

STAN ŚRODOWISKA PRZYRODNICZEGO GÓR ŚWIĘTOKRZYSKICH W BADANIACH NAUKOWYCH I EDUKACJI ZAKŁADU GEOCHEMII I OCHRONY ŚRODOWISKA INSTYTUTU CHEMII AKADEMII ŚWIĘTOKRZYSKIEJ W KIELCACH

Zdzisław M. Migaszewski, Agnieszka Gałuszka

Migaszewski Z.M., Gałuszka A., 2002: Stan środowiska przyrodniczego Gór Świętokrzyskich w badaniach naukowych i edukacji Zakładu Geochemii i Ochrony Środowiska Instytutu Chemii Akademii Świętokrzyskiej w Kielcach (*The state of the environment in the Holy Cross Mts (Góry Świętokrzyskie) in research studies and education of the Geochemistry and Environment Division of the Institute of Chemistry, Świętokrzyska Academy in Kielce*), Regionalny Monitoring Środowiska Przyrodniczego nr 3. s. 125-131, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce.

Zarys treści: W publikacji omówiono zakres i metodykę badań prowadzonych w Zakładzie Geochemii i Ochrony Środowiska Instytutu Chemii Akademii Świętokrzyskiej w Kielcach. Przedstawiono w zarysie podstawowe zagadnienia metodyczne oraz wnioski z poszczególnych etapów badań.

Zdzisław M. Migaszewski, Agnieszka Gałuszka, Zakład Geochemii i Ochrony Środowiska, Instytut Chemii Akademii Świętokrzyskiej w Kielcach, ul. Chęcińska 1.

1. Wprowadzenie

Zakład Geochemii i Ochrony Środowiska Instytutu Chemii Akademii Świętokrzyskiej w Kielcach został utworzony w 1999 roku. Obok statutowej działalności edukacyjnej, Zakład prowadzi także badania geochemiczne i biogeochemiczne środowiska przyrodniczego w regionie świętokrzyskim. Zakres wymienionych badań obejmuje dwa podstawowe nurty:

1. Kompleksowe badania skał, gleb, biowskaźników roślinnych (porostów, mchów i sosny zwyczajnej) i pyłów przemysłowych na zawartość 30-50 pierwiastków śladowych, związków organicznych (wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, fenoli, polichlorowanych bifenyli i pestycydów chloroorganicznych) oraz stabilnych izotopów siarki i ołowiu. Stanowią one kontynuację prac zapoczątkowanych w Oddziale Świętokrzyskim Państwowego Instytutu Geologicznego w Kielcach w 1994 r. (Migaszewski, 1997). Analizy chemiczne są wykonywane w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie, natomiast izotopowe siarki w Pracowni Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Oznaczenia stabilnych izotopów ołowiu są wykonywane w U.S. Geological Survey w Denver (Gałuszka, 2002).
2. Badania wód powierzchniowych (cieków i zbiorników) oraz wód podziemnych (źródeł, wód kopalnianych)

w aspekcie ich jakości są prowadzone w ramach prac magisterskich i licencjackich.

Niniejszy artykuł przedstawia w zarysie podstawowe zagadnienia metodyczne oraz wnioski z poszczególnych etapów badań. Zostały one szczegółowo przedstawione przez autorów w licznych publikacjach krajowych i zagranicznych.

2. Metodyka badań

2.1. Wstępne prace terenowe

Każde opróbowanie powinno być poprzedzone rekonesansem obszaru badań, celem ustalenia aktualnego stanu środowiska przyrodniczego, wyboru właściwych typów gleb, gatunków roślin itp. Poczynione obserwacje stanowią podstawę do lokalizacji stanowisk badawczych, ustalenia zakresu planowanych prac terenowych oraz wyboru metody opróbowania. Jest to niezmiernie ważny etap w badaniach geochemicznych rzutujący na wiarygodność opróbowania oraz końcową interpretację uzyskanych wyników. Wymaga on ścisłej współpracy geochemika z chemikiem lub fizykiem oraz dodatkowo w zależności od rodzaju pobieranych próbek - z pedologiem, botanikiem, hydrobiologiem, hydrologiem, hydrogeologiem itp. Jeśli zakres badań obejmuje także faunę, wówczas w grupie rekonesansowej powinien znaleźć się odpowiedni specjalista z zakresu zoologii. Na tym etapie podejmuje się decyzje dotyczące wyboru metody i techniki opróbowania (Migaszewski i Gałuszka, w druku).

Przed pobraniem próbek skał, gleb, osadów wodnych, wód i biowskaźników roślinnych, należy sporządzić szkic terenu oraz kartę informacyjną, zawierającą podstawowe dane dotyczące wszystkich stanowisk badawczych: współrzędne geograficzne (w oparciu o Global Positioning System), warunki topograficzne, datę opróbowania, stan pogody, temperaturę powietrza, profil glebowy itp. W przypadku badań monitoringowych, dla każdego stanowiska badawczego powinno się wykonać zdjęcie fitosocjologiczne, przedstawiające stopień pokrycia powierzchni przez poszczególne gatunki roślin (Migaszewski i Gałuszka, w druku).

2.2. Pobieranie próbek

Z wieloletnich doświadczeń grup badawczych z U.S. Geological Survey, prowadzących badania geochemiczne i biogeochemiczne w ekosystemach lądowych wynika, że najlepsze „zdjęcie migawkowe” ogólnego stanu środowiska przyrodniczego dostarczają badania gleb i biowskaźników roślinnych oraz uzupełniające – wód, osadów i skał. W Europie najlepszymi biowskaźnikami roślinnymi są: porost *Hypogymnia physodes*, mchy *Hylocomium splendens*, *Pleurozium schreberi* i *Hypnum cupressiforme* oraz sosna zwyczajna (*Pinus sylvestris*). Autorzy niniejszego artykułu reprezentują pogląd, że w badaniach regionalnych wymienione biowskaźniki i gleby najlepiej charakteryzują reakcję środowiska na ponadnormatywny poziom zanieczyszczeń atmosferycznych.

Jednym z kluczowych problemów w metodyce badań środowiskowych jest właściwe opróbowanie – pobranie próbki reprezentatywnej. Przyjmuje się, że około 80% całkowitej wariancji błędu związane jest ze zmiennością geochemiczną (naturalną) (Ramsey i wsp., 1992).

