach eluwalnych, a maksymalne w poziomach orsztytowych i próchnicznych, co świadczy o przemieszczaniu metali wraz z przemieszczającymi się wodami oraz o ścisłym powiązaniu schematów ich rozmieszczenia z procesem bielicowania. Na zależności takie wskazują również inni autorzy (Degryse et Smolders 2006). W glebach rdzawych maksymalne stężenia badanych metali występowały w poziomach próchnicznych i rdzawienia. Obserwowane schematy ich rozmieszczenia wskazują na ich powiązanie ze związkami humusowymi i tlenkami żelaza, jako nośnikami i sorbentami jonów.

Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków na badania statutowe – Akademia Pomorska, Instytut Geografii i Studiów Regionalnych, nr 13/3/13.

Literatura

- Berg B., Ekbohm G., Söderström B., Staaf H. 1991. Reduction of decomposition rates of Scots pine needle litter due to heavy metal contamination, *Water, Air & Soil Contamination*, 59, 165–177.
- Bergbäck B., Carlsson M. 1995. Heritage of cadmium and lead. A case study of a Swedish accumulator factory. *Science of The Total Environment*, 166: 35–42.
- Brewer P.A., Taylor M.P. 1997. The spatial distribution of heavy metal contaminated sediment across terraced floodplains, *Catena*, 30: 229–249.
- Brożek S., Zwyczaj M. Atlas gleb leśnych Polski. Warszawa, Centrum Informacyjne Lasów Państwowych, ss. 467. ISBN 978-83-932256-0.
- Charriau A., Lesven L., Gao Y., Leermakers M., Baeyens W., Ouddane B., Billon G. 2011. Trace metal behaviour in riverine sediments: Role of organic matter and sulfides. *Applied Geochemistry*, 26: 80–90.
- Cotrufo M.F., De Santo A.V., Alfani A., Bartoli G., De Cristofaro A. 1995. Effects of urban heavy metal contamination on organic matter decomposition in *Quercus ilex* L. woods. *Environmental Contamination*, 89, 81–87.
- Dąbkowska-Naskręt H. 2013. Nanocząsteczki – naturalne i syntetyczne tlenki żelaza w glebach. w: Jonczak J., Florek W. (red.) Środowisko glebotwórcze i gleby dolin rzecznych. Poznań-Słupsk, Wydawnictwo Naukowe Bogucki: 7–11.
- Degryse F., Smolders E., Parker D.R. 2009. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications – a review. *European Journal of Soil Science*, 60: 590–612.
- Degryse F., Smolders E. 2006. Mobility of Cd and Zn in polluted and unpolluted Spodosols. *European Journal of Soil Science*, 57: 122–133.
- Fijałkowski K., Kacprzak M., Grobelak A., Placek A. 2012. The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soils. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 15(1): 81–92.
- Florek W. 1989. Osady dna doliny Słupi i ich wiek radiowęglowy. *Zeszyty Naukowe AGH. Geologia*, 15(1–2): 73–102.
- Huang J.H., Ilgen G., Matzner E. 2011. Fluxes and budgets of Cd, Zn, Cu, Cr and Ni in a remote forested catchment in Germany. *Biogeochemistry*, 103: 59–70.
- Jonczak J., Olszak I., Łazarczyk A. 2013. Geneza, ewolucja i właściwości gleb niższej terasy nadzalewowej Słupi w południowej części Słupska, w: Jonczak J., Florek W. (red.) Środowisko glebotwórcze i gleby dolin rzecznych, Poznań-Słupsk, Wydawnictwo Naukowe Bogucki: 33–40.
- Kabała C., Singh B.R. 2001. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality*, 30: 485–492.
- Kabała C., Gałka B., Karczewska A., Chodak T. 2008. Zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w glebach różnych zbiorowisk leśnych w dolinie rzeki Dobra. *Roczniki Gleboznawcze*, 49(3/4): 72–80.
- Kalbitz K., Wennrich R. 1998. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *The Science of the Total Environment*, 209: 27–39.
- Konradi E.A., Frentiu T., Ponta M., Cordos E. 2005. Use of Sequential Extraction to Assess Metal Fractionation in Soils from Bozanta Mare, Romania. *Acta Universitatis Cibiniensis Seria F Chemia*, 8(2): 5–12.
- Leenaers H., Schouten C.J., Rang M.C. 1988. Variability of the metal content of flood deposits. *Environmental Geology and Water Sciences*, 11: 95–106.
- Lindberg S.E., Turner R.R. 1988. Factors influencing atmospheric deposition, stream export, and landscape accumulation of trace metals in forested watersheds. *Water, Air and Soil Pollution*, 39: 123–156.
- Logan E.M., Pulford I.D., Cook G.T., Mackenzie A.B. 1997. Complexation of Cu²⁺ and Pb²⁺ by peat and humic acid. *European Journal of Soil Science*, 48: 685–696.
- Marcinek J., Komisarek J., Bednarek R., Mocek A., Skiba S., Wiatrowska K. 2011. Systematyka Gleb Polski, wydanie V. *Roczniki Gleboznawcze* 62(3): ss. 193.
- Martin C.W. 2000. Heavy metal trends in floodplain sediments and valley fill, River Lahn, Germany. *Catena*, 39: 53–68.
- Martinez C.E., Motto H.L. 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils, *Environmental Pollution*, 170: 153–158.
- McAlister J.J., Smith B.J., Török A. 2006. Element partitioning and potential mobility within surface dusts on

