

## Badania geochemiczne i biogeochemiczne na obszarze trzech parków narodowych: Magurskiego, Świętokrzyskiego i Wigierskiego z zastosowaniem analizy wariancji (ANOVA)

Zdzisław M. Migaszewski<sup>1</sup>, Agnieszka Gałuszka<sup>1</sup>, Anna Świercz<sup>1</sup>, Piotr Paślawski<sup>2</sup>, Ewa Starnawska<sup>2</sup>, Katarzyna Styrz<sup>3</sup>, Anna Cwener<sup>4</sup>, Joanna Pawelec<sup>5</sup>, Rafał Podlaski<sup>6</sup>, Maciej Romański<sup>6</sup>

**Geochemical and biogeochemical studies in Magurski, Świętokrzyski (Holy Cross Mts), and Wigierski National Parks with analysis of variance (ANOVA).** *Prz. Geol.*, 52: 507–515.

*S u m m a r y.* Geochemical and biogeochemical studies in national parks can be used for assessing anthropogenic influence on these relatively natural areas. These studies, funded by "National Fund for Environmental Protection and Water Management", were carried out in Magurski, Świętokrzyski (Holy Cross Mts) and Wigierski National Parks (SE, south-central and NE Poland) during 2001–2002. The study areas were selected on the basis of diverse anthropopressure. In all, 16 investigation sites were selected in each of national parks using "barbell" design that provided detailed statistical information on the concentrations of elements. The soil, rock and plant samples were analyzed for 22–28 elements and pH, as well as pine needles for sulfur and carbon stable isotope ratios. In addition, studies of pine needle surfaces and dust particles were performed with a Surface Scanning Electron Microscope. The obtained results enabled to present the geochemical characteristics of the study areas and to assess the role of natural and anthropogenic pollution sources in the recent geochemical element balance.

**Key words:** geochemical and biogeochemical studies, national parks, trace and major elements, carbon and sulfur stable isotopes, chemistry of rocks, soils and plant bioindicators

W artykule omówiono wyniki badań geochemicznych gleb i skał oraz biogeochemicznych wskaźników roślinnych (igieł i kory sosny *Pinus sylvestris* L. oraz plech porostu *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl.) na obszarze trzech wybranych parków narodowych w Polsce: Magurskiego, Świętokrzyskiego i Wigierskiego (ryc. 1). W opracowaniu statystycznym otrzymanych wyników zastosowano analizę wariancji (ANOVA).

Lokalizacja badanych parków, reprezentujących obszary chronione o zróżnicowanej antropopresji, pozwoliła na wykonanie analizy porównawczej stopnia zanieczyszczenia, jak również na wyznaczenie tła geochemicznego i biogeochemicznego, czyli naturalnych (pierwotnych) koncentracji pierwiastków (*background concentrations*) w badanych próbkach.

Opracowanie prezentuje najistotniejsze wyniki tematu badawczego: *Ocena stopnia skażenia środowiska przyrodniczego w wybranych parkach narodowych w Polsce w świetle badań geochemicznych i biogeochemicznych*, realizowanego w Państwowym Instytucie Geologicznym, a zleconego i finansowanego przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej (Migaszewski & Gałuszka, 2003).

### Lokalizacja i krótka charakterystyka przyrodnicza obszarów badań

**Magurski Park Narodowy (MPN)** należy do najmłodszych parków narodowych w Polsce, zajmując powierzchnię 19 962 ha. MPN został założony w 1995 r., w obrębie Beskidu Niskiego, będącego pod względem fizjograficznym i geobotanicznym pomostem między Beskidami Zachodnimi i Beskidami Wschodnimi. Park obejmuje znaczną część obszaru źródłowego Wisłoki z licznymi dopływami — od południa Ryjakiem, Krempną i Wisznią, a od północy Świerzówką i Reszówką. Oś parku wyznacza masyw Magury Wątkowskiej, w skład którego wchodzi najwyższe szczyty — Wątkowa (847 m n.p.m.), Magura (842 m n.p.m.) i Kornuty (830 m n.p.m.). Jest to typowy obszar gór średnich i niskich z deniwelacjami dochodzącymi do ponad 400 m. Pod względem geologicznym, Magurski Park Narodowy jest położony w obrębie płaszczowiny magurskiej, zbudowanej z piaskowców magurskich z przewarstwieniami łupków ilastych. Wśród gleb dominują gleby płowe, brunatne właściwe i kwaśne oraz rankery — gleby związane genetycznie z piaskowcami. Zespoły roślinne są reprezentowane przez typowe gatunki podgórskie, ciepłolubne i kserotermiczne. Roślinność piętrowa obejmuje: pogórze (do 530 m n.p.m.) z fragmentami naturalnych leśnych stanowisk grądu, olszynki karpackiej i olszynki bagiennej oraz regiel dolny (od 530 m do szczytów) z przewagą buka *Fagus sylvatica*, sosny *Pinus sylvestris* i jodły *Abies alba*. Największą powierzchnię zajmuje buczyna karpacka głównie w średnich i młodszych klasach wiekowych, niekiedy starodrzewiach od 110 do 140 lat. Strefowo dominują 45–50-letnie sośniny, pochodzące z powojennych zalesień. Z porostów listkowatych dominuje *Hypogymnia physodes*. Wymieniony gatunek występuje często na korze sosny zwyczajnej (*P. sylvestris*) przeważnie w północnej części parku.

<sup>1</sup>Akademia Świętokrzyska, ul. Żeromskiego 5, 25-369 Kielce; zmig@pu.kielce.pl

<sup>2</sup>Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa;

<sup>3</sup>Państwowy Instytut Geologiczny — Oddział Świętokrzyski, ul. Zgoda 21, 25-953 Kielce;

<sup>4</sup>Uniwersytet Jagielloński, Instytut Botaniki, ul. Lubicz 46, 31-512 Kraków;

<sup>5</sup>Magurski Park Narodowy, Kremrna 59, 38-232 Kremrna;

<sup>6</sup>Świętokrzyski Park Narodowy, ul. Suchedniowska 4, 26-010 Bodzentyn;