Z każdego wydzielonego poziomu glebowego i podłoża skalnego pobierano próbki o wadze około 0,5-1 kg. Plechy porostu *H. physodes* wraz z korą pobierano z pojedynczych drzew sosny zwyczajnej *P. sylvestris*, miejscami także z brzozy *B. pendula* i dębu *Q. robur*. Porosty zbierano z wysokości od 25 cm do 2 m w ilości około 40 g. Rozdzielenia plech porostów od kory dokonano w dniu opróbowania. Dodatkowo, w tej samej ilości pobrano tkanki mchów oraz 1-roczone, 2- i 3-letnie igły sosny – te ostatnie w miarę możliwości ze szczytowych partii drzew. W przypadku szczegółowych badań na powierzchniach modelowych, próbki igieł pobrano z pojedynczych drzew, rosnących w odległości do 3 m od szybiku.

Z uwagi na śladowe koncentracje (rzędu ppm lub ppt) wielu pierwiastków, bardzo istotne jest ograniczenie w czasie pobierania próbek, wpływu substancji zanieczyszczających z zewnątrz. W trakcie opróbowania używano skrobaków, noży i łopatek ze stali nierdzewnej oraz niekiedy rękawiczek chirurgicznych. Nie noszono też biżuterii i innych wyrobów wykonanych z oznaczanych metali, nie palono papierosów oraz unikano wszelkich źródeł przypadkowych zanieczyszczeń, podobnie jak w czasie przechowywania, transportu i przygotowania próbek.

Próbki wytypowane do oznaczeń pierwiastków śladowych suszono wstępnie celem uniknięcia rozwoju grzybów i bakterii, a następnie przechowywano w torebkach papierowych. W przypadku oznaczeń związków organicznych, próbki przechowywano w nowych (!) słoikach

z ciemnego szkła z nakrętką teflonową izolowaną folią aluminiową, a następnie schłodzono do temperatury 10°C.

W przypadku wód, takie parametry jak np. pH, potencjał „redoks”, przewodnictwo elektrolityczne właściwe, mierzono na miejscu. Próbki wody do szczegółowych analiz na zawartość składników nieorganicznych pobierano w odrębnych butelkach polietylenowych (po dwie) w celu wykonania następujących oznaczeń (według zaleceń opracowanych dla Mapy Geochemicznej Europy – Tarvainen i Salminen, 1997):

- 500 ml (niefiltrowana i nieutrwalona) do analizy na aniony,
- 60 ml (filtrowana i nieutrwalona) do oznaczeń TOC,
- 30 ml (filtrowana i utrwalona – po 1,5 ml HCl 1:1) do oznaczeń pierwiastków śladowych przy użyciu ICP-AES i AAS,
- 100 ml (niefiltrowana i utrwalona jak wyżej) do oznaczeń rtęci.

Próbki wody przechowywano w temperaturze około 4°C i w ciągu 48 godzin dostarczono do laboratorium.

2.3. Przygotowanie pobranego materiału do badań laboratoryjnych

Przygotowanie próbek do analiz chemicznych na zawartość pierwiastków głównych i śladowych oraz związków organicznych składało się z kilku etapów.

Gleby:

1. Suszenie w temperaturze pokojowej;
2. Usunięcie zanieczyszczeń (liści, gałązek);
3. Rozdrobnienie w młynku agatowym;
4. Przesianie (do frakcji poniżej 2 mm);
5. Rozdrobnienie w młynku ceramicznym do frakcji poniżej 0,18 mm (lub 0,063 mm w przypadku analiz na zawartość związków organicznych);
6. Roztworzenie w wodzie królewskiej (oraz odpowiednio wydzielenie analizowanych związków organicznych przy użyciu dichlorometanu w aparacie Soxtec, metodą ekstrakcji typu ciecz-ciało stałe; odsiarczenie, a następnie zatężanie ekstraktów w aparacie TurboVap, z zastosowaniem techniki ze spiralnym nadmuchem azotu).

Próbka powinna być tak pobrana (a w przypadku osadów przesiana *in situ*), aby po rozdrobnieniu i przesianiu stanowiła materiał jednorodny.

Najwięcej kontrowersji budzi stosowana procedura roztwarzania próbek gleb i osadów. Stosowanie zbyt stężonych kwasów (HF i HClO₄) powoduje całkowite rozpuszczenie próbki, przy czym oznaczone zawartości pierwiastków reprezentują wartość średnią, powstałą z nałożenia się czynników antropogenicznych i naturalnych. Z drugiej jednak strony roztwarzanie próbki przy użyciu słabych kwasów, np. CH₃COOH lub HCl 1:4, nie daje nawet całkowitej koncentracji antropogenicznej, ponieważ znaczna część pierwiastków pochodzących z emisji atmosferycznych uwięziona jest w trudno rozpuszczalnych pyłach – tlenkach i wodorotlenkach metali, szklawie, syntetycznych krzemianach itp. Obecnie w większości laboratoriów chemicznych na świecie próbki trawi się najczęściej przy użyciu wody królewskiej (HCl-HNO₃ – 3:1).

Rośliny:

1. Wsuszenie i oczyszczenie, co zapobiega rozwojowi grzybów i bakterii;
2. Umieszczenie w zlewkach teflonowych i przepłukanie wodą zdejonizowaną;
3. Suszenie w temperaturze pokojowej;
4. Umieszczenie na sitach plastikowych;
5. Przemycie wodą zdejonizowaną;
6. Suszenie w temperaturze pokojowej;
7. Rozdrobnienie ręczne lub mechaniczne (pulsacyjne, na wolnych obrotach) w młynku Fritscha;
8. Przesianie (do frakcji poniżej 0,063 mm);
9. Spopielenie w piecu elektrycznym w temperaturze około 450°C; od 2001 r. stosuje się roztworzenie w kwasie azotowym (1:1) w zamkniętym systemie mikrofalowym.
10. Wydzielenie związków organicznych zgodnie z procedurą opisaną dla gleb; oczyszczenie ekstraktów z materiału roślinnego metodą chromatografii kolumnowej przy użyciu mieszaniny Florisil/heksan/-dichlorometan.