- buildings in a polluted urban environment, Budapest. *Atmospheric Environment*, 40: 6780–6790.
- Parzych A., Jonczak J. 2014. Pine needles (*Pinus sylvestris* L.) as bioindicators in the assessment of urban environmental contamination with heavy metals. *Journal of Ecological Engineering*, 15(3): 29–38.
- Pasieczna A. 2003. Atlas zanieczyszczenia gleb miejskich Polski. Warszawa, PIG, ss 105.
- Paulson A.J. 1997. The transport and fate of Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb and SO₄ in a groundwater plume and in downstream surface waters in the Coeur d'Alene Mining District, Idaho, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 12: 447–464.
- PTG. 2009. Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych – PTG 2008. *Roczniki Gleboznawcze* 60(2): 5–17.
- Rusek A., Kabała C., Drozdowska J. 2005. Zawartość ołowiu, cynku i miedzi w wybranych typach próchnic leśnych Dolnego Śląska. *Roczniki Gleboznawcze*, 56(1/2): 137–146.
- Saur E., Juste C. 1994. Enrichment of trace elements from long-range aerosol transport in sandy podzolic soils of southwest France. *Water, Air, and Soil Pollut.*, 73: 235–246.
- Sauvé S., Hendershot W., Allen H.E. 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science & Technology*, 34: 1125–1131.
- Silva C.A.R., Lacerda L.D., Ovalle A.R., Rezende C.E. 1998. The dynamics of heavy metals through litterfall and decomposition in a red mangrove forest. *Mangroves and Salt Marshes*, 2: 149–157.
- Skřivan P., Rusek J., Fottová D., Burian M., Minařík L. 1995. Factors affecting the content of heavy metals in bulk atmospheric precipitation, throughfall and stemflow in central Bohemia, Czech Republic. *Water, Air, and Soil Pollution*, 85: 841–846.
- Strobel B.W., Borggaard O.K., Hansen H.C.B., Andersen M.K., Raulund-Rasmussen K. 2005. Dissolved organic carbon and decreasing pH mobilize cadmium and copper in soil. *European Journal of Soil Science*, 56: 189–196.
- Strojan C.L. 1978. Forest leaf litter decomposition in the vicinity of a zinc smelter. *Oecologia*, 32: 203–12.
- Taylor M.P. 1996. The variability of heavy metals in floodplain sediments: a case study from mid Wales. *Catena*, 28: 71–87.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844–850.
- Tyler G. 1973. Heavy metal pollution and decomposition of spruce needle litter. *Oikos*, 24: 402–416.
- Tyler G. 1992. Critical concentrations of heavy metals in the mor horizon of Swedish forests. Solna, Swedish Environmental Protection Agency, Report 4078, pp. 38.
- Ukonmaanaho L., Starr M., Mannio J., Ruocho-Airola T. 2001. Heavy metal budgets in two headwater forested catchments in background area of Finland. *Environmental Pollution*, 114: 63–75.
- Zgłobicki W. 2008. Geochemiczny zapis działalności człowieka w osadach stokowych i rzecznych, Lublin, UMCS s. 240. ISBN: 978-83-227-2866-6.

Vertical distribution of Cu, Ni and Zn in Brunic Arenosols and Gleyic Podzols of the supra-flood terrace of the Słupia River as affected by litho-pedogenic factors

Jerzy Jonczak

Pomeranian University in Słupsk, Institute of Geography and Regional Studies
27 Partyzantów, 76–200 Słupsk, Poland.

Tel. +48 59 840 05 01; e-mail: jerzy.jonczak@gmail.com

Abstract: The aim of the study was to assess the influence of lithological and pedogenic factors in the shaping of Cu, Ni and Zn distribution patterns in the profiles of Brunic Arenosols and Gleyic Podzols of the lower supra-flood terrace of the Słupia River, which is located outside the range of significant anthropogenic sources of pollution with these metals.

The contents of the investigated metals were analysed in aqua regia extracts of samples collected from three profiles of Brunic Arenosols, formed from river sands, and three profiles of Gleyic Podzols, formed from river sands transformed by eolian processes.

In general, river sands contained higher amounts of Ni and Zn ($2.6 - 6.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Ni; $10.3 - 16.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Zn) compared to eolian sands ($1.2 - 2.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Ni; $3.3 - 17.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Zn), while the content of copper tended to be higher in eolian sands ($1.3 - 1.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) than river sands ($0.1 - 1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). The observed differences between the two types of sand are due to the loss of fine granulometric fractions and various minerals during eolian processes. Higher concentrations of the investigated metals in soil solum as compared to parent material are due to their uptake from deeper parts of the soil by roots and subsequent return to the soil surface as a component of litterfall. Therefore, the highest concentrations of Cu, Ni and Zn were observed in ectohumus. In the mineral component of the soil, the highest concentrations were observed in organic matter-rich A and B horizons, which indicate close interactions between heavy metals, humic substances and iron oxides.

The vertical distribution of the investigated metals in the profiles of Gleyic Podzols indicates their leaching during podzolization. The observed contents of Cu, Ni and Zn, both in Brunic Arenosols and Gleyic Podzols, were lower than the geochemical background, which confirms that anthropogenic contamination of the studied area with these metals is marginal.