<sup>7</sup>Wigierski Park Narodowy, Krzywe 82, 16-400 Suwałki

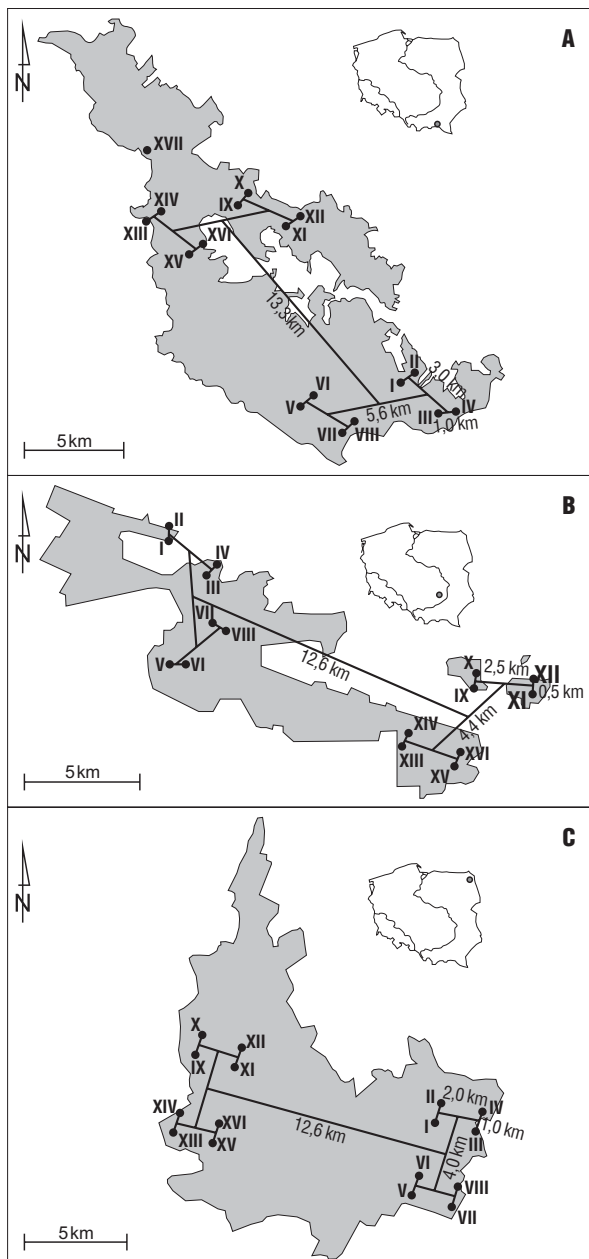
Założony w 1950 r., **Świętokrzyski Park Narodowy (ŚPN)** należy do najstarszych parków narodowych w Polsce. Zajmuje on powierzchnię 7626 ha. Osiową część parku stanowi najwyższe pasmo Gór Świętokrzyskich — Łysogóry, ze szczytami Łysicą (612 m n.p.m.) w części zachodniej i Świętym Krzyżem (595 m n.p.m.) w części wschodniej. W skład parku wchodzi również: wschodnie części Doliny Wilkowskiej i pasma Klonowskiego oraz enklawy — Góra Chełmowa, Las Serwis i Góra Zapusty. Park jest obszarem źródłowym dopływów Czarnej Wody i Pokrzywianki od strony północnej oraz Lubrzanki i Belnianki od strony południowej. Łysogóry i obszary przyległe należą do gór niskich i średnich, a deniwelacje terenu dochodzą do ponad 300 m. Łysogóry są zbudowane ze środkowo- i górnokambryjskich piaskowców i mułowców

kwarcyticznych z wkładkami łupków ilastych. Na północ od wymienionego pasma rozciąga się szeroka Dolina Wilkowska, przez którą przepływa w kierunku wschodnim Pokrzywianka wraz z jej prawostronnym dopływem Czarną wodą. W podłożu doliny występują sylurskie łupki ilaste pokryte glinami plejstoceńskimi. Północną granicę parku stanowi grzbiet górski (obejmujący Górę Bukową, Psarską, Miejską i Chełmową), zbudowany z piaskowców kwarcyticznych dewonu dolnego, lokalnie (Góra Zapusty) z dolomitów dewonu środkowego. Skład taksonomiczny gleb odpowiada budowie geologicznej obszaru badań. W partiach wyniesionych dominują rankery oraz gleby brunatne kwaśne i właściwie rozwinięte na piaskowcach kwarcyticznych, w Dolinie Wilkowskiej natomiast — gleby brunatne kwaśne oglejone, czarne ziemie, gruntowo-glejowe na plejstoceńskich glinach zwietrzelinowych. W drzewostanie parku dominuje jodła *A. alba* i buk *F. sylvatica*. Sosna *P. sylvestris* należy do rzadkości i przeważa jedynie w północno-środkowej części parku. Flora ŚPN ujawnia degradację, co odzwierciedla zużycie jakościowe i ilościowe drzew iglastych, porostów i mchów. Zmiany te są przypuszczalnie następstwem stresów antropogenicznych, wywołanych m.in. wyrębem lasów i zanieczyszczeniem powietrza.

Założony w 1989 r., **Wigierski Park Narodowy (WPN)** jest położony na granicy Pojezierza Wschodniosuwalskiego (Pojezierza Litewskiego) i Równiny Augustowskiej. Jego powierzchnia wynosi 15 113 ha. Centralną część parku zajmuje największe i najgłębsze spośród 42 jezior — jezioro Wigry o powierzchni 2118,3 ha i głębokości do 73 m. Jezioro jest akwenem bardzo zróżnicowanym pod względem batymetrycznym i morfologicznym. Główną rzeką parku jest Czarna Hańcza, wpadająca do jeziora Wigry od strony północno-zachodniej i wypływająca z jego części północno-wschodniej. Teren jest pagórkowaty, o deniwelacjach osiągających kilkadziesiąt metrów. Najwyższe wzniesienie osiąga 171,5 m n.p.m. Cały obszar WPN jest pokryty osadami zlodowacenia bałtyckiego o miąższości do 150 m — glinami i piaskami fluwioglacjalnymi z głazami narzutowymi. Tworzą one moreny denne, lokalnie czołowe; ostatnie z wymienionych występują w postaci lokalnych wzniesień o stromych zboczach i wysokości względnej do 35 m. Dominują gleby rdzawe i bielcowe. W drzewostanie parku przeważa zdecydowanie świerk pospolity (*Picea abies*) i sosna zwyczajna (*P. sylvestris*). Na terenie parku stwierdzono występowanie ok. 300 gatunków porostów, w tym używanego często w badaniach bioindykacyjnych porosta listkowaty — *H. physodes*.

#### Metodyka badań

We wszystkich badanych parkach narodowych zastosowano jednakową metodykę prac terenowych i laboratoryjnych korzystając z wieloletniego doświadczenia zespołu badawczego pod kierunkiem Z.M. Migaszewskiego, jak również Centralnego Laboratorium Chemicznego Państwowego Instytutu Geologicznego i U.S. Geological Survey. Spójność w zakresie metodyki i przedziału czasowego wykonania badań (w tym samym okresie wegetacyjnym) umożliwiła przeprowadzenie analizy porównawczej między wymienionymi parkami.



**Ryc. 1.** Lokalizacja stanowisk badawczych na obszarze trzech parków narodowych: A — Magurskiego, B — Świętokrzyskiego i C — Wigierskiego

**Fig. 1.** Location of investigation sites in: A — Magurski, B — Świętokrzyski and C — Wigierski National Parks

**Pobieranie próbek.** Schemat lokalizacji stanowisk badawczych i opróbowania w trzech wybranych parkach narodowych: Magurskim, Świętokrzyskim i Wigierskim został wyznaczony przy użyciu metody „sztangi”, a ocenę zmienności wyników wykonano metodą analizy wariancji ANOVA (Anderson & Bancroft, 1952). Ostatnia z wymienionych polega na sprowadzeniu poszczególnych koncentracji (wartości) do logarytmu dziesiętnego, co zbliża je bardziej do rozkładu normalnego, a następnie na rozbiciu całkowitej wariancji na kilka składowych poziomów, związanych z poszczególnymi odległościami geograficznymi ramion „sztangi” (poziomy 1–4) i błędem analitycznym (poziomy 5) (por. tab. 1). Obie metody — „sztangi” i analizy wariancji

ANOVA wykorzystano w kilkunastu projektach badawczych na obszarach chronionych w USA, Niemczech i Polsce (Gough i in., 1988a,b; Severson i in., 1992; Migaszewski & Paślawski, 1996; Migaszewski, 1998, 1999; Migaszewski i in., 1998). Pozwalają one na uzyskanie wiarygodnej informacji statystycznej przy ograniczonej do niezbędnego minimum ilości próbek. Obliczenia statystyczne umożliwiają uzyskanie średnich geometrycznych, odchylenia geometrycznego, zakresów obserwowanych i oczekiwanych (na poziomie ufności 0,95) koncentracji (wartości) dla każdego oznaczonego składnika, jak również na określenie zmienności składników w obrębie wyznaczonych odległości geograficznych (Migaszewski & Gałuszka, 2003).