W przypadku próbek roślinnych najczęściej kontrowersji wzbudza płukanie. Zdaniem niektórych badaczy nie powinno się w ogóle przepłukiwać próbek roślinnych (szczególnie igieł lub liści), ponieważ w trakcie tego procesu usuwa się nie tylko zbędny pył płonny i/lub mineralny oraz pyłki zawierające wysokie koncentracje metali, lecz również łatwo rozpuszczalne związki metali występujące na powierzchniach igieł (liści) lub w ich woskach epikutularnych. Z drugiej jednak strony, oznaczenia As, Au, Ba, Co, Fe, K, Mo, Sb i Zn w gałązkach i liściach bylicy (*Artemisia tridentata*) oraz korze sosny wydmowej (lodgopole pine) (*Pinus contorta*) wykazały, że płukanie próbek przez jedną godzinę wodą zdejonizowaną w systemie ultradźwiękowym powoduje jedynie spadek zawartości potasu (Dunn i wsp., 1992). Zdaniem autorów niniejszego artykułu próbki roślinne niepłukane dają sumaryczną zawartość egzogeniczną i endogeniczną określonego pierwiastka. Pierwsza z wymienionych jest związana z różnego rodzaju zanieczyszczeniami zewnętrznymi osadzonymi na powierzchni roślin, natomiast zawartość endogeniczna stanowi integralną część roślin (Migaszewski i Gałuszka, w druku).

Tak przygotowany materiał poddano następnie analizie chemicznej i izotopowej. Z badanej ilości, 10% próbek wybranych losowo poddano rutynowym badaniom kontrolnym, a 5% w odniesieniu do wzorców międzynarodowych.

2.4. Metody analityczne

Analizy chemiczne zostały wykonane zgodnie z metodyką stosowaną w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie dla próbek środowiskowych (gleb i roślinności). Zakres technik, wykorzystanych do oznaczenia pierwiastków śladowych, związków organicznych oraz pH, TIC i TOC, obejmował:

1. Emisyjną spektrometrię atomową z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-AES) – Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, Y, Yb, Zn, Zr;

2. Atomową spektrometrię absorpcyjną (AAS):
 - technikę płomieniową (FAAS) – Ag, Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, Ti, V, Zn,
 - technikę atomizacji elektrotermicznej (ETA-AAS) – Au, Pd, Pt, Tl,
 - technikę generacji wodorków (HG-AAS) – As i Se,
 - technikę zimnych par (CV-AAS) – Hg;
3. Fluorescencję rentgenowską (XRF) – Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Ti, V, W, Y, Zn, Zr;
4. Aktywację neutronową (INAA) – pierwiastki ziem rzadkich, As, Au, Ba, Br, Co, Cr, Hf, Ir, La, Na, Os, Pd, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Ta, W;
5. Klasyczną analizę chemiczną:
 - metodę wagową – SO₂, S;
 - metodę spektrofotometryczną – Fe, Mn, Mo, Th, Ti, W, Zr, kationy wymienne;
 - metodę kompleksometryczną – Al, Ca, Mg;
 - metodę fluorymetryczną – U;
 - metodę z elektrodą jonoselektywną – Cl, F;
 - pomiar pH;
 - metodę miareczkowania kulometrycznego – AOX, CO₂, S, TOC;
6. Fluorymetrię laserową – U;
7. Chromatografię gazową (GC, GC-MS) – węglowodory aromatyczne i ich pochodne;
8. Chromatografię cieczową (HPLC, HPLC-MS) – WWA, fenole i pestycydy w wodach.

W przypadku gleb i osadów wodnych dokonano również oznaczeń uziarnienia, gęstości objętościowej i strat prażenia.

W badaniach nad morfologią biowskaźników roślinnych korzystano z mikroskopu optycznego i skaningowego mikroskopu elektronowego. Zawartość poszczególnych faz mineralnych w glebach określono przy użyciu rentgenowskiej analizy dyfraktometrycznej (CLCh PIG w Warszawie). Badania składu mineralnego pyłów osadzonych na roślinach wykonano przy użyciu mikroanalizy rentgenowskiej (Pracownia Mikroskopii Elektronowej PIG w Warszawie). Skały podłoża badano klasycznymi metodami petrograficznymi.

Stabilne izotopy siarki (Pracownia Spektrometrii Mas UMCS w Lublinie) i ołowiu (U.S. Geological Survey w Denver) oznaczano metodą spektrometrii masowej.

3. Przegląd etapów badań gleb i biowskaźników roślinnych

W pierwszym etapie badań (lata 1994–1996) wyznaczono 14 stanowisk badawczych (7 na terenie Świętokrzyskiego Parku Narodowego, 7 na pozostałym obszarze Gór Świętokrzyskich), w obrębie których znajdowały się po dwa punkty opróbowania (ryc. 1). Lokalizację wymienionych stanowisk oparto wówczas na metodzie „sztangi” („barbell”) i ANOVA (Migaszewski i Paślowski, 1996; Migaszewski, 1997, 1999, 2000). W każdym roku badań wykonano oznaczenia 30-50 pierwiastków śladowych, stabilnych izotopów siarki ($\delta^{34}\text{S}$), pH, TIC, TOC, a w 1996 r. także wybranych związków organicznych obejmujących 17 wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA), 11 fenoli, 7 polichlorowanych bifenyli (PCB),

Rośliny:

1. Wsuszenie i oczyszczenie, co zapobiega rozwojowi grzybów i bakterii;
2. Umieszczenie w zlewkach teflonowych i przepłukanie wodą zdejonizowaną;
3. Suszenie w temperaturze pokojowej;
4. Umieszczenie na sitach plastikowych;
5. Przemycie wodą zdejonizowaną;
6. Suszenie w temperaturze pokojowej;
7. Rozdrobnienie ręczne lub mechaniczne (pulsacyjne, na wolnych obrotach) w młynku Fritscha;
8. Przesianie (do frakcji poniżej 0,063 mm);
9. Spopielenie w piecu elektrycznym w temperaturze około 450°C; od 2001 r. stosuje się roztworzenie w kwasie azotowym (1:1) w zamkniętym systemie mikrofalowym.
10. Wydzielenie związków organicznych zgodnie z procedurą opisaną dla gleb; oczyszczenie ekstraktów z materiału roślinnego metodą chromatografii kolumnowej przy użyciu mieszaniny Florisil/heksan/-dichlorometan.