Key words: copper, nickel, zinc, Brunic Arenosols, Gleyic Podzols

1. Introduction

Parent rocks are the primary, spatially varying source of heavy metals in soils. However, dry and wet atmospheric depositions, throughfall and stemflow (Linberg and Turner, 1988; Saur end Juste, 1994; Skřivan et al., 1995), plant litterfall (Silva et al., 1998), as well as surface and ground waters (Logan et al., 1997; Paulson, 1997) are their most important secondary sources. In re-

cent centuries, anthropogenic emissions have become an important source of soil contamination with heavy metals, having a relatively broad range of impact. Increasing environmental pollution caused by these substances in the 20th century is reflected in their elevated concentrations in the modern alluvial sediments and slope deposits (e.g. Taylor, 1996; Martin, 2000; Pasieczna, 2003; Zgłobicki, 2008). In river valleys, concentrations of heavy metals in the sediments accumulated in floodplain terraces being

under the anthropogenic impact are generally higher than those in the sediments of higher-located terraces accumulated during periods of lack of significant human activity (Brewer and Taylor, 1997).

Heavy metals present in the soil occur in various forms associated, in various ways, with other soil components. The use of suitable extraction procedures allows to isolate water-soluble forms, exchangeable forms and forms bounded to carbonates, iron and manganese oxides, organic and residual forms (Tessier et al. 1979; Sauvé et al. 2000, Singh et Kabała 2001; Konradi et al., 2005; Degryse et al. 2009). Each form differs in availability for plants and mobility. Both the forms and bioavailability of heavy metals are largely affected by a complex of physical and chemical properties of the soils, especially by their reaction (Martinez et Motto 2000; Strobel et al., 2005; McAlister et al., 2006; Fijałkowski et al., 2012).

Studies on concentrations of heavy metals in soils and their sequestration are conducted mainly in anthropogenically polluted areas. Relatively rare are studies on natural, lithopedogenic factors affecting the patterns of distribution of heavy metals in different types of soil in unpolluted areas (e.g. Ukonmaanaho et al., 2001).

This study aims to evaluate the role of lithological and pedogenic factors in shaping the vertical distribution of Cu, Ni and Zn in the profiles of forest Brunic Arenosols and Gleyic Podzols in the lower supra-flood terrace of the Słupia River, located beyond the area of significant impact of anthropogenic emission sources of these pollutants.

2. Materials and methods

2.1. Site characteristics

The investigated fragment of the lower supra-flood terrace of the river Słupia is built of loose-, fine- and medium-grained river sands, with thickness of nearly 4 meters (Florek 1989). Thermoluminescent age (TL) of the sediments is about 9000 years BP (Jonczak et al. 2013). The soils formed from these sands 5100–4200 years ago were locally dispersed by wind. As a result, usually in the local depressions formed eolian covers thick to about 2 meters. The texture of aeolian sands does not differ significantly from river sands, which confirms their origin from local sources and transport over a short distance (Florek 1989). Reactivation of the aeolian processes that evolved about 400–500 years ago was related to the local deforestations (Jonczak et

al. 2013). These processes have led, in some places, to accumulation of 20–30 cm thick aeolian layers on the surface of the existing soils (profiles G-1, G-2).

Brunic Arenosols arose from river sands, while Gleyic Podzols arose from aeolian sands, in conditions of shallow groundwater level. Gleyic Podzols characterised with humus rich and relatively poor in free iron oxides B-horizon (Jonczak et al. 2013). At the beginning of the 20th century, the central part of the studied terrace was drained, which has led to reduction in the local groundwater level and gradual transformation of peat-like horizons of these soils into murshic horizons. Undoubtedly, the local deforestations and anthropogenic changes in species composition of forests in the past centuries were other important factors influencing soil development in this area. Today, the entire study area is covered with pine, with admixtures of spruce, oak, beech and birch. The area is located beyond the range of significant anthropogenic sources of Cu, Ni and Zn emissions. This is reflected in the low concentration of these metals even in the urban soils of Słupsk where a slight increase of the geochemical background is rarely observed (Pasiczna 2003; Parzych et Jonczak 2014).

2.2. Methods

Field studies were conducted in 2010. Fifteen soil pits were dug, soil profiles were described and sampled. The samples were collected from each genetic horizon, dried and analysed. The soils were described after the 5th edition of the Classification of Polish Soils (Marcinek et al. 2011). The content of heavy metals was determined in three profiles of Haplic Brunic Arenosols and three profiles of Gleyic Podzols (Orsteinic and Murschic), whose morphology was not modified by human activity (Fig. 1). Some features were observed only in profile R-1, which indicates the post-agricultural nature of the soil. The following soil properties were analysed:

- bulk density – by gravimetric method in 100 cm³ volumetric samples,
- particle-size distribution – a combined sieve and pipette method. Division into granulometric fractions and granulometric groups was done after classification of Polish Soil Science Society (PTG 2008),
- pH – by potentiometric method in a suspension with water and 1 mol·dm⁻³ KCl solution in 1:2.5 proportion of soil:water/KCl,
- soil organic carbon (C_{org}) content – in mineral samples by the Tiurin's method, and in organic samples by the Alten's method,

