

Andrzej JAWORSKI

Metale ciężkie w glebach Gór Świętokrzyskich

WSTĘP

Góry Świętokrzyskie należą do nielicznych obszarów Polski, które na przestrzeni ostatniego dziesięciolecia zostały objęte systematycznymi pracami geochemicznymi o charakterze prospekcyjnym. Celem ich było bliższe rozpoznanie znanych miejsc występowania mineralizacji siarczkowej i barytowej oraz poszukiwanie rejonów, w których na podstawie przesłanek geologicznych i geofizycznych wykrycie nagromadzeń metali było możliwe i ekonomicznie uzasadnione.

Pierwsze prace geochemiczne w celu stwierdzenia przydatności tego rodzaju metod do poszukiwań omawianych złóż wykonał autor w latach 1958—1959 (A. Jaworski, 1961a, b; 1962). Badania te objęły środkową część dorzecza Sufragańca i Bobrzy i polegały na przebadaniu koncentracji minerałów ciężkich w aluwjach tych rzek (metoda szlichowa) oraz zawartości miedzi, cynku, ołowiu, srebra, baru, niklu i kobaltu oznaczanych w omawianych osadach metodą spektralną. Powyższe prace wykazały, że znane strefy mineralizacji siarczkowej i barytowej znalazły potwierdzenie w wyniku badań geochemicznych, wskazano także na nowe obszary występowania skupień siarczków żelaza i barytu.

Pionierskie prace metalometryczne polegające na określeniu zawartości sumy metali w glebach regionu świętokrzyskiego wykonał Zespół Polowy Przedsiębiorstwa Poszukiwań Geofizycznych w rejonie Grzegorzewic i Rudek (H. Fortuńska, 1961; A. Pilarska, E. Braniecki, H. Fortuńska, 1961; A. Pilarska, 1962). Systematyczne badania hydrochemiczne oraz metodą potoków rozszania (metalometryczne) prowadzi od 1961 r. w ramach prac Oddziału Świętokrzyskiego IG w Kielcach L. Lenartowicz, który omówił wyniki poszukiwań w obszernym opracowaniu (L. Lenartowicz, 1968). Prace te polegały na określeniu zawartości sumy metali Zn, Pb i Cu w wodach (przy jednoczesnym określaniu ich pH) oraz w glebach, przy zastosowaniu ditizonowej metody oznaczeń. Rządziej, obok sumy wymienionych metali, oznaczano także ołów. Badania o cha-