W przypadku próbek roślinnych najczęściej kontrowersji wzbudza płukanie. Zdaniem niektórych badaczy nie powinno się w ogóle przepłukiwać próbek roślinnych (szczególnie igieł lub liści), ponieważ w trakcie tego procesu usuwa się nie tylko zbędny pył płonny i/lub mineralny oraz pyłki zawierające wysokie koncentracje metali, lecz również łatwo rozpuszczalne związki metali występujące na powierzchniach igieł (liści) lub w ich woskach epikutularnych. Z drugiej jednak strony, oznaczenia As, Au, Ba, Co, Fe, K, Mo, Sb i Zn w gałązkach i liściach bylicy (*Artemisia tridentata*) oraz korze sosny wydmowej (lodgopole pine) (*Pinus contorta*) wykazały, że płukanie próbek przez jedną godzinę wodą zdejonizowaną w systemie ultradźwiękowym powoduje jedynie spadek zawartości potasu (Dunn i wsp., 1992). Zdaniem autorów niniejszego artykułu próbki roślinne niepłukane dają sumaryczną zawartość egzogeniczną i endogeniczną określonego pierwiastka. Pierwsza z wymienionych jest związana z różnego rodzaju zanieczyszczeniami zewnętrznymi osadzonymi na powierzchni roślin, natomiast zawartość endogeniczna stanowi integralną część roślin (Migaszewski i Gałuszka, w druku).

Tak przygotowany materiał poddano następnie analizie chemicznej i izotopowej. Z badanej ilości, 10% próbek wybranych losowo poddano rutynowym badaniom kontrolnym, a 5% w odniesieniu do wzorców międzynarodowych.

2.4. Metody analityczne

Analizy chemiczne zostały wykonane zgodnie z metodyką stosowaną w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie dla próbek środowiskowych (gleb i roślinności). Zakres technik, wykorzystanych do oznaczenia pierwiastków śladowych, związków organicznych oraz pH, TIC i TOC, obejmował:

1. Emisyjną spektrometrię atomową z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-AES) – Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, Y, Yb, Zn, Zr;

2. Atomową spektrometrię absorpcyjną (AAS):
 - technikę płomieniową (FAAS) – Ag, Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, Ti, V, Zn,
 - technikę atomizacji elektrotermicznej (ETA-AAS) – Au, Pd, Pt, Tl,
 - technikę generacji wodorków (HG-AAS) – As i Se,
 - technikę zimnych par (CV-AAS) – Hg;
3. Fluorescencję rentgenowską (XRF) – Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Ti, V, W, Y, Zn, Zr;
4. Aktywację neutronową (INAA) – pierwiastki ziem rzadkich, As, Au, Ba, Br, Co, Cr, Hf, Ir, La, Na, Os, Pd, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Ta, W;
5. Klasyczną analizę chemiczną:
 - metodę wagową – SO₂, S;
 - metodę spektrofotometryczną – Fe, Mn, Mo, Th, Ti, W, Zr, kationy wymienne;
 - metodę kompleksometryczną – Al, Ca, Mg;
 - metodę fluorymetryczną – U;
 - metodę z elektrodą jonoselektywną – Cl, F;
 - pomiar pH;
 - metodę miareczkowania kulometrycznego – AOX, CO₂, S, TOC;
6. Fluorymetrię laserową – U;
7. Chromatografię gazową (GC, GC-MS) – węglowodory aromatyczne i ich pochodne;
8. Chromatografię cieczową (HPLC, HPLC-MS) – WWA, fenole i pestycydy w wodach.

W przypadku gleb i osadów wodnych dokonano również oznaczeń uziarnienia, gęstości objętościowej i strat prażenia.

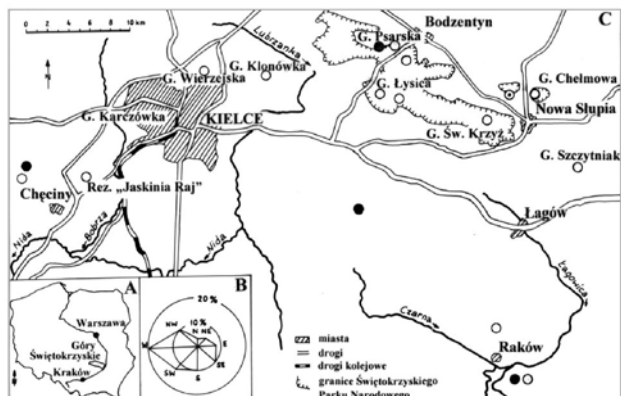
W badaniach nad morfologią biowskaźników roślinnych korzystano z mikroskopu optycznego i skaningowego mikroskopu elektronowego. Zawartość poszczególnych faz mineralnych w glebach określono przy użyciu rentgenowskiej analizy dyfraktometrycznej (CLCh PIG w Warszawie). Badania składu mineralnego pyłów osadzonych na roślinach wykonano przy użyciu mikroanalizy rentgenowskiej (Pracownia Mikroskopii Elektronowej PIG w Warszawie). Skały podłoża badano klasycznymi metodami petrograficznymi.

Stabilne izotopy siarki (Pracownia Spektrometrii Mas UMCS w Lublinie) i ołowiu (U.S. Geological Survey w Denver) oznaczano metodą spektrometrii masowej.

3. Przegląd etapów badań gleb i biowskaźników roślinnych

W pierwszym etapie badań (lata 1994–1996) wyznaczono 14 stanowisk badawczych (7 na terenie Świętokrzyskiego Parku Narodowego, 7 na pozostałym obszarze Gór Świętokrzyskich), w obrębie których znajdowały się po dwa punkty opróbowania (ryc. 1). Lokalizację wymienionych stanowisk oparto wówczas na metodzie „sztangi” („barbell”) i ANOVA (Migaszewski i Paślowski, 1996; Migaszewski, 1997, 1999, 2000). W każdym roku badań wykonano oznaczenia 30-50 pierwiastków śladowych, stabilnych izotopów siarki ($\delta^{34}\text{S}$), pH, TIC, TOC, a w 1996 r. także wybranych związków organicznych obejmujących 17 wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA), 11 fenoli, 7 polichlorowanych bifenyli (PCB),

17 pestycydów chloroorganicznych (Migaszewski i wsp., 1996; Migaszewski, 1999).