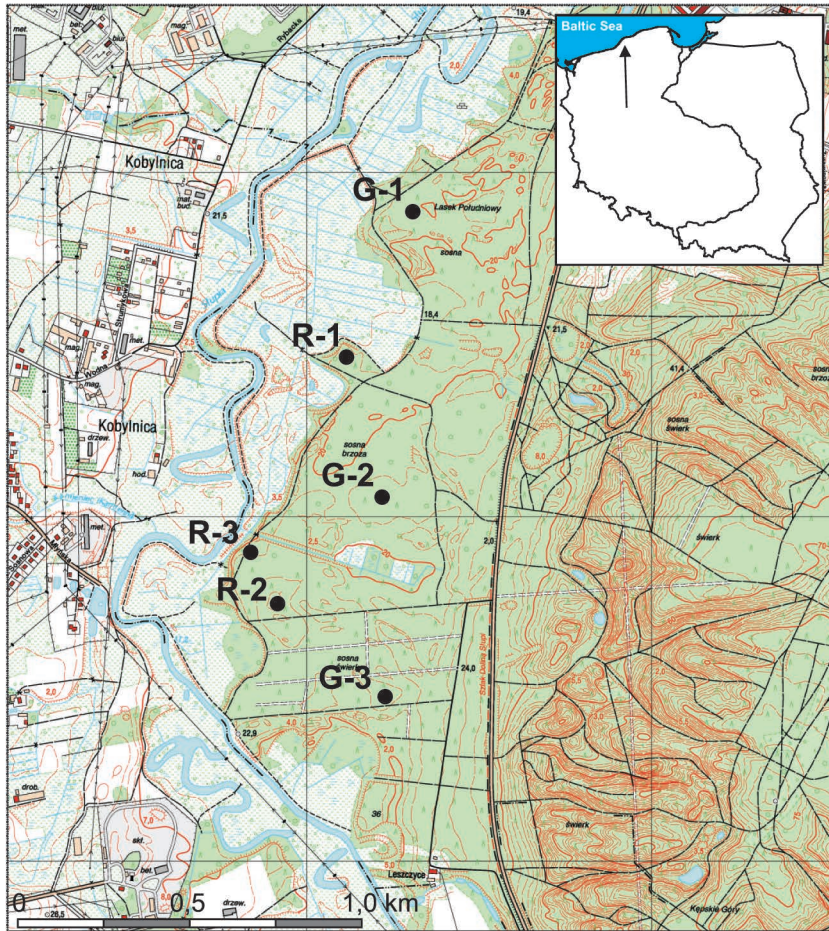


Figure 1. Location of soil profiles in the area of lower supra-flood terrace of the Słupia River: G – Gleyic Podzols; R – Brunic Arenosols

– the content of Cu, Ni and Zn – in aqua regia extracts (open system with reverse coolers) with microwave plasma atomic emission spectrometry (Agilent 4100 MP-AES). Two soil reference samples were simultaneously analysed to control quality of analysis.

2.3. Soil characteristics

All the investigated soils have occurred in the forest communities, with Scots pine as a dominant species for over more than a century (Table 1). These are light-textured soils of the texture of sand. The sum of silt and clay fraction does not exceed 6.9% in Brunic Arenosols (Table 2) and 4.3% in Gleyic Podzols (Table 3). The soils are characterised by acidic and very acidic reaction. The $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ in organic horizon ranges from 3.53 to 4.78 for Brunic Arenosols and from 3.62 to 4.66 for Gleyic Podzols. The pH of mineral part of the soils is generally the lowest in humus horizons and ranges from 3.81 to 4.56 in Brunic Arenosols and from 3.80 to

3.97 in Gleyic Podzols. In all profiles, the observed increase of pH with depth may be due to the impact of the groundwater (Tables 2, 3). Brunic Arenosols are moderately rich in organic carbon whose content in humic horizons ranges from 9.9 to 48.6 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Table 2). Gleyic Podzols are characterised by a much higher content of this component. Humic horizon (excluding the initial humic horizon formed in young Aeolian horizons) contains 32.3–77.0 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ of organic carbon, and orsteinic horizon contains 13.0–35.6 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Table 3).

4. Results and discussion

The chemical and physical properties of the parent material, water regime and vegetation cover are among the main natural factors affecting vertical distribution of heavy metals during soil development (Silva et al., 1998; Rusek et al., 2005; Kabała et al. 2008). The percolative type of water regime in the temperate climate zone favours the leaching of various soil components, including heavy

Table 1. Groundwater level and tree-species composition of the stand in the surrounding of soil profiles (order of species according to their declining share in the stand)

Profile number	Groundwater level [m]	Components of tree-stand
R-1	2.0	Scots pine, silver birch, European beech, pedunculate oak
R-2	3.0	Scots pine, pedunculate oak
R-3	3.0	Scots pine, pedunculate oak
G-1	1.2	Scots pine, Norway spruce, pedunculate oak
G-2	2.0	Scots pine, pedunculate oak
G-3	2.0	Scots pine, Norway spruce, European beech

Table 2. Selected properties of Brunic Arenosols

Soil horizon	Depth [cm]	Bulk density [g·cm ⁻³]	Textural group	Percentage of fraction <0.05 mm [%]	pH _{H₂O}	pH _{KCl}	C _{org.} [g·kg ⁻¹]
Profile R-1							
Ol	5–3				4.63	4.13	442.4
Ofh	3–0				4.70	4.08	433.6
A	0–6	1.04	sand	0.8	3.81	2.98	48.6
A(p)	6–25	1.49	sand	6.9	4.20	3.54	9.9
Bv	25–49	1.37	sand	5.0	4.67	4.20	6.1
BvC	49–68	1.48	sand	1.6	4.67	4.38	2.3
Cg	68–105	1.52	sand	2.4	4.79	4.46	0.0
Cg2	105–140	1.46	sand	0.5	4.94	4.52	0.0
Profile R-2							
Ol	10–7				4.25	3.51	461.5
Of	7–4				3.84	2.78	403.8
Oh	4–0				3.53	2.40	391.9
AEs	0–7	1.04	sand	1.7	4.03	2.97	10.3
Bvhs	7–40	1.39	sand	0.1	4.55	4.07	6.1
BvC	40–65	1.53	sand	1.9	4.05	3.33	11.0
C	65–150	1.53	sand	1.5	4.84	4.63	0.0
Profile R-3							
Ol	9–6				4.78	4.32	502.5
Of	6–4				4.65	3.97	362.8
Oh	4–0				3.99	2.99	309.3
A1	0–19	1.40	sand	6.7	4.29	3.67	10.3
A2	19–31	1.36	sand	4.2	4.56	4.10	7.3
ABv	31–45	1.37	sand	3.7	4.69	4.19	5.1
Bv	45–70	1.45	sand	2.6	4.54	4.30	3.2
Cg1	70–110	1.56	sand	0.0	4.81	4.43	0.0
Cg2	110–150	1.53	sand	0.5	5.02	4.53	0.0