**Tab. 1. Statystyka sumaryczna i ANOVA dla wybranych pierwiastków z poziomów glebowych A i E (w nawiasach) na obszarze Magurskiego Parku Narodowego**

Table 1. Summary statistics for and variation in concentrations of selected elements in the soil horizon–A vs the horizon–E (in parentheses) in Magurski National Park (SE Poland)

Pierwiastek <i>element</i> (ppm)	Statystyka sumaryczna <i>summary statistics</i>				Analiza wariancji <i>analysis of variance</i>					
	Średnia geometr. <i>geom.</i> mean	Odchylenie geometr. <i>geom.</i> deviation	Zakres obserwowany <i>observed</i> range	Zakres oczekiwany 0,05 <i>expected 0.05</i> range	Całk. wariancja $\log_{10}$ <i>total log<sub>10</sub> variance</i>	Poziomy % levels				
						1	2	3	4	5
Al	10509 (13947)	1,43 (1,29)	4900–18600 (10500–22800)	5130–21526 (8361–23265)	0,0242 (0,0123)	0 (0)	0 (0)	8 (0)	85 (86)	7 (14)
Ba	56 (63)	1,46 (1,37)	28–109 (33–90)	26–119 (33–119)	0,0273 (0,0190)	0 (9*)	1 (5)	6 (0)	61 (41)	32 (45)
Co	9 (14)	1,82 (1,43)	3–21 (7–23)	3–30 (7–28)	0,0672 (0,0241)	0 (0)	0 (13*)	0 (0)	92 (66)	8 (21)
Cr	22 (27)	1,56 (1,52)	10–52 (16–64)	9–53 (12–62)	0,0371 (0,0333)	3 (0)	0 (21)	6 (0)	83 (71)	8 (8)
Cu	18 (13)	2,09 (1,69)	7–192 (5–28)	4–78 (5–38)	0,1022 (0,0520)	2 (6)	0 (0)	8 (0)	89 (92)	1 (2)
Fe	17706 (20081)	1,32 (1,32)	11500–32500 (13300–33800)	1096–31050 (11511–35033)	0,0149 (0,0146)	5 (0)	0 (0)	1 (0)	88 (94)	6 (6)
Hg	0,160 (0,070)	1,69 (1,20)	0,087–0,468 (0,053–0,097)	0,057–0,471 (0,050–0,103)	0,0523 (0,0061)	0 (0)	0 (0)	12 (35*)	81 (4)	7 (61)
Mn	691 (962)	2,07 (1,85)	152–1801 (307–2052)	161–2958 (282–3283)	0,0998 (0,0711)	0 (5)	0 (21)	20 (0)	80 (73)	0 (1)
Ni	21 (27)	1,92 (1,90)	7–82 (10–85)	6–77 (7–97)	0,0801 (0,0776)	0 (0)	0 (12)	9 (0)	83 (80)	8 (8)
Pb	76 (20)	2,19 (1,20)	32–499 (14–25)	16–365 (14–28)	0,1164 (0,0061)	3 (10)	0 (0)	0 (0)	95 (50)	2 (40)
S	441 (159)	1,48 (1,28)	250–960 (100–210)	200–969 (97–258)	0,0293 (0,0112)	1 (0)	0 (19)	0 (0)	96 (73)	3 (8)
Ti	59 (39)	1,20 (1,79)	37–74 (11–71)	41–85 (12–125)	0,0064 (0,0645)	0 (5)	0 (0)	7 (30)	4 (56)	89 (9)
V	26 (29)	1,34 (1,27)	13–42 (22–47)	15–47 (18–47)	0,0158 (0,0108)	18 (4)	0 (0)	12 (0)	30 (38)	40 (58)
Zn	67 (55)	1,58 (1,44)	36–268 (28–86)	27–168 (26–113)	0,0393 (0,0251)	0 (12)	0 (0)	32 (0)	66 (85)	2 (3)

\*ważny na poziomie ufności 0,05



W badanych trzech parkach „sztanga” składała się z jednego długiego ramienia, dwóch średnich i czterech krótkich, przypominających spłaszczoną literę H (ryc. 1). Końce tych ostatnich wyznaczały osiem obszarów cząstkowych, a w obrębie każdego obszaru dwa stanowiska badawcze w odległości 0,5–1 km (od strony dowietrznej i zawietrznej). Długość ramion „sztangi” zależała od wielkości i granic oraz topografii badanych parków (ryc. 1).

Badania terenowe wraz z opróbowaniem wykonano w okresie od 20 kwietnia do 18 maja 2002 r. Współrzędne wszystkich stanowisk badawczych określono na podstawie Global Positioning System (GPS 12XL GARMIN Olathe, KS, USA) z dokładnością do  $\pm 5$  m. W każdym stanowisku badawczym wykonano dokładne opisy profili glebowych oraz sporządzono zdjęcie fitosocjologiczne, przedstawiające stopień pokrycia powierzchni 10×10 m przez poszczególne gatunki roślin.

Próbki gleb pobierano zgodnie z zaleceniami dla *Mapy Geochemicznej Europy* (Tarvainen & Salminen, 1997). Probki bruzdowe gleb pobrano z każdego wydzielonego poziomu genetycznego (Ol, Ofh, A oraz B, E lub G). Zakresem opróbowania objęto też skałę macierzystą (R) w miejscach jej występowania. Podczas pobierania próbek biowskaźników roślinnych zwracano uwagę by osobniki występowały w zbliżonych warunkach siedliskowych, miały podobne cechy morfologiczne (np. pokrój korony) oraz wiek. Pobierano plechy porostu *H. physodes* oraz igły i korę sosny *P. sylvestris*. Plechy porostu oddzielano od kory sosny w dniu pobrania próbek.

Z ogólnej liczby 48 stanowisk badawczych, tylko 39 nadawało się do pobrania igieł sosny *P. sylvestris*, a 22 — plech porostu *H. physodes* i kory sosny *P. sylvestris*. Masa próbek gleb wynosiła około 0,3–1,0 kg, roślin natomiast — od 40 do 50 g.

Próbki gleb i roślinności oczyszczono wstępnie z różnych obcych domieszek (np. plechy porostu z kory i liści), a następnie wysuszono, celem uniknięcia rozwoju pleśni i mikroorganizmów, prowadzących do redystrybucji składników chemicznych i zmian składu izotopowego.

**Przygotowanie próbek i procedura analityczna.** Przygotowanie i analizy chemiczne próbek wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie.

Próbki gleb (z wyjątkiem próbek z poziomów organicznych Ol i Ofh, złożonych ze ściółki o różnym stopniu rozkładu) przesiano do frakcji poniżej 2,0 mm i wysuszono w temperaturze pokojowej. Po kwartowaniu, próbki utarło w automatycznym młynku agatowym firmy Fritsch do frakcji poniżej 0,068 mm i poddano trawieniu przy użyciu wody królewskiej (HCl–HNO<sub>3</sub> — 3:1). Probki roztworzały przez 1 godz. w polietylenowych naczyniach otwartych, ogrzewanych do temp. 95°C, w aluminiowych blokach grzejnych.

Materiał roślinny przepłukano trzy razy wodą zdejonizowaną w zlewkach teflonowych i wysuszono w temperaturze pokojowej, celem usunięcia różnych obcych zanieczyszczeń zewnętrznych, np. pajęczyn, fragmentów innych roślin itp. Probki rozdrobiono w automatycznym młynku tnącym firmy Retsch do frakcji poniżej 0,5 mm, a

następnie roztworzano w rozcieńczonym HNO<sub>3</sub> (1:1) w zamkniętym systemie mikrofalowym firmy CEM.