Ryc. 1. Obszar badań geochemicznych i biogeochemicznych:
 A - Góry Świętokrzyskie na tle mapy Polski; B - róża wiatrów;
 C - mapa przedstawiająca lokalizację stanowisk badawczych:
 ○ - stanowiska badawcze w pierwszym etapie badań (1994-1996);
 ● - stanowiska badawcze w drugim etapie badań (1998 r.);
 ⊙ - stanowisko wspólne

Fig. 1. Area covered by geochemical and biogeochemical studies:
 A - Holy Cross Mts versus sketch map of Poland; B - wind rose;
 C - map showing location of investigation sites:
 ○ - sites from first stage (1994-1996);
 ● - sites from second stage (1998 r.);
 ⊙ - common sites)

Wymienione badania stały się podstawą do ustalenia aktualnych i oczekiwanych (na poziomie ufności 0,95) zakresów koncentracji pierwiastków i związków (element and organic baseline concentrations) dla gleb, porostu, mchów, sosny w regionie świętokrzyskim. Stanowią one poziom odniesienia do monitorowania wszelkich zmian koncentracji składników w wymienionych elementach środowiska przyrodniczego w kolejnych etapach badań (tab. 1). Do unikalnych należy zaliczyć zastosowanie metody „sztangi” i ANOVA, która pozwoliła na uzyskanie, przy minimalnej liczbie pobranych próbek, wyczerpujących informacji statystycznych odnośnie średnich geometrycznych oraz obserwowanych i oczekiwanych zakresów koncentracji poszczególnych składników chemicznych, jak też określenia stopnia ich zmienności - procentowego rozbitcia na poszczególne poziomy (odległości). Nowością było wykonanie po raz pierwszy w kraju kilkuset oznaczeń izotopów siarki w wymienionych mediach i pyłach przemysłowych oraz podstawowych grup związków organicznych w biowskaźnikach roślinnych. Zwrócono też uwagę na potrzebę wykonywania oznaczeń rtęci, często pomijanej w badaniach biomonitoringowych, jak również na wpływ kory różnych gatunków drzew na skład chemiczny i izotopowy plech porostu *H. physodes* (tab. 2).

Drugi etap badań (1998 r.) prowadzono w pięciu wybranych stanowiskach badawczych (Góra Psarska, Las Serwis, Wymysłów k. Daleszyc, Chańcza k. Rakowa i Stokówka). Od poprzedniego etapu różnił się on szczegółowym opróbowaniem pełnych profili glebowych (Migaszewski i wsp., 1999, 2001a, b) oraz wykonaniem analiz specyjalnych gleb - polegających na określeniu szczegółowego rozkładu zawartości pierwiastków śladowych między różnymi formami („frakcjami”) mineralnymi: „wymienialną-ilastą”, „węglanową”, łatwo redukującą się „flenkową-Mn”, przeciętnie redukującą się „flenkową-Fe”, „organiczną i/lub siarczkową” oraz „rezydualną” (Kucharczyk i wsp., 2000; Migaszewski i wsp., 2001a).

Tab. 1. Zakresy koncentracji pierwiastków śladowych, pH, TIC, TOC i związków organicznych oraz wartości $\delta^{34}\text{S}$ w glebach (poziomie A), plechach porostu *Hypogymnia physodes*, kory i igieł sosny zwyczajnej oraz tkanek mchów (*Hylocomium splendens*, *Hypnum cupressiforme*, *Pleurozium schreberi*) w latach 1994-1996 na obszarze Gór Świętokrzyskich

Tab. 1. Concentration ranges of trace elements, pH, TIC, TOC and organic groups, and $\delta^{34}\text{S}$ in topsoils (horizon A), *Hypogymnia physodes* (lichen) thalli, Scots pine bark and needles, and *Hylocomium splendens*, *Hypnum cupressiforme*, *Pleurozium schreberi* (moss) tissues during 1994-1996 in the Holy Cross Mts

Składniki	Pierwiastki śladowe, pH, TIC, TOC i $\delta^{34}\text{S}$				
	Gleby (n=56)	Plechy porostu* (n=28)	Kora sosny* (n=22)	Igły sosny** (n=80)	Tkanki mchów*** (n=11)
Al (%)	0,15 - 2,39	0,04 - 0,08	0,04 - 0,09	<0,01 - 0,07	0,04 - 0,10
As (ppm)	<5 - 41	<3 - 3	<3	<2	<2 - 2
B (ppm)	-	2 - 4	1 - 4	10 - 29	-
Ba (ppm)	14 - 215	6 - 27	14 - 55	<1 - 19	10 - 31
Ca (%)	<0,01 - 12,40	0,07 - 0,83	0,17 - 0,55	0,12 - 0,94	0,22 - 0,82
Cd (ppm)	<0,5 - 1,9	<0,5 - 1,1	<0,5 - 1,1	0,1 - 1,0	0,5 - 1,0
Ce (ppm)	4 - 29	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Co (ppm)	<1 - 18	<1	<1	<1	<1
Cr (ppm)	2 - 25	2 - 4	<1 - 4	<1 - 3	2 - 5
Cu (ppm)	5 - 259	4 - 24	3 - 12	2 - 18	7 - 13
Fe (%)	0,12 - 2,00	0,08 - 0,17	0,03 - 0,11	<0,01 - 0,02	0,03 - 0,09
Hg (ppb)	8 - 1100	170 - 285	61 - 156	10 - 601	20 - 140
K (%)	0,02 - 0,28	0,16 - 0,28	0,01 - 0,04	0,32 - 1,0	0,41 - 0,63
La (ppm)	3 - 24	0,6 - 1,0	0,3 - 1,3	<0,1 - 0,2	0,3 - 1,0
Li (ppm)	1 - 29	<1 - 2	<1 - 1	<1 - 1	<1 - 1
Mg (%)	0,01 - 4,97	0,02 - 0,03	<0,01 - 0,01	0,04 - 0,18	0,05 - 0,09
Mn (ppm)	16 - 4870	25 - 76	12 - 61	16 - 1790	40 - 386
Na (%)	<0,01 - 0,03	0,005 - 0,014	<0,005	<0,01 - 0,03	0,01 - 0,02
Nd (ppm)	2 - 14	<1	<1	<1	<1
Ni (ppm)	<1 - 28	<1 - 2	<1 - 2	<1 - 17	1 - 3
P (%)	0,007 - 0,075	0,048 - 0,083	0,008 - 0,020	0,040 - 0,269	0,101 - 0,183
Pb (ppm)	<3 - 398	5 - 36	19 - 82	1 - 9	12 - 56
pH	3,3 - 8,1	-	3,30 - 4,48	-	-
S (%)	<0,005 - 0,152	0,034 - 0,120	0,015 - 0,071	0,041 - 0,104	0,052 - 0,097
Sr (ppm)	2 - 66	3 - 5	4 - 11	1 - 14	6 - 11
Ti (ppm)	21 - 487	19 - 41	7 - 26	<1 - 5	1 - 19
TIC	0,01 - 7,28	-	-	-	-
TOC	0,13 - 33,97	-	-	-	-
U (ppm)	0,2 - 8,8	<0,01	-	<0,01	<0,01
V (ppm)	1 - 36	2 - 5	<1 - 5	<1	<10 - 10
Y (ppm)	<1 - 12	0,4 - 0,9	0,3 - 1,0	<0,1	0,2 - 0,6
Yb (ppm)	<0,1 - 2,7	0,02 - 0,08	0,03 - 0,08	<0,01 - 0,01	0,01 - 0,05
Zn (ppm)	8 - 166	72 - 170	12 - 27	24 - 154	44 - 89
$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	0,6 - 6,6	3,2 - 5,1	1,9 - 4,5	1,1 - 6,2	2,7 - 4,2
Związki organiczne ($\Sigma 17$ WWA, $\Sigma 11$ fenoli, $\Sigma 7$ PCB, $\Sigma 18$ pestycydów)****					
Grupy związków	Gleby (n=28)	Plechy porostu (4)	Kora sosny	Igły sosny (12)	Tkanki mchów
WWA (ppb)	21,86 - 1905,83	71,09 - 125,03	-	5,52 - 337,08	-
Fenole (ppb)	2,64 - 7,57	-	-	0,00 - 45,61	-
PCB (ppb)	0,00 - 21,36	1,45 - 3,36	-	0,00 - 4,57	-
Pestycydy (ppb)	0,00 - 244,91	31,35 - 47,15	-	0,00 - 39,33	-