Table 3. Selected properties of Gleyic Podzols

Soil horizon	Depth [cm]	Bulk density [g·cm ⁻³]	Textural group	Percentage of fraction <0.05 mm [%]	pH _{H2O}	pH _{KCl}	C _{org.} [g·kg ⁻¹]
Profile G-1							
Ol	6–4				4.33	3.65	477.6
Of	4–3				4.38	3.68	415.7
Oh	3–0				3.80	2.79	274.4
AEs	0–6	1.26	sand	0.4	3.80	2.96	23.5
Bhs	6–18	1.47	sand	1.1	4.26	3.69	7.2
2AEs	18–31	1.37	sand	1.0	4.11	3.49	35.1
2Es	31–40	1.39	sand	1.0	4.30	3.56	5.4
2Brg	40–58	1.48	sand	4.3	4.35	3.75	35.6
2Bhsg/C	58–92	1.51	sand	0.8	4.95	4.53	3.3
3Cg	92–130	1.55	sand	0.7	4.85	4.62	-
Profile G-2							
Ol	12–10				4.55	3.97	463.7
Of	10–3				3.92	2.91	348.2
Oh	3–0				3.62	2.59	302.9
Es	0–7	1.39	sand	1.7	3.99	3.06	16.5
Bhs/C	7–13	1.45	sand	0.0	4.90	4.34	1.7
2A	13–20	1.19	sand	3.1	3.95	3.27	77.0
2Es	20–32	1.42	sand	1.8	4.35	3.60	5.4
2Brg	32–51	1.54	sand	4.1	4.38	3.77	20.9
2Bhsg	51–76	1.44	sand	1.3	4.66	4.48	3.7
2Cg	76–123	1.56	sand	0.6	4.82	4.41	-
3Cg	123–150	1.57	sand	1.5	4.94	4.55	-
Profile G-3							
Ol	3–0				4.66	4.15	489.7
Au	0–31	1.21	sand	1.9	3.97	3.21	32.3
Es	31–42	1.32	sand	1.5	4.76	3.61	5.2
Brg	42–73	1.52	sand	3.1	5.17	4.03	13.0
Br/Cg	73–140	1.50	sand	0.6	5.48	4.26	4.6
Cg	140–200	1.52	sand	1.8	5.77	4.48	-

metals. The intensity of this process is conditioned by the physical and physicochemical soil properties (such as texture, bulk density, porosity, sorption capacity and pH) and forms of metals. The light-textured river and aeolian sands that build up the soil of the investigated fragment of the Słupia supra-flood terrace are not a limitation for the percolating water. Also the acidic and strongly acidic soil pH is conducive to the mobility of metals. Differences in the

groundwater level may differentiate the vertical distribution patterns of metals in the investigated Brunic Arenosols and Gleyic Podzols. Today, the groundwater level is beyond the range of the solum of Brunic Arenosols and within the range of the solum of Gleyic Podzols.

Cu, Ni and Zn, which are important micronutrients for plants, are uptaken by their root systems to be partially returned to the soil surface as a component of plant lit-

terfall. Their concentration in litterfall depends primarily on the species composition of plant communities and the complex of environmental factors determining their bio-availability. There may be a limiting factor in litterfall decomposition when their concentration is too high (Strojan 1978, Berg et al., 1991; Cotrufo et al., 1995). The critical values of concentrations, however, are relatively high and are exceeded only in areas that are heavily contaminated anthropogenically (Tyler 1992).

The maximum concentrations of heavy metals in forest soils usually occur in the organic horizon. It is the cu-

mulative effect of the dry and wet atmospheric deposition of these metals on the surface area, influx with litterfall and their bounding by humic substances (Tyler 1973 Bergbäck et Carlsson, 1995; Saur et Juste 1994). In addition, in the studied soils, the maximum concentrations of Cu, Ni and Zn were noticed in general in the ecohumus (Tables 4, 5). The content of Cu in the OI horizon was not much variable, despite the differences in the species composition of forest stands (Table 1), and ranged from 9.5 to 11.4 mg·kg⁻¹ (Tables 4, 5). A slight increase in the concentration of Cu was observed in the Of, Oh and Ofh

Table 4. Vertical distribution of heavy metals in the profiles of Brunic Arenosols