W glebach oznaczono zawartość 28 pierwiastków (Al, As, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, S, Sc, Sr, Ti, V, Y, Yb, Zn), natomiast w roślinach 22 pierwiastków (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, V, Zn), stosując metodę atomowej spektrometrii emisyjnej z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP–AES), przy użyciu spektrometru firmy Jobin–Yvon model JY 70 PLUS (z plazmą pionową). W niniejszym artykule przedstawiono tylko wyniki badań wybranych pierwiastków — Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, S, Ti, V i Zn (ryc. 2, tab. 1). Rteć oznaczano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS), przy użyciu amalgamacyjnego analizatora AMA 254 firmy Altec. Wartość pH w glebach i korze oznaczano w ekstrakcie wodnym za pomocą pehametru PH 204 firmy Slandi. W ramach kontroli jakości analizy 10% próbek wybranych losowo analizowano podwójnie; dodatkowo analizowano certyfikowane materiały odniesienia, stanowiące 5% całkowitej ilości próbek oraz próbki ślepe (5%).

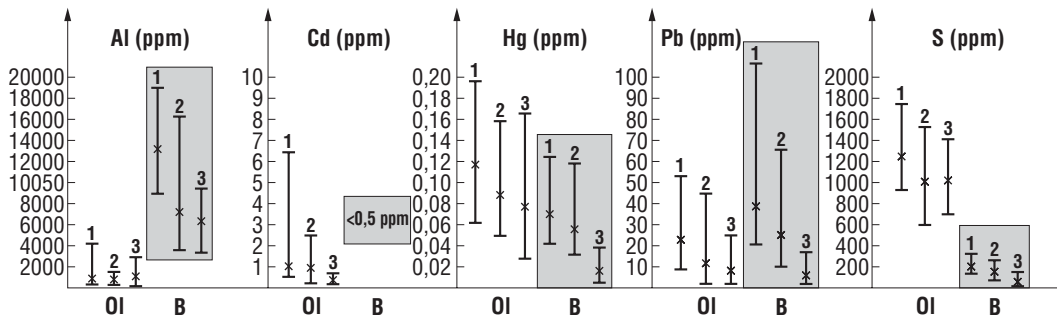
Wpływ depozycji pyłów atmosferycznych na badane ekosystemy określono na podstawie 13 próbek jednorocznych i dwuletnich igieł sosny zwyczajnej. Badania wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego — Surface Scanning Electron Microscope (SSEM) LEO 1430 w Pracowni Mikroskopii Elektronowej Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie. Warunki analizy: sygnał A = SE1, pow. = 50–15.380, EHT = 5,00–20,00 kV, WD = 8–36 mm. Skład chemiczny pyłów określono przy użyciu detektora EDS ISIS firmy Oxford Instruments Ltd.

Badania izotopowe siarki organicznej ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ ) i węgla organicznego ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ) wykonano dla 49 próbek igieł sosny zwyczajnej w Pracowni Geologii Izotopowej i Geoekologii, Zakładu Geologii Stosowanej Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego. Analizy składu izotopowego wykonano na spektrometrze Varian Mat CH7 ze zmodyfikowanymi układami dozowania i detekcji.

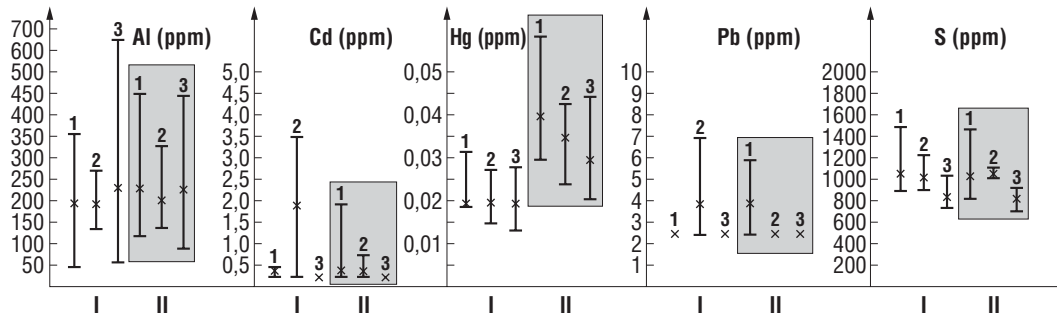
## Wyniki i dyskusja

Zakresy koncentracji Al, Cd, Hg, Pb i S oraz ich średnie geometryczne w poziomach glebowych Ol i B z badanych parków przedstawiono na ryc. 2.

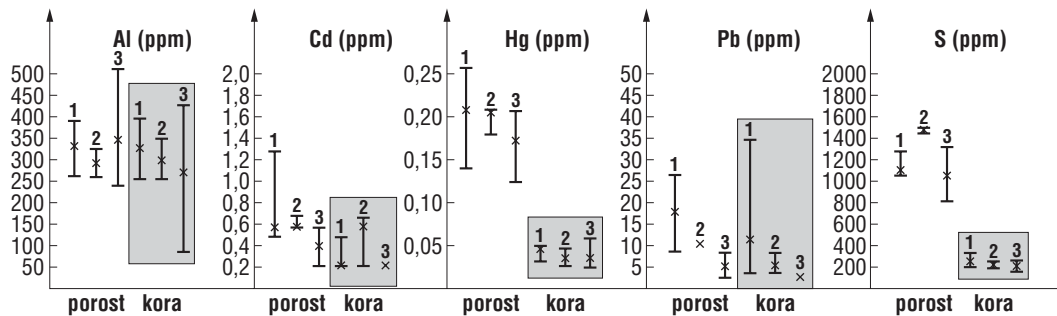
**Gleby.** W *Magurskim Parku Narodowym* największa zmienność (wariancja) składu chemicznego badanych poziomów glebowych (Ol, Ofh, A i E) jest związana z najmniejszą odległością 1,0 km (poziomem wariancji 4). Ponieważ zależność ta jest szczególnie wyraźna w najgłębiej położonym poziomie glebowym E (tab. 1), to należy sądzić, że rozkład wielu pierwiastków w profilach glebowych na terenie parku jest w znacznym stopniu związany ze składem mineralnym i petrograficznym skał podłoża (formacji piaskowców magurskich). Powyższe stwierdzenie potwierdzają też analizy chemiczne pojedynczych profili, w których wiele pierwiastków (ryc. 2) ujawnia na ogół związek z podłożem skalnym.



**Ryc. 2.** Zakresy zawartości i średnie geometryczne ( $\bar{x}$ ) wybranych pierwiastków w poziomach glebowych O<sub>1</sub> i B z Magurskiego (1), Świętokrzyskiego (2) i Wigierskiego (3) Parku Narodowego  
**Fig. 2.** Concentration ranges and geometric means ( $\bar{x}$ ) of selected elements in the soil horizons O<sub>1</sub> and B soil horizons from Magurski (1), Świętokrzyski (2) and Wigierski (3) National Parks



**Ryc. 3.** Zakresy zawartości i średnie geometryczne ( $\bar{x}$ ) wybranych pierwiastków w jednorocznych-2001 (I) i dwuletnich-2000 (II) igłach sosny zwyczajnej z Magurskiego (1), Świętokrzyskiego (2) i Wigierskiego (3) parku narodowego  
**Fig. 3.** Concentration ranges and geometric means ( $\bar{x}$ ) of selected elements in one- and two-year old, i.e. 2001 (I) and 2002 (II), Scots pine needles from Magurski (1), Świętokrzyski (2) and Wigierski National Parks



**Ryc. 4.** Zakresy zawartości i średnie geometryczne ( $\bar{x}$ ) wybranych pierwiastków w plechach porostu *Hypogymnia physodes* i macierzystej korze sosny zwyczajnej z Magurskiego (1), Świętokrzyskiego (2) i Wigierskiego (3) Parku Narodowego  
**Fig. 4.** Concentration ranges and geometric means ( $\bar{x}$ ) of selected elements in *Hypogymnia physodes* thalli and their host Scots pine bark from Magurski (1), Świętokrzyski (2) and Wigierski (3) National Parks

W *Świętokrzyskim Parku Narodowym* największa wariancja składu chemicznego w objętych badaniami ANOVA poziomach glebowych (O<sub>1</sub>, O<sub>1h</sub>, A i B) jest związana z mniejszymi odległościami — 0,5 km (poziomym wariancji 4) i 2,5 km (3), a w poziomie glebowym B dodatkowo z odległością 4,4 km (2). Brak wyraźnego trendu w rozkładzie wariancji, w porównaniu z Magurskim Parkiem Narodowym, jest związany ze zróżnicowanym składem mineralnym i petrograficznym podłoża skalnego (kwarcyty, piaskowce kwarcytowe, łupki ilaste, gliny

zwałowe, piaski fluwioglacjalne, lessy) oraz topografią (niższe wysokości względne, równoleżnikowy układ pasm górskich) sprzyjającą przeważającemu zachodniemu kierunkowi wiatrów. Można przypuszczać, że niektóre pierwiastki (np. Al i Pb) są głównie pochodzenia geologicznego, inne (np. Cd, Hg, S) antropogenicznego (ryc. 2).