W trzecim etapie badań (2000 r.) dokonano oznaczeń koncentracji WWA i fenoli w szczegółowych profilach glebowych i biowskaźnikach roślinnych z Góry Psarskiej, Wymysłów k. Daleszyc i Stokówki (Migaszewski i Gałuszka, 2001; Migaszewski i wsp., 2002). Najwyższe koncentracje WWA (1887 ppb) stwierdzono w poziomach O i A, a szczególnie z uwagi na właściwości sorpcyjne, w podpoziomie fermentacyjno-humusowym (Ofh) (tab. 3). Zarejestrowano też dużą zmienność koncentracji WWA w różnych gatunkach roślin lub w poszczególnych częściach anatomicznych i morfologicznych tego samego gatunku w obrębie jednego stanowiska badawczego, co wskazuje na zróżnicowaną bioakumulację oznaczanych węglowodorów. Fenole wytwarzane są głównie przez rośliny, a najwyższe ich koncentracje (1217 ppb) zanotowano w igłach sosny (tab. 4).

Tab. 2. Koncentracje wybranych pierwiastków śladowych w plechach porostu *Hypogymnia physodes* z różnych drzew liściastych i szpilkowych na obszarze Gór Świętokrzyskich (Migaszewski, 1997)

Tab. 2. Concentrations of selected trace elements in *Hypogymnia physodes* thalli from different deciduous and coniferous trees in the Holy Cross Mts (Migaszewski, 1997)

Stanowisko-drzewo	Ba ppm	Ca %	Cd ppm	Cu ppm	Fe %	Hg ppm	K %	Mn ppm	P %	Pb ppm	Ti ppm	Zn ppm
C-brzoza	40	0,19	0,8	7	0,08	0,17	0,30	144	0,179	25	18	71
C-sosna	18	0,08	1,0	7	0,09	-	0,22	53	-	16	-	170
F/1-brzoza	13	0,49	0,8	6	0,05	0,13	0,30	108	0,087	33	15	138
F/1-sosna	8	0,15	0,9	8	0,09	0,17	0,23	38	0,067	14	19	98
I-dąb	55	0,51	0,6	10	0,10	0,23	0,33	230	0,129	23	30	93
I-sosna	10	0,10	0,9	8	0,10	0,24	0,24	51	0,083	18	28	100
II-dąb	92	2,24	1,3	11	0,06	0,19	0,25	525	0,092	16	18	66
II-sosna	11	0,25	1,1	10	0,09	0,21	0,26	76	0,080	18	26	108
IV-jarzębina	43	1,22	1,1	11	0,15	0,27	0,23	95	0,078	99	44	133
IV-jodła	25	0,20	0,9	12	0,23	0,33	0,20	66	0,085	39	46	113
VII-jarzębina	59	0,66	0,7	11	0,25	-	0,23	97	0,083	83	70	145
VII-jodła	30	0,11	0,9	13	0,26	0,27	0,19	44	0,079	48	73	120

Gatunki drzew: brzoza – *Betula pendula*, dąb – *Quercus petraea*, jarzębina – *Sorbus aucuparia*, jodła – *Abies alba*, sosna – *Pinus sylvestris*.

Stanowiska badawcze: C – Wierzejska, F – około 2 km na N od Rakowa, II – Czarny Las, IV – Łysica, VII – Święty Krzyż.

Tab. 3. Koncentracje Σ17 WWA i Σ11 fenoli w poziomach glebowych w Wymysłowie koło Daleszyc (Migaszewski i Gałuszka, 2001)

Tab. 3. Concentrations of Σ17 PAHs and Σ11 phenols in soil horizons at Wymysłów near Daleszyce (Migaszewski and Gałuszka, 2001)

Stanowisko	Gleba /skała	Σ17 WWA ppb	Σ11 fenoli ppb
Wymysłów	OI	648	3
	Ofh	1887	<2
	AE	60	28
	Bvfe	17	19
	Bv	8	6
	C1	3	7
	C2	5	3

Tab. 4. Koncentracje Σ17 WWA i Σ11 fenoli w różnych częściach pojedynczej sosny *P. sylvestris* w Wymysłowie k. Daleszyc (Migaszewski i Gałuszka, 2001)

Tab. 4. Concentrations of Σ17 PAHs and Σ11 phenols in different parts of a single pine *Pinus sylvestris* at Wymysłów near Daleszyce (Migaszewski and Gałuszka, 2001)