Soil horizon	Depth [cm]	Cu [mg·kg ⁻¹]	Ni [mg·kg ⁻¹]	Zn [mg·kg ⁻¹]
Profile R-1				
Ol	5–3	10.2	8.0	60.8
Ofh	3–0	12.4	10.9	87.5
A	0–6	3.9	3.4	18.2
A(p)	6–25	3.3	3.3	24.4
Bv	25–49	2.5	3.5	25.0
BvC	49–68	2.1	3.9	19.7
Cg	68–105	1.5	3.9	16.2
Cg2	105–140	1.1	2.6	11.8
Profile R-2				
Ol	10–7	9.8	7.7	79.5
Of	7–4	9.5	9.5	62.5
Oh	4–0	11.2	12.5	73.2
AEs	0–7	1.5	2.3	12.7
Bvhs	7–40	1.8	2.7	20.1
BvC	40–65	1.3	2.5	15.8
C	65–150	1.0	2.7	15.5
Profile R-3				
Ol	9–6	11.4	12.6	47.6
Of	6–4	12.3	16.1	55.0
Oh	4–0	9.3	15.6	34.5
A1	0–19	1.8	6.7	13.6
A2	19–31	2.3	6.2	11.0
ABv	31–45	2.6	4.4	13.7
Bv	45–70	0.5	6.2	12.1
Cg1	70–110	0.3	5.9	10.9
Cg2	110–150	0.1	6.9	10.3

Table 5. Vertical distribution of heavy metals in the profiles of Gleyic Podzols

Soil horizon	Depth [cm]	Cu [mg·kg ⁻¹]	Ni [mg·kg ⁻¹]	Zn [mg·kg ⁻¹]
Profile G-1				
Ol	6–4	9.5	6.6	52.9
Of	4–3	10.0	7.0	49.2
Oh	3–0	8.2	7.5	26.6
AEs	0–6	1.9	1.4	6.6
Bhs	6–18	2.2	2.4	9.5
2AEs	18–31	2.4	2.4	4.1
2Es	31–40	1.2	1.3	3.9
2Brg	40–58	1.6	2.4	7.4
2Bhsg/C	58–92	1.5	2.8	7.5
3Cg	92–130	1.6	3.1	8.8
Profile G-2				
Ol	12–10	9.7	8.1	75.1
Of	10–3	9.6	9.6	66.7
Oh	3–0	8.4	14.0	54.3
Es	0–7	3.8	2.8	19.1
Bhs/C	7–13	1.8	3.0	21.3
2A	13–20	2.6	2.9	14.7
2Es	20–32	0.9	1.6	12.0
2Brg	32–51	1.2	2.2	14.4
2Bhsg	51–76	1.2	2.8	17.2
2Cg	76–123	1.3	2.4	17.3
3Cg	123–150	1.3	2.2	13.2
Profile G-3				
Ol	3–0	9.6	13.7	94.7
Au	0–31	2.0	5.4	6.6
Es	31–42	0.2	3.5	4.4
Brg	42–73	0.3	6.0	8.3
Br/Cg	73–140	1.3	0.4	6.3
Cg	140–200	1.9	1.2	3.3

horizons, generally to a maximum level of $12.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The recorded concentrations of Cu were usually several times lesser than in the organic horizon in the profiles of Brunic Arenosols and Gleyic Podzols in the area of northern Poland, according to the Atlas of Polish Forest Soils (Brożek, Zwydak 2003: profiles 81, 109 (Tuchola), 91 (Gryfino), 94 (Osie), 95, 103, 111 (Kliniska), 98 (Gdańsk), 101 (Dobrocin), 112, 120 (Wejherowo).

Much higher differences were noticed in the content of Ni and Zn. In the O1 horizon the content of Ni ranged from $6.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in profile G-1 to 13.7 in profile G-3, and in remaining sub-horizons of ectohumus from 7.0 to $16.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Tables 4, 5). In turn, the Zn content ranged from 47.6 to $94.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in the O1 horizon and from 26.6 to $87.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in the remaining organic horizons. The observed concentrations of Ni and Zn did not differ from the values for this type of forest soils in northern Poland presented in the Atlas of Polish Forest Soils (Brożek, Zwydak: 2003 Ni from $5.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in profile No. 91 to $13.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in profile No. 94, and Zn from $36.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in profile No. 81 to 82.0 in profile No.103).

Released during decomposition of plant litterfall, heavy metals are adsorbed by mineral and organic components of soil, uptaken by plant roots and microorganisms and leached into the deeper parts of the soil. The proportions between these processes vary in space and time. The contents of Cu, Ni and Zn in mineral horizons of the investigated soils were several times lower than in the ectohumus. Concentrations lower than the geochemical background values ($5.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Cu, $4.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Ni and $27.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Zn) confirm the lack of a significant impact of anthropogenic emission sources of these elements and very low contamination of environment. The low concentration of heavy metals is also conditioned by the light texture of soils. Numerous studies have shown that the concentration of Cu, Ni and Zn, as well as of many other metals, is closely, positively related to the degree of disintegration of the mineral part of the soil, especially to the content of clay fraction (e.g. Kabala et al. 2008). The concentrations of Cu ranged from 0.1 to $3.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in Brunic Arenosols, and from 0.2 to $3.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in Gleyic Podzols. The minimum concentration of Cu occurred in the parent material and the maximum in the A and B horizons. Nickel in the mineral horizons of Brunic Arenosols amounted to 2.3 – $6.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, showing a slight vertical variability. The concentration of this element in Gleyic Podzols was slightly higher and amounted to 0.4 – $6.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The observed maximum concentrations of Cu in A and B horizons of these soils indicate close association of the element with soil organic mat-

ter, which is one of the most effective sorbents of metals (Leenaers et al., 1988; Logan et al., 1997; Charriau et al. 2011). Free iron oxides are also important sorbents of metals in soils (Dąbkowska-Naskręt 2013). In the investigated soils, the components were concentrated mainly in B horizons. The observed concentrations of Cu and Ni were within the range of values recorded by Brożek and Zwydak (2003) in the profiles of forest Brunic Arenosols and Gleyic Podzols in northern Poland.