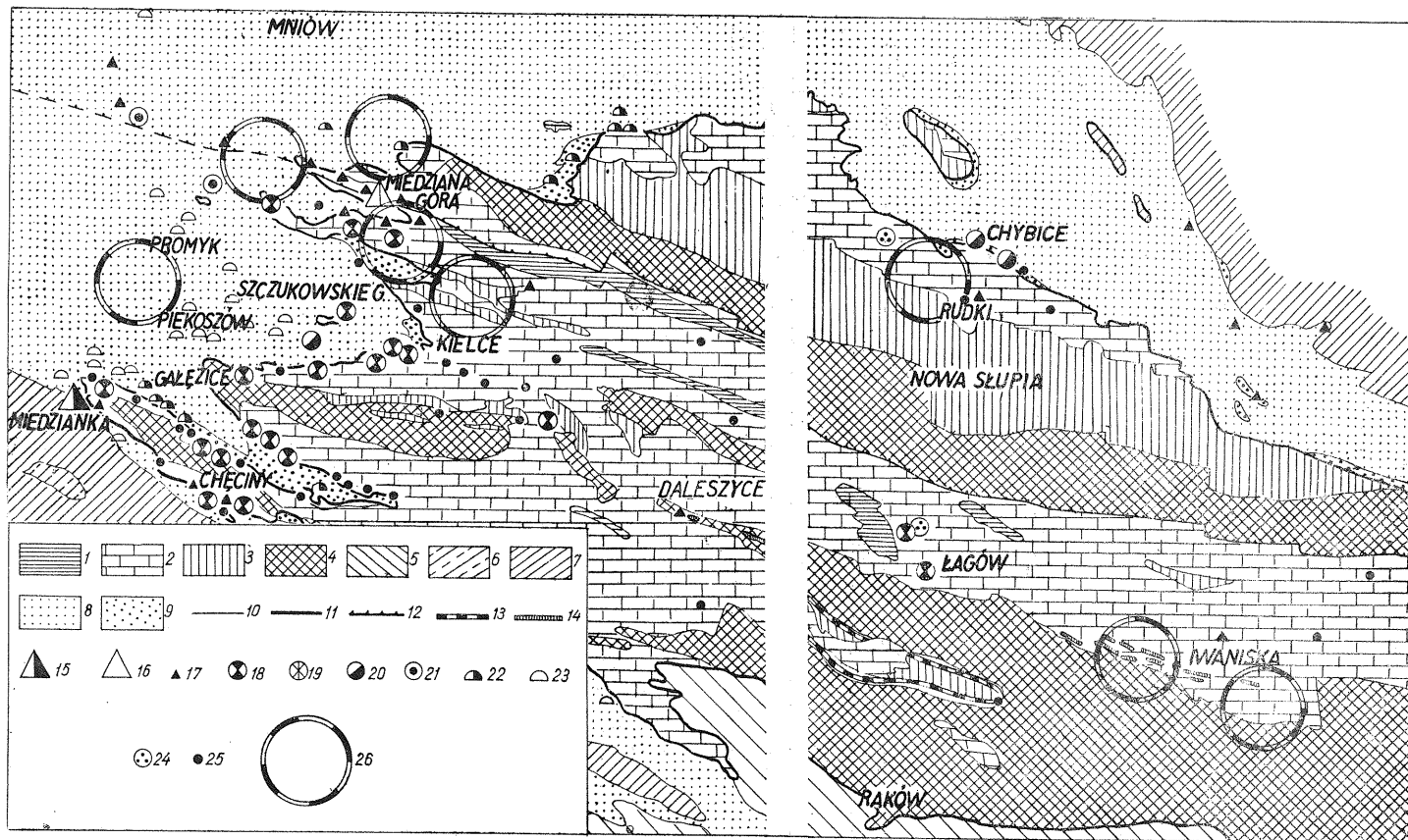


Fig. 1. Lokalizacja obszarów badań geochemicznych na tle mapy metalogenicznej Gór Świętokrzyskich wg Z. Rubinowskiego
 Areas of geochemical research against the background of Metallogenic Map of the Świętokrzyskie Mountains (according to Z. Rubinowski)

rakterze regionalnym i półszczegółowym objęły znaczne obszary wschodniej i zachodniej części Gór Świętokrzyskich. Pozwoliły one na wydzielenie do szczegółowych badań geochemicznych i geologicznych obszarów o podwyższonej zawartości metali w glebie, wskazujących na możliwość występowania ich koncentracji o charakterze złożowym w skałach niżej leżących. Prace te poszerzone o oznaczenia spektralne szerszego inwentarza pierwiastków (tab. 1) były kontynuowane w latach następnych (L. Lenartowicz, 1969).

Badania o podobnym charakterze wykonało Przedsiębiorstwo Poszukiwań Geofizycznych w okolicach Łomna koło Rudek (H. Fortuńska, A. Jaworski, 1963; A. Jaworski, H. Fortuńska, 1964), w okolicach Dąbrowy koło Kielc (S. Rulski, A. Waciński, 1964) oraz w strefie Rudek (A. Waciński, 1966). Wykryte anomalie geochemiczne pozwoliły zlokalizować strefy objęte mineralizacją niekiedy o charakterze złożowym (np. obszar dyslokacji tektonicznych Rudek).

Zaletą omawianych prac było m. in. oznaczenie w tych samych próbkach oprócz sumy metali Zn, Pb i Cu także zawartości cynku, ołowiu i miedzi metodą spektralnej analizy ilościowej, co umożliwiło sprawdzenie i porównanie wyników oznaczeń wykonanych obydwoma metodami.

W 1964 r. H. Pendias wykonał zdjęcie metalometryczne w strefie występowania barytu w rejonie Strawczyńska. W próbkach gleb oprócz Ba oznaczono także spektralnie stężenie Cu i Pb. Wykryto anomalię geochemiczną związaną z występowaniem mineralizacji barytowej na pograniczu wapieni dewonu i osadów triasu oraz drugą, zlokalizowaną w obrębie osadów retu.

Badania wpływu obecności lamprofirów i związanej z nimi mineralizacji na rozmieszczenie pierwiastków grupy żelaza oraz Zn, Pb i Cu w glebach wykonał autor w 1965 r. (A. Jaworski, 1966, 1970a). Prace te wy-

1 — karbon dolny; 2 — dewon; 3 — sylur i ordowik; 4 — kambr; 5 — trzeciorzęd; 6 — kreda; 7 — jura; 8 — trias; 9 — perm; 10 — linia intersekcyjna kompleksów stratygraficznych; 11 — granica trzonu paleozoicznego; 12 — nasunięcie Łysogórskie; 13 — dajki i sille diabazów; 14 — dajki lamprofirów; 15 — złoża hydrotermalne Cu i polimetali (żyłowo-szczelinowe); 16 — złoża impregnacyjno-pokładowe w skałach ilastych; 17 — drobne przejawy okruszcowania Cu (typ Miedzianej Góry); rudy ołowiu i cynku; 18 — złoża żyłowo-szczelinowe (typ Karczówki); 19 — okruszcowanie żyłowo-impregnacyjne (typ Wzdolu — Kamienia); 20 — złoża impregnacyjne w skałach klastycznych (typ Szczukowskie Górki — Nieczulice); 21 — złoża żyłowo-szczelinowe i gniazdowo-metasomatyczne barytu z siarczkami (typ Strawczyńska); formacja sedimentacyjnych siarczków Zn, Pb, Fe; 22 — facja bitumicznych wapieni dolnocechsztyńskich (typ Gałęzice); 23 — facja wapieni z galeną (trias dolny i środkowy); facja wietrzeniowa rezydualno-eluwialnych siarczków Pb, Zn, Fe