Części sosny	Σ17 WWA ppb	Σ11 fenoli ppb
Igły 2-letnie	216	379
Igły 1-roczone	99	1128
Pędy 1-roczone	118	58
Plechki porostu	1698	<8
Kora sosny	383	50
Drewno zew. (biel)	72	373
Drewno wew. (rdzeń+twardziel)	67	26
Korzeń sosny	57	<8

Badania wykonane przez Gałuskę (2002) miały na celu przedstawienie zależności między składem chemicznym i izotopowym skał, gleb i biowskaźników roślinnych w wymienionych trzech stanowiskach w Górach Świętokrzyskich. Szczególną uwagę zwrócono przy tym na odwołanie warunków mobilizacji pierwiastków. Autorka podjęła też próbę określenia regionalnego tła geochemicznego i biogeochemicznego (element background concentrations). Nowością w Polsce były oznaczenia składu izotopowego ołowiu w glebach i igłach sosny na Stokówce (tab. 5).

Tab. 5. Koncentracje i skład izotopowy ołowiu i siarki w poziomach glebowych, wapieniu, galenie i igłach sosny ze Stokówki (Gałuszka, 2002)

Tab. 5. Concentrations and isotope composition of lead and sulfur in soil horizons, limestone, galena, and Scots pine needles from Stokówka Mf. (Gałuszka, 2002)

Igły sosny poziomy glebowe	Pb ppm	204/206 Pb ±0,001	207/206 Pb ±0,001	208/206 Pb ±0,002	S ppm	δ ³⁴ S ‰
igły 1-roczone (sosna 3)	<5	0,054	0,844	2,074	966	4,3
igły 1-roczone (sosna 1)	<5	0,054	0,852	2,084	990	5,5
Of	139	0,054	0,848	2,089	340	22,1
A	118	0,055	0,849	2,089	230	16,0
BbrC	63	0,054	0,845	2,088	110	12,4
Cca	104	0,054	0,844	2,082	100	33,7
wapień	26	0,054	0,848	2,082	100	19,0
galena	-	0,058	0,851	2,027	-	*-8,4

*średnia z 4 pomiarów (zakres od -2,5 do -12,6‰)

4. Badania wód powierzchniowych i kopalnianych

Oznaczenia koncentracji wybranych jonów (azotanów, azotynów, amonu, siarczanów, chlorków, fosforanów, cynku) oraz pH, potencjału redoks, przewodnictwa elektrolitycznego właściwego i zasadowości w wodach ciekłych powierzchniowych (Dobruchna, Hutka, Silnica, zbiorniki w rezerwach przyrody Kielc, wybrane źródła na terenie Świętokrzyskiego Parku Narodowego) i w wodach kopalnianych (kamieniołomy „Ostrówka” i „Trzuskawica”) są wykonywane przy użyciu sprzętu polowego w ramach badań statutowych Zakładu Geochemii i Ochrony Środowiska od 2000 roku. Do najbardziej interesujących należą badania w 8 punktach wzdłuż całego biegu Silnicy, które w przyszłości można przekształcić w stałe punkty monitoringowe (Kamola, 2002) oraz odpowiednio Hutki (Bzdawka, 2001). Te ostatnie udowodniły, że eksploatacja wapienia prowadzona w kamieniołomie „Ostrówka” przy użyciu materiałów wybuchowych, nie prowadzi do wzrostu koncentracji związków azotu w rzece Hutce.

5. Działalność edukacyjno-popularyzatorska

Program edukacyjny realizowany w Zakładzie Geochemii i Ochrony Środowiska w Instytucie Chemii Akademii Świętokrzyskiej w Kielcach uwzględnia specyfikę i złożoność problematyki geochemii środowiska. Jej charakter interdyscyplinarny został podkreślony w doborze uzupełniających wykładów, konwersatoriów, seminariów i ćwiczeń z zakresu podstaw krystalografii, mineralogii, petrologii, geochemii, fizyki (izotopów, promieniowania elektromagnetycznego, teledetekcji), geologii środowiska, gleboznawstwa, ekologii, toksykologii, inżynierii i technologii itp. (tab. 6). Integralny program nauczania geochemii środowiska obejmuje też uzupełniające aspekty nauk o środowisku przyrodniczym – społeczne, prawne i filozoficzne.

Ważną pozycję w programie edukacyjnym odgrywa organizowanie, tzw. wycieczek geologiczno-ekologicznych, w trakcie których są omawiane różne zagadnienia związane z ochroną środowiska, pobieraniem próbek, wykonywaniem analiz chemicznych w terenie itp. Stopniowo jest rozwijany kierunek geo- i ekoanalityczny uwzględnia specyfikę materiałów środowiskowych oraz odpowiedniego przygotowania próbek do analiz chemicznych, izotopowych i mineralogiczno-petrograficznych. Program edukacyjny obejmuje też zwiedzanie laboratoriów środowiskowych

(np. Centralnego Laboratorium Chemicznego Państwowego Instytutu Geologicznego, Stacji Bazowych Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego) celem zapoznania studentów z najnowszymi trendami w zakresie wyposażenia i stosowanych metod badawczych.

Tab. 6. Program nauczania z zakresu geochemii środowiska dla studentów studiów dziennych w Instytucie Chemii Akademii Świętokrzyskiej w Kielcach

Tab. 6. *Courses of study in environmental geochemistry for regular students at the Institute of Chemistry, Świętokrzyska Academy in Kielce.*

Rok studiów	Przedmioty	Formy dydaktyczne
I	Wstęp do nauk o środowisku przyrodniczym	Wykłady + konwersatoria
II	Elementy prawa ochrony środowiska	Wykłady
III	Geochemia i biogeochemia środowiska	Wykłady + seminaria
IV	Analiza próbek środowiskowych	Ćwiczenia laboratoryjne
IV	Inżynieria i technologia środowiska	Wykłady + wycieczki
I-V	Studenckie Koło Naukowe „Kalcyt”	Wycieczki + badania naukowe + grupy dyskusyjne + odczyty + publikacje

Ważną rolę w omawianym programie spełnia studenckie koło naukowe „Kalcyt”, skupiające młodzież o zainteresowaniach w zakresie ochrony środowiska. Stanowi ono uzupełnienie programu studiów, a zakres jego działalności obejmuje wycieczki geoekologiczne, panele dyskusyjne i uczestnictwo w naukowych konferencjach studenckich.