The concentration of Zn in the mineral horizons of Brunic Arenosols ranged from 10.3 to $25.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and of Gleyic Podzols from 3.3 to $21.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Degryse and Smolders (2006) recorded a lower content of this element in anthropogenically uncontaminated Gleyic Podzols in Belgium ranging from 4.5 to $13.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Lower values were also recorded by Brożek and Zwydak (2003) in Brunic Arenosols and Gleyic Podzols in Poland. The maximum concentrations of Zn in the profiles of Brunic Arenosol were noted in enrichment and humic horizons, and minimal concentrations in the parent material. The distribution patterns of Zn in individual Gleyic Podzol profiles varied. The maxima in G-1 profile occurred in the initial Bhs horizon and 3Cg horizon, in G-2 profile – in the initial Es and Bhs/C horizons, while in G-3 profile in the Brg horizon. The distribution of Zn in profiles of these soils indicates vertical transport of Zn during podsolization, with labile fractions of organic matter. Degryse and Smolders (2006) observed a similar distribution pattern of Zn in the uncontaminated profiles of Gleyic Podzols. In turn, in areas contaminated with Zn, the authors recorded the maximum concentrations of the metal in humic horizons. The distribution pattern of both Zn and other heavy metals in the profiles of Gleyic Podzols may therefore be an indicator of the environmental pollution by these substances.

4. Summary

Results of the studies conducted in the area of the lower supra-flood terrace of the Słupia River highlight the role of lithogenic and pedogenic factors in the spatial and vertical variability of Cu, Ni and Zn concentrations in forest soils in the areas uncontaminated anthropogenically. Accumulated in the early Holocene, poorly sorted river sands, which are the parent material of Brunic Arenosols, contained 0.1 – $1.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of Cu, 2.6 – $6.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of Ni and 10.3 – $16.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of Zn. During 5100–4200 BP in some places, the process of their aeolization occurred. As a result, in local land depressions formed small aeolian covers built of the partially sorted

and depleted in silt, clay and heavy minerals as compared to the initial material. Aeolian sands, being the parent material of Gleyic Podzols, contained slightly higher concentrations of Cu ($1.3\text{--}1.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) and generally lower concentrations of Ni ($1.2\text{--}2.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) and Zn ($3.3\text{--}17.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

During pedogenesis, Cu, Ni and Zn were translocated by vegetation, from the deeper soil layers upwards to its surface, causing their concentration in the solum. Currently, the maximum concentrations of the investigated metals occur in ectohumus. This is a typical pattern found in forest soils. There were no significant differences between the ectohumus of Brunic Arenosols and Gleyic Podzols in terms of metal concentration despite the spatial variation of the species composition of forest stands. Differences were observed in the distribution patterns of Cu, Ni and Zn in the soil solum. In Gleyic Podzols, the minimum concentrations were noticed in eluvial horizons, while the maximum in orsteinic and humic horizons, which indicates metals translocation with percolating water, and close relationship of their distribution patterns with the podsolization process. Such relationships confirm the results of the studies of other authors. The maximum concentrations of the investigated metals in Brunic Arenosols occurred in humic and brunic horizons. Their distribution patterns indicate a close relationship between the metals and humic substances as well as iron oxides, as carriers and sorbents of ions.

Acknowledgements

The research was financed from the funds designated for statutory research – Pomerania University, Institute of Geography and Regional Studies, no. 13/3/13

References

- Berg B., Ekbohm G., Söderström B., Staaf H. 1991. Reduction of decomposition rates of Scots pine needle litter due to heavy metal contamination, *Water, Air & Soil Contamination*, 59, 165–177.
- Bergbäck B., Carlsson M. 1995. Heritage of cadmium and lead. A case study of a Swedish accumulator factory. *Science of The Total Environment*, 166: 35–42.
- Brewer P.A., Taylor M.P. 1997. The spatial distribution of heavy metal contaminated sediment across terraced floodplains, *Catena*, 30: 229–249.
- Brożek S., Zwyczaj M. Atlas gleb leśnych Polski. Warszawa, Centrum Informacyjne Lasów Państwowych, pp. 467. ISBN 978-83-932256-0.
- Charriau A., Lesven L., Gao Y., Leermakers M., Baeyens W., Ouddane B., Billon G. 2011. Trace metal behaviour in riverine sediments: Role of organic matter and sulfides. *Applied Geochemistry*, 26: 80–90.
- Cotrufo M.F., De Santo A.V., Alfani A., Bartoli G., De Cristofaro A. 1995. Effects of urban heavy metal contamination on organic matter decomposition in *Quercus ilex* L. woods. *Environmental Contamination*, 89, 81–87.
- Dąbkowska-Naskręt H. 2013. Nanocząsteczki – naturalne i syntetyczne tlenki żelaza w glebach. In: Jonczak J., Florek W. (eds.) Środowisko glebotwórcze i gleby dolin rzecznych. Poznań-Słupsk, Wydawnictwo Naukowe Bogucki: 7–11.
- Degryse F., Smolders E., Parker D.R. 2009. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications – a review. *European Journal of Soil Science*, 60: 590–612.
- Degryse F., Smolders E. 2006. Mobility of Cd and Zn in polluted and unpolluted Spodosols. *European Journal of Soil Science*, 57: 122–133.
- Fijałkowski K., Kacprzak M., Grobelak A., Placek A. 2012. The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soils. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 15(1): 81–92.
- Florek W. 1989. Osady dna doliny Słupi i ich wiek radiowęglowy. *Zeszyty Naukowe AGH. Geologia*, 15(1–2): 73–102.
- Huang J.H., Ilgen G., Matzner E. 2011. Fluxes and budgets of Cd, Zn, Cu, Cr and Ni in a remote forested catchment in Germany. *Biogeochemistry*, 103: 59–70.
- Jonczak J., Olszak I., Łazarczyk A. 2013. Geneza, ewolucja i właściwości gleb niższej terasy nadzalewowej Słupi w południowej części Słupska, in: Jonczak J., Florek W. (eds.) Środowisko glebotwórcze i gleby dolin rzecznych, Poznań-Słupsk, Wydawnictwo Naukowe Bogucki: 33–40.
- Kabała C., Singh B.R. 2001. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality*, 30: 485–492.
- Kabała C., Gałka B., Karczewska A., Chodak T. 2008. Zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w glebach różnych zbiorowisk leśnych w dolinie rzeki Dobra. *Roczniki Gleboznawcze*, 49(3/4): 72–80.
- Kalbitz K., Wennrich R. 1998. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *The Science of the Total Environment*, 209: 27–39.
- Konradi E.A., Frentiu T., Ponta M., Cordos E. 2005. Use of Sequential Extraction to Assess Metal Fractionation in Soils from Bozanta Mare, Romania. *Acta Universitatis Cibiniensis Seria F Chemia*, 8(2): 5–12.
- Leenaers H., Schouten C.J., Rang M.C. 1988. Variability of the metal content of flood deposits. *Environmental Geology and Water Sciences*, 11: 95–106.
- Lindberg S.E., Turner R.R. 1988. Factors influencing atmospheric deposition, stream export, and landscape accumulation of trace metals in forested watersheds. *Water, Air and Soil Pollution*, 39: 123–156.