W *Wigierskim Parku Narodowym* największa wariancja składu chemicznego poziomów glebowych A i B jest związana z najmniejszymi odległościami — 1,0 km (poziomym

mem wariancji 4) i 2,0 km (3), w Ol z odległością 1,0 km (4), a w Ofh — z odległościami 2,0 i 4,0 km (3 i 2). Z uwagi na najniższe, w porównaniu z dwoma wyżej opisanymi parkami, emisje zanieczyszczeń atmosferycznych, należy przypuszczać, że rozkład całkowitej wariancji składu chemicznego jest związany głównie z allochtonicznymi osadami polodowcowymi (por. Al, Cd, Hg, Pb i S — ryc. 2).

Mobilność geochemiczna pierwiastków i ich rozkład w poszczególnych poziomach genetycznych gleb są wynikiem nałożenia się procesów fizykochemicznych i biologicznych, przy różnym udziale źródeł zanieczyszczeń pochodzenia geologicznego i antropogenicznego. Wiele pierwiastków ulega też unieruchomieniu przez adsorpcję i chelatazację z substancją organiczną, sorpcję przez minerały ilaste, adsorpcję przez uwodnione tlenki i wodorotlenki Fe, Mn i Al oraz precipitację w postaci związków nierozpuszczalnych, jak np. tlenki i węglany (Manahan, 1994; Migaszewski & Gałuszka, 1998, 2003; Smith & Huyck, 1999; Migaszewski i in., 2001).

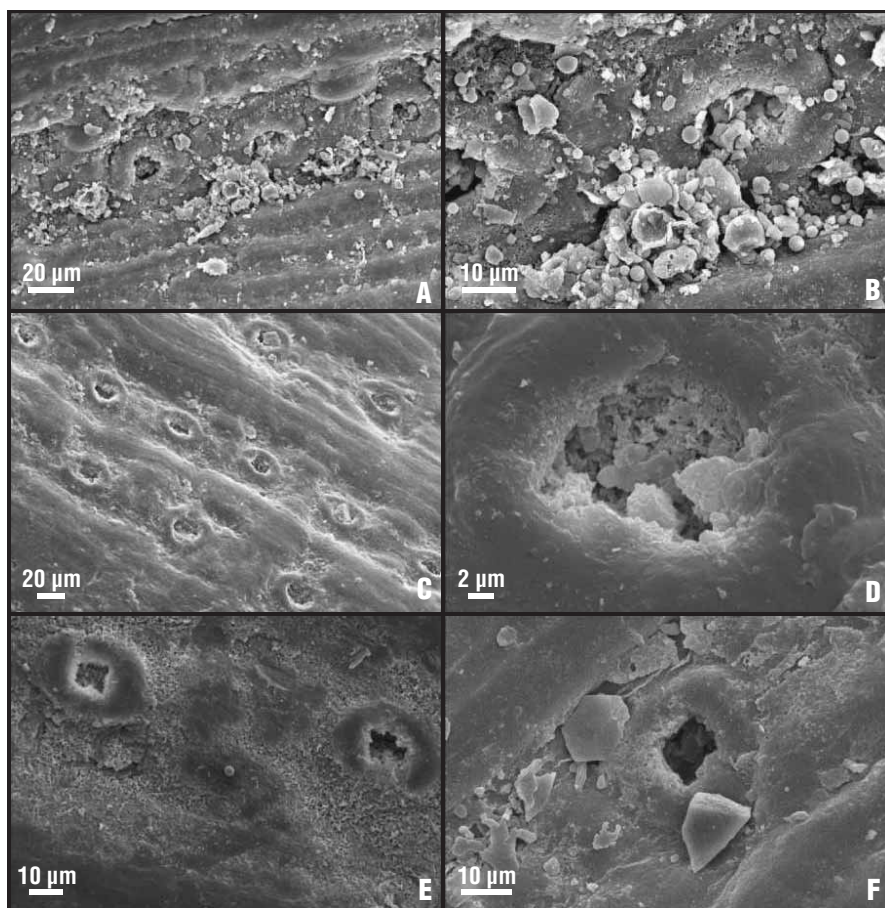
**Biowskażniki roślinne.** Zakresy koncentracji Al, Cd, Hg, Pb i S oraz ich średnie geometryczne w jednorocznych (2001) i dwuletnich (2002) igłach sosny *P. sylvestris* oraz plechach porostu *H. physodes* z badanych parków przedstawiono na ryc. 3 i 4.

Na obszarze **Magurskiego Parku Narodowego** największa wariancja składu chemicznego w igłach jednorocznych (2001) i dwuletnich (2000) jest związana z mniejszymi odległościami: 1,0 km (poziomem wariancji 4) — Ba, Ca, Cu, Mg, Na i Zn oraz 3,0 km (3) — Al i Fe. W igłach jednorocznych największą wariancję związaną z odległością 3,0 km wykazują dodatkowo Mn i P, z 1,0 km — Ti, natomiast w igłach dwuletnich odpowiednio z

odległością 1,0 km — Mn, Ni i S. Z kolei znaczną wariancję w obrębie odległości 3,0 km i 1,0 km ujawniają P (igły dwuletnie) i S (igły jednoroczne).

Wśród oznaczonych pierwiastków nieco podwyższone koncentracje (w nawiasach średnie geometryczne zawartości dla igieł jednorocznych i dwuletnich) wykazują Al (195–226 ppm), Mn (450–709 ppm), a szczególnie S (1048–1070 ppm). Koncentracje S w igłach jednorocznych wahają się od 907 do 1507 ppm, natomiast w dwuletnich odpowiednio od 821 do 1473 ppm. Niektórzy badacze przyjmują wartość 600 ppm jako „normalną” koncentrację siarki dla gatunku *P. sylvestris* (Dmuchowski & Bytnerowicz, 1995).

Zanotowano także pewne zróżnicowanie w rozkładzie średnich koncentracji tych samych pierwiastków w igłach jednorocznych i dwuletnich. Zjawisko to wynika z jednej strony ze zwiększonego zapotrzebowania na określone biopierwiastki w okresie wzrostu igieł młodych, jak również ze stopniowej akumulacji pewnych pierwiastków w starszych igłach. Należy jednak podkreślić, że w przypadku Magurskiego Parku Narodowego obraz ten może być zakłócony przez występowanie w igłach sosny zanieczyszczeń egzogenicznych (pyłów przemysłowych i glebowych), będących nośnikami wielu pierwiastków. Badania mikroskopowe przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały obecność licznych cząstek pyłów przemysłowych i cząstek gleby o średnicy około 1–3 µm (ryc. 5a, b). W pyłach obok typowych glinokrzemianów Ca, Fe, K, Mg i Na, stwierdzono również występowanie siarczku cynku, plagioklazów oraz uwodnionych tlenków i wodorotlenków żelaza. Z czterech badanych stanowisk, największe koncentracje pyłów przemysłowych zareje-



←

**Ryc. 5.** Sferyczne cząstki pyłów przemysłowych w aparatach szparkowych i na powierzchni igieł sosny z Magurskiego (A, B) i Świętokrzyskiego (C, D) Parku Narodowego oraz ilastych cząstek gleby i fragmentów organicznych z Wigierskiego Parku Narodowego (E, F)

**Fig. 5.** Spherical industrial dust particles in stomata and on pine needle surfaces from Magurski (A, B) and Świętokrzyski (C, D) National Parks, and clayey soil particles and organic fragments from Wigierski National Park (E, F)



strowano w SE części obszaru (stanowisko II — koło stacji „Baranie”).