Odrębne zagadnienie stanowi propagowanie osiągnięć geochemii środowiska w społeczeństwie. Cel ten jest realizowany przez aktywny udział w lokalnych imprezach ekologicznych, na których jest dokonywana prezentacja problematyki skażeń chemicznych w środowisku przyrodniczym oraz ich wpływu na stan ekosystemów i zdrowie samego człowieka. Jedną z form popularyzacji geochemii środowiska w społeczeństwie regionu świętokrzyskiego było uczestnictwo Zakładu Geochemii i Ochrony Środowiska w dwóch Kieleckich Festiwalach Nauki w latach 2000 i 2001 (Gałuszka, 2001; Migaszewski i Gałuszka, 2002).

6. Wnioski

Badania geochemiczne i biogeochemiczne w Górach Świętokrzyskich będą kontynuowane zarówno w zakresie monitoringu koncentracji pierwiastków śladowych i związków organicznych w glebach i biowskaźnikach roślinnych, jak również ustalenia regionalnego tła tych składników. Zakres badań będzie też obejmował interakcje geochemiczne w systemach gleby – biowskaźniki roślinne – atmosfera. Dodatkowo, planuje się rozszerzenie podstawowych analiz chemicznych wód cieków powierzchniowych, zbiorników i źródeł regionu świętokrzyskiego.

Koncentracje potencjalnie toksycznych pierwiastków śladowych i związków organicznych w glebach i roślinach Gór Świętokrzyskich powinny być przedmiotem dalszych badań w aspekcie ich wpływu na stan zdrowotny zwierząt i człowieka. Wymaga to jednak wykonywania oznaczeń koncentracji biodostępnych wymienionych składników przy użyciu metod i technik specjacji mineralnej i fizykochemicznej. Większą uwagę należy też zwrócić na

zwiększenie liczby oznaczeń rtęci, talu i selenu – pierwiastków o potencjalnych własnościach toksycznych.

Geochemia środowiska to nauka interdyscyplinarna, korzystająca nie tylko z osiągnięć wielu dziedzin wiedzy, lecz również stawiająca przed nimi nowe wyzwania. Dzięki tym cechom jest ona przykładem dyscypliny naukowej reprezentującej całościową wizję przyrody, co daje jej szczególną pozycję w grupie nauk o środowisku przyrodniczym.

7. Literatura

- Bzdawka M., 2001:** *Wpływ eksploatacji i przeróbki wapieni w KZPW „Miedzianka” na skład chemiczny wód rzeki Hutki.* Arch. Akad. Święt. w Kielcach.
- Dunn C.F., Erdman J.A., Hall G., Smith S.C., 1992:** *Biogeochemical Exploration Simplified.* Notes for a short course on methods of biogeochemical and geobotanical prospecting – with emphasis on arid terrains: 1-187 (niepubl.).
- Gałuszka A., 2000:** *Laboratorium w walizce – polowe metody analizy próbek środowiskowych.* W: K. Grysa (red.) Prezentacje Festiwalowe. I Kielecki Festiwal Nauki, 8-17.09.2000 r.: 42-44.
- Gałuszka A., 2002:** *Charakterystyka geochemiczna skał, gleb i biowskaźników roślinnych w wybranych ekosystemach Gór Świętokrzyskich.* Praca doktorska. Arch. Inst. Nauk Geol. Uniw. Wrocławski.
- Kamola A., 2002:** *Odczyn pH i koncentracje anionów w wodach rzeki Silnicy.* Arch. Ak. Święt. w Kielcach.
- Kucharzyk J., Hnatyszak K., Migaszewski Z.M., Gałuszka A., Świercz A., 2000:** *Opracowanie metodyki badania specjacji pierwiastków w profilach glebowych.* Arch. Państw. Inst. Geol. W Warszawie.
- Migaszewski Z.M., 1997:** *Wpływ pierwiastków chemicznych i izotopów siarki na środowisko przyrodnicze Gór Świętokrzyskich.* Arch. Oddz. Święt. PiG w Kielcach.
- 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., 2000:** *Wykorzystanie wskaźników roślinnych do oceny zanieczyszczenia powietrza.* W: S. Cieśliński, A. Kowalkowski (red.). Monografia Świętokrzyskiego Parku Narodowego, Świętokrzyski Park Narodowy, Bodzentyn-Kraków: 441-453.
- Migaszewski Z.M., Dobieszyńska Z., Grabiec-Raczak E., Janasz M., Kamińska B., Sztuczyńska A., 1996:** *Wstępne wyniki oznaczeń związków organicznych w glebach, igłach sosny i porostach z obszaru Gór Świętokrzyskich (komunikat).* Prz. Geol. 44 (9): 933-935.
- Migaszewski Z.M., Gałuszka A., 2001:** *Związki organiczne w wybranych profilach glebowych i biowskaźnikach roślinnych na obszarze Gór Świętokrzyskich.* Arch. Państw. Inst. Geol. w Warszawie.
- Migaszewski Z.M., Gałuszka A., 2002:** *Szkola na tonie natury – zajęcia terenowe w rezerwacie „Kadzielnia”.* W: K. Grysa (red.) Prezentacje Festiwalowe. II Kielecki Festiwal Nauki (w druku).
- Migaszewski Z.M., Gałuszka A., w druku:** *Współczesne problemy geochemii środowiska.* Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- Migaszewski Z.M., Gałuszka A., Paślawski P., 2002:** *Polynuclear aromatic hydrocarbons, phenols and trace metals in selected soil profiles and plant bioindicators in the Holy Cross Mountains, south-central Poland.* Environ. Intern. (w druku).
- Migaszewski Z.M., Gałuszka A., Świercz A., Kucharzyk J., 1999:** *Modelowe powierzchnie do badań podłoża skalnego, gleb i biowskaźników roślinnych w wybranych siedliskach Gór Świętokrzyskich.* Arch. Państw. Inst. Geol. w Kielcach.
- Migaszewski Z.M., Gałuszka A., Świercz A., Kucharzyk J., 2001a:** *Badania geochemiczne i biogeochemiczne w ekosystemach leśnych na przykładzie Gór Świętokrzyskich.* Prz. Geol. 49 (7): 621-626.