- Logan E.M., Pulford I.D., Cook G.T., Mackenzie A.B. 1997. Complexation of Cu²⁺ and Pb²⁺ by peat and humic acid. *European Journal of Soil Science*, 48: 685–696.
- Marcinek J., Komisarek J., Bednarek R., Mocek A., Skiba S., Wiatrowska K. 2011. Systematyka Gleb Polski, wydanie V. *Roczniki Gleboznawcze* 62(3): pp. 193.
- Martin C.W. 2000. Heavy metal trends in floodplain sediments and valley fill, River Lahn, Germany. *Catena*, 39: 53–68.
- Martinez C.E., Motto H.L. 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils, *Environmental Pollution*, 170: 153–158.
- McAlister J.J., Smith B.J., Török A. 2006. Element partitioning and potential mobility within surface dusts on buildings in a polluted urban environment, Budapest. *Atmospheric Environment*, 40: 6780–6790.
- Parzych A., Jonczak J. 2014. Pine needles (*Pinus sylvestris* L.) as bioindicators in the assessment of urban environmental contamination with heavy metals. *Journal of Ecological Engineering*, 15(3): 29–38.
- Pasieczna A. 2003. Atlas zanieczyszczenia gleb miejskich Polski. Warszawa, PIG, pp 105.
- Paulson A.J. 1997. The transport and fate of Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb and SO₄ in a groundwater plume and in downstream surface waters in the Coeur d'Alene Mining District, Idaho, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 12: 447–464.
- PTG. 2009. Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych – PTG 2008. *Roczniki Gleboznawcze* 60(2): 5–17.
- Rusek A., Kabała C., Drozdowska J. 2005. Zawartość ołowiu, cynku i miedzi w wybranych typach próchnic leśnych Dolnego Śląska. *Roczniki Gleboznawcze*, 56(1/2): 137–146.
- Saur E., Juste C. 1994. Enrichment of trace elements from long-range aerosol transport in sandy podzolic soils of southwest France. *Water, Air, and Soil Pollut.*, 73: 235–246.
- Sauvé S., Hendershot W., Allen H.E. 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science & Technology*, 34: 1125–1131.
- Silva C.A.R., Lacerda L.D., Ovalle A.R., Rezende C.E. 1998. The dynamics of heavy metals through litterfall and decomposition in a red mangrove forest. *Mangroves and Salt Marshes*, 2: 149–157.
- Skřivan P., Rusek J., Fottová D., Burian M., Minařík L. 1995. Factors affecting the content of heavy metals in bulk atmospheric precipitation, throughfall and stemflow in central Bohemia, Czech Republic. *Water, Air, and Soil Pollution*, 85: 841–846.
- Strobel B.W., Borggaard O.K., Hansen H.C.B., Andersen M.K., Raulund-Rasmussen K. 2005. Dissolved organic carbon and decreasing pH mobilize cadmium and copper in soil. *European Journal of Soil Science*, 56: 189–196.
- Strojan C.L. 1978. Forest leaf litter decomposition in the vicinity of a zinc smelter. *Oecologia*, 32: 203–12.
- Taylor M.P. 1996. The variability of heavy metals in floodplain sediments: a case study from mid Wales. *Catena*, 28: 71–87.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844–850.
- Tyler G. 1973. Heavy metal pollution and decomposition of spruce needle litter. *Oikos*, 24: 402–416.
- Tyler G. 1992. Critical concentrations of heavy metals in the mor horizon of Swedish forests. Solna, Swedish Environmental Protection Agency, Report 4078, pp. 38.
- Ukonmaanaho L, Starr M, Mannio J, Ruocho-Airola T. 2001. Heavy metal budgets in two headwater forested catchments in background area of Finland. *Environmental Pollution*, 114: 63–75.
- Zgłobicki W. 2008. Geochemiczny zapis działalności człowieka w osadach stokowych i rzecznych, Lublin, UMCS s. 240. ISBN: 978-83-227-2866-6.