Porównując koncentracje pierwiastków w igłach jednorocznych i dwuletich z tych samych drzew, stwierdzono następujące prawidłowości:

1. Igły jednoroczne są przeważnie wzbogacone w Cu, K, Mg, Ni, P i Sr.

2. Igły dwuletnie są zawsze wzbogacone w Ca, Hg, Na oraz na ogół w Ba, Fe, Mn i Zn.

Plechcy porostu wykazują w stosunku do kory sosny wyraźnie podwyższone koncentracje (w nawiasach zakresy obserwowane): Cd (0,5–1,3 ppm), Cu (7–8 ppm), Fe (550–733 ppm), Hg (0,143–0,263 ppm), K (1427–2496 ppm), Mg (189–347 ppm), Mn (33–143 ppm), Ni (<1–2 ppm), P (412–796 ppm), S (1045–1254 ppm) i Zn (59–83 ppm). Z kolei Al (264–393 ppm), Na (25–35 ppm), Pb (9–27 ppm), Sr (2–6 ppm) i Ti (9–13 ppm) ujawniają tendencję do zwiększonej akumulacji w plechach porostu, natomiast Ca (991–2062 ppm) w korze sosny. Należy jednak podkreślić, że w pojedynczych przypadkach znaczny wpływ na stopień wzbogacenia plech lub kory w niektóre pierwiastki może być wywołany zróżnicowaną zawartością w nich pyłów antropogenicznych lub naturalnych (glebowych). Odczyn kory sosny z Magurskiego Parku Narodowego waha się od 3,28 do 3,45 pH, mieszcząc się w górnym zakresie kwasowości kory sosny z Puszczy Białowieskiej — 2,8–3,4 (Grodzińska, 1971). Według Świebudy i Kalemby (1979) pH kory sosny *P. sylvestris* wynoszące 2,9 jest wskaźnikiem powietrza pozbawionego zanieczyszczeń.

Na obszarze **Świętokrzyskiego Parku Narodowego** największa wariancja składu chemicznego w igłach jednorocznych jest związana z następującymi odległościami: 0,5 km (poziomem wariancji 4) — Cu, Fe, P, Zn i częściowo Sr, 12,6 km (1) — Al, Ba, Ni, 4,4-km (2) — Ca, Mn, S oraz 2,5 km (3) — Mg. Z kolei największa wariancja składu chemicznego w igłach dwuletich jest związana z odległością 0,5 km — Ba, Ca, Cu, Mg, P, Sr i Zn oraz z odległością 4,4 km — Mn.

Zanotowano także pewne zróżnicowanie w rozkładzie średnich koncentracji tych samych pierwiastków w igłach jednorocznych i dwuletich. Badania mikroskopowe przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały obecność niewielkich domieszek cząstek pyłów przemysłowych i glebowych o średnicy na ogół poniżej 2  $\mu\text{m}$  (ryc. 5c, d). Pierwsze z wymienionych są reprezentowane przez typowe glinokrzemiany Ca, Fe, K, Mg i Na, natomiast cząstki glebowe przez kwarc, plagioklasy oraz uwodnione tlenki i wodorotlenki żelaza.

Porównując koncentracje pierwiastków w igłach jednorocznych i dwuletich z tych samych drzew, stwierdzono następujące prawidłowości:

1. Igły jednoroczne są przeważnie wzbogacone w K, Mg, Ni i P oraz sporadycznie w Cu.

2. Igły dwuletnie są zawsze wzbogacone w Ca, Hg, Mn, Na, Sr i przeważnie w Fe i Zn.

Plechcy porostów ze **Świętokrzyskiego Parku Narodowego** zawierają w stosunku do kory zewnętrznej sosny wyraźnie podwyższone koncentracje (w nawiasach zakresy obserwowane): Cu (8 ppm), Fe (544–550 ppm), Hg (0,189–0,214 ppm), K

(1876–2101 ppm), Mg (252–268 ppm), Mn (64–67 ppm), Na (33–42 ppm), Ni (1–1 ppm), P (579–848 ppm), Pb (11–11 ppm), S (1445–1478 ppm), V (1–1 ppm) i Zn (77–90 ppm). Z kolei kora sosny jest wzbogacona w Al (264–351 ppm), Ca (1798–4672 ppm) i Sr (4–6 ppm). Należy jednak podkreślić, że fluktuacje stopnia wzbogacenia plech i kory w niektóre pierwiastki mogą być częściowo związane ze zróżnicowaną zawartością pyłów antropogenicznych lub naturalnych (cząstek glebowych). Odczyn kory sosny ze **Świętokrzyskiego Parku Narodowego** waha się od 3,51 do 3,52.

Na obszarze **Wigierskiego Parku Narodowego** największa wariancja składu chemicznego w igłach jednorocznych jest związana z najmniejszą odległością 1,0 km (poziomem wariancji 4) — Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, P, Zn oraz częściowo Cu i S. W przypadku strontu największa zmienność występuje dla odległości 2,0 km (3) a Ni dla 4,0 km (2). Z kolei największa wariancja składu chemicznego w igłach dwuletich jest jeszcze bardziej związana z odległością 1,0 km — Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, S, Sr, Ti, Zn i częściowo Al.

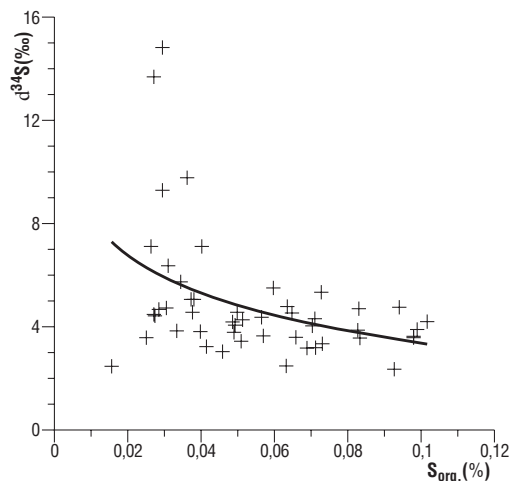
Porównując koncentracje pierwiastków w igłach jednorocznych i dwuletich z tych samych drzew, stwierdzono następujące prawidłowości:

1. Igły jednoroczne są przeważnie wzbogacone w K, Mg, Ni i P oraz na ogół w Cu i S.

2. Igły dwuletnie są zawsze wzbogacone w Ca, Hg, Mn, Na, Sr oraz przeważnie w Ba, Fe i Zn.

Na obszarze **Wigierskiego Parku Narodowego** największa wariancja składu chemicznego w plechach porostu *H. physodes* jest związana z największą odległością 12,0 km (poziomem wariancji 1) — Al, Ba, Ca, Mn, Pb i Sr oraz z najmniejszą 1,0-km (4) — P, S i Zn. Z kolei największa wariancja składu chemicznego w korze jest najbardziej związana z odległością 1,0-km — Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mn, P, S, Sr, Zn i pH. Tytan i częściowo Mg ujawniają największą wariancję w interwale 12,0 km.

W porównaniu z dwoma opisanymi parkami, Wigierski Park Narodowy daje niepowtarzalną możliwość interpretacji wyników analizy wariancji plech *H. physodes* i kory sosny *P. sylvestris*, z uwagi na obecność tych pierwszych w większości stanowisk badawczych oraz niewielkiego wpływu zanieczyszczeń atmosferycznych. Największa wariancja składu chemicznego w plechach porostu i korze



**Ryc. 6.** Korelacja między wartościami  $\delta^{34}\text{S}$  i koncentracjami siarki organicznej ( $R^2 = 0,15$ )

**Fig. 6.** Correlation between  $\delta^{34}\text{S}$  values and concentrations of organic sulfur ( $R^2 = 0.15$ )

**Tab. 2. Zakresy  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT org.}}$  i  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB org.}}$  w jednorocznych (2001) i dwuletnich (2000) igłach sosny *Pinus sylvestris* w Magurskim, Świętokrzyskim i Wigierskim Parku Narodowym**Table 1. Ranges of  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT org.}}$  and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB org.}}$  in one- and two-year old, i.e. 2001 and 2002, Scots pine needles from Magurski, Świętokrzyski and Wigierski National Parks

Park narodowy <i>national park</i>	Przedział wiekowy igieł sosny <i>pine needle age class</i>	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT org.}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB org.}}$
		‰	
Magurski	jednoroczne (2001) <i>one-year</i>	2,49 ÷ 4,78	-27,10 ÷ -30,05
	dwuletnie (2000) <i>two-year</i>	3,18 ÷ 4,53	-26,80 ÷ -29,88
Świętokrzyski	jednoroczne (2001) <i>one-year</i>	3,19 ÷ 4,75	-26,77 ÷ -28,44
	dwuletnie (2000) <i>two-year</i>	2,33 ÷ 4,17	-25,45 ÷ -27,17
Wigierski	jednoroczne (2001) <i>one-year</i>	2,47 ÷ 9,78	-26,10 ÷ -28,99
	dwuletnie (2000) <i>two-year</i>	3,04 ÷ 14,82	-25,95 ÷ -28,68

sosny jest związana z dwoma różnymi poziomami — odpowiednio 1 i 4 oraz 4, co świadczy o większym wpływie chemizmu atmosfery na porosty oraz gleby i podłoża skalnego na korę.

Zwraca uwagę zróżnicowanie w rozkładzie zawartości niektórych pierwiastków. Plechy porostu zawierają w stosunku do kory sosny wyraźnie podwyższone koncentracje (w nawiasach zakresy obserwowane): Cd (<0,5–0,6 ppm), Cu (5–7 ppm), Fe (252–818 ppm), Hg (0,131–0,209 ppm), K (1676–3042 ppm), Mg (279–961 ppm), Mn (30–160 ppm), Na (44–97 ppm), Ni (<1–1 ppm), P (477–1000 ppm), Pb (<5–9 ppm), S (836–1321 ppm), V (1–2 ppm) i Zn (50–84 ppm). Z kolei Al, Ca, Sr i Ti ujawniają zbliżone koncentracje w plechach porostu i w korze sosny. Na niektórych stanowiskach plechy wykazują wzbogacenie w wymienione pierwiastki, na innych natomiast kora. Odczyn kory sosny z Wigierskiego Parku Narodowego waha się od 3,47 do 4,11.

We wszystkich biowskaźnikach roślinnych z badanych parków siarka siarczanowa występuje w ilościach śladowych, stanowiąc 0,X do 0,0X% siarki organicznej. Zdecydowana przewaga siarki organicznej nad siarczanową może świadczyć o braku stresu spowodowanego przez substancje zanieczyszczające pochodzenia atmosferycznego ( $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_4^{-2}$ ) (Legge i in., 1988; Manninen i in., 1997).

W tab. 2 przedstawiono zakresy  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT org.}}$  i  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB org.}}$  w jednorocznych (2001) i dwuletnich (2000) igłach sosny *P. sylvestris* w badanych parkach. Z wyjątkiem trzech stanowisk w Wigierskim Parku Narodowym (I, IV, X), nie stwierdzono wyraźnego zróżnicowania  $\delta^{34}\text{S}$  w igłach sosny, jak również między dwoma przedziałami wiekowymi igieł. W Wigierskim Parku Narodowym  $\delta^{34}\text{S}$  igieł wykazują w wielu przypadkach niewielkie przesunięcie w kierunku wartości bardziej dodatnich, co może świadczyć o większym przyswajaniu przez igły siarki z gleb i skał macierzystych, niż z emisji atmosferycznych (Krouse, 1977). Wartości  $\delta^{34}\text{S}$  w igłach ze Świętokrzyskiego Parku Narodowego są zbliżone do uzyskanych we

wcześniejszych badaniach (Migaszewski & Paślawski, 1996; Migaszewski, 1998; Gałuszka, 2002). Wzrostowi koncentracji siarki organicznej towarzyszy niewielki spadek wartości  $\delta^{34}\text{S}$  (ryc. 6).

Rejestrowane koncentracje metali ciężkich i siarki w glebach są pochodzenia naturalnego i/lub antropogenicznego. Wielkość depozycji zanieczyszczeń atmosferycznych zależy od ich stężeń w atmosferze, lokalnej topografii i układów barycznych oraz kierunku i siły wiatru. Z kolei na koncentracje pierwiastków w biowskaźnikach roślinnych wpływają warunki topograficzne, klimatyczne, hydrologiczne i edaficzne oraz cechy fizjologiczne i genetyczne (Migaszewski & Gałuszka, 1998, 2003; Smith & Huyck, 1999; Migaszewski i in., 2001). Wykonane badania geochemiczne i biogeochemiczne wskazują na obecność podwyższonych koncentracji Cd i Zn (stan. VII), Cu i Pb (stan. VIII), Co, Cr, Fe, Ni i S (stan. I) oraz As, Hg i Mn (stan. IV)

w południowym sektorze Magurskiego Parku Narodowego, co może świadczyć o przemieszczaniu się zanieczyszczeń z terenu Słowacji. Na obszarze Świętokrzyskiego Parku Narodowego najwyższe zawartości Cd, Cu, Hg, Pb i S obserwuje się na stanowiskach V i VI (Łysica) i Zn — III (Psarska — S zbrocze), czyli w sektorze zachodnim parku. Porównania z wcześniejszymi badaniami (Migaszewski & Paślawski, 1996; Migaszewski, 1998) świadczą o utrzymującym się słabym tle zanieczyszczeń ponadregionalnych, pochodzących z rejonu Konina i obszaru morawsko-śląsko-krakowskiego. Wydaje się, że wpływ źródeł lokalnych jest obecnie niewielki.

Bardzo interesującym aspektem badań są fotografie wykonane podczas obserwacji powierzchni igieł sosny w skaningowym mikroskopie elektronowym. Wyraźnie zaznaczają się na nich (ryc. 5) idealnie sferyczne cząstki pyłów przemysłowych. Na podstawie wielkości tych cząstek oraz ich składu chemicznego można stwierdzić, że na terenie Magurskiego Parku Narodowego dominują pyły z niedalekich źródeł (transgraniczne z obszaru Słowacji). W Świętokrzyskim parku zaznacza się wpływ odległych źródeł, natomiast w Wigierskim spotyka się sporadycznie pyły głównie pochodzenia glebowego; w igłach nie stwierdzono także uszkodzeń aparatów szparkowych czy wosków epikutikularnych.

## Wnioski

Wykonane badania pozwalają na wyciągnięcie następujących konkluzji:

1. W badanych parkach narodowych największa wariancja składu chemicznego gleb jest związana głównie z najmniejszymi odległościami (poziomami wariancji 4 i 3). Zbliżoną prawidłowość zanotowano także dla igieł sosny *P. sylvestris* oraz kory z Wigierskiego Parku Narodowego, choć nie jest ona tak wyraźna jak w przypadku gleb. Wiąże się to z pewnością z bardziej złożonym wpływem wielu czynników biologicznych i środowiskowych na



przyswajanie składników odżywczych, w tym pierwiastków potencjalnie toksycznych. W porostach Wigierskiego Parku Narodowego największa część całkowitej wariacji przypada na dwa poziomy — największy (1) i najmniejszy (4), co wynika z przyswajania przez plechy porostu *H. physodes* różnych pierwiastków zarówno z powietrza, jak również pośrednio poprzez przemywaną korę także z gleb i podłoża skalnego.

2. W Wigierskim Parku Narodowym rejestruje się niższe koncentracje większości pierwiastków. Park ten może stanowić obszar odniesienia dla tego typu badań w Polsce.

3. Koncentracje wielu biopierwiastków w badanych roślinach z Wigierskiego Parku Narodowego osiągnęły prawdopodobnie poziom niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmu.

4. Przy obecnym stanie wiedzy trudno jest wyznaczyć dopuszczalne koncentracje substancji toksycznych (As, Cd, Cr, Hg i Pb oraz Cu, Mn i Zn) zarówno dla poszczególnych gatunków roślin, jak i ich konsumentów, jednak na podstawie wykonanych badań nie stwierdzono większego zagrożenia dla badanych ekosystemów leśnych.

5. Badania porównawcze koncentracji pierwiastków między jednorocznymi i dwuletnimi igłami sosny *P. sylvestris* oraz odpowiednio plechami porostu *H. physodes* i kory sosny, potwierdziły wcześniej zanotowane prawidłowości, tzn. wzbogacenie igieł jednorocznych w K, Mg, Ni, P i na ogół w Cu a dwuletnich w Ca, Hg, Na i przeważnie w Fe, Mn i Zn. Potwierdzono też bioakumulacyjne właściwości plech porostu w stosunku do kory sosny. Pierwsze z wymienionych wykazują wyraźne wzbogacenie w Cd, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, V i Zn, natomiast kora tylko w Ca.

6. Wyniki oznaczeń stosunków izotopowych siarki w igłach sosny *P. sylvestris*, przy jednocześnie śladowych koncentracjach siarki siarczanowej, wskazują na niewielki wpływ „kwaśnych” opadów na zarejestrowane delty siarki. Zbliżone wartości  $\delta^{34}\text{S}$  w igłach sosny z trzech badanych parków świadczą o podobnych źródłach antropogenicznych i naturalnych siarki oraz warunkach frakcjonowania izotopowego.

Autorzy składają podziękowanie zespołowi Prof. dr hab. Mariusza Oriona Jędryska z Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego za wykonanie oznaczeń izotopowych oraz Recenzentom za cenne i wnikliwie uwagi.

## Literatura

ANDERSON R.L., BANCROFT T.A. 1952 — Statistical Theory in Research. McGraw-Hill Book Co., Inc. New York-Toronto-London: 1-399.  
DMUCHOWSKI W. & BYTNEROWICZ A. 1995 — Monitoring environmental pollution in Poland by chemical analyses of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles. Environ. Pollut., 87: 87-104.

GAŁUSZKA A. 2003 — Rozkład pierwiastków śladowych i stabilnych izotopów siarki i ołowiu w wybranych elementach środowiska przyrodniczego Gór Świętokrzyskich. Prz. Geol., 51: 66-72.  
GOUGH L.P., SEVERSON R.C. & JACKSON L.L. 1988a — Determining Baseline Element Composition of Lichens. I. *Parmelia sulcata* at Theodore Roosevelt National Park, North Dakota. Water, Air, and Soil Pollut., 38: 157-167.  
GOUGH L.P., JACKSON L.L. & SACKLIN J.A. 1988b — Determining Baseline Element Composition of Lichens. II. *Hypogymnia entromorpha* and *Usnea* spp. at Redwood National Park, California. Water, Air, and Soil Pollut., 38: 169-180.  
GRODZIŃSKA K. 1971 — Acidification of tree bark as a measure of air pollution in Southern Poland. Bull. Acad. Pol. Sci., C1. II. 19: 189-195.  
KROUSE H.R. 1977 — Sulphur isotope abundance elucidates uptake of atmospheric sulphur emissions by vegetation. Nature, 265: 45-46.  
LEGGE A.H., BOGNER J.C. & KRUPA V.V. 1988 — Foliar sulphur species in pine: A new indicator of a forest ecosystem under air pollution stress. Environ. Pollut., 55: 15-27.  
MANAHAN S.E. 1994 — Environmental chemistry. CRS Press, Inc. Boca Raton-Ann Arbor-London-Tokyo.  
MANNINEN S., HUTTUNEN S. & PERÄMÄKI P. 1997 — Needle S fractions and S to N ratios as indices of SO<sub>2</sub> deposition. Water, Air, and Soil Pollut., 95: 227-298.  
MIGASZEWSKI Z.M. 1998 — Geochemistry of soils and vegetation of the Holy Cross Mts. between 1994 and 1996. Geol. Quart., 42: 99-110.  
MIGASZEWSKI Z.M. 1999 — Determining Organic Compound Ratios in Soils and Vegetation of the Holy Cross Mts, Poland. Water, Air, and Soil Pollut., 111: 123-138.  
MIGASZEWSKI Z.M. & GAŁUSZKA A. 1998 — Biogeochemical studies — the present state of knowledge. Prz. Geol., 46: 932-937.  
MIGASZEWSKI Z.M. & GAŁUSZKA A. 2003 — Zarys geochemii środowiska. Wydawnictwo Akademii Świętokrzyskiej w Kielcach.  
MIGASZEWSKI Z.M. & GAŁUSZKA A. (red.) 2003 — Ocena stopnia skażenia środowiska przyrodniczego w wybranych parkach narodowych w Polsce w świetle badań geochemicznych i biogeochemicznych. Centr. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. — Oddz. Święt. w Kielcach.  
MIGASZEWSKI Z.M., GAŁUSZKA A., ŚWIERCZ A. & KUCHARZYK J. 2001 — Element concentrations in soils, and plants bioindicators in selected habitats of the Holy Cross Mts, Poland. Water, Air, and Soil Pollut., 129: 369-386.  
MIGASZEWSKI Z.M., LAMOTHE P.J. & CROCK J.G. 1998 — Badania geochemiczne i biogeochemiczne w parkach narodowych. Prz. Geol., 46: 240-244.  
MIGASZEWSKI Z.M. & PASIĄWSKI P. 1996 — Trace element and sulfur stable isotope ratios in soils and vegetation of the Holy Cross Mountains. Geol. Quart., 40: 575-594.  
SEVERSON R.C., GOUGH L.P. & BOOM van den G. 1992 — Baseline Element Concentrations in Soils and Plants, Wattenmeer National Park, North and East Frisian Islands, Federal Republic of Germany. Water, Air, and Soil Pollut., 61: 169-184.  
SMITH K.S. & HUYCK H.O.L. 1999 — An Overview of the Abundance, Relative Mobility, Bioavailability, and Human Toxicity of Metals. [W:] G.S. Plumlee & J.J. Logsdon (red.) — The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A. Processes, Techniques, and Health Issues. Soc. of Econ. Geologists. Rev. in Econ. Geology, 6A: 29-69.  
ŚWIEBODA M. & KALEMBA A. 1979 — The bark of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) as a biological indicator of atmospheric air pollution. Acta Soc. Bot. Pol., 48: 539-549.  
TARVAINEN T. & SALMINEN R. 1997 — FOREGS Geochemical Mapping Field and Laboratory Manual. Geologian tutkimuskeskus, Opas XX: 1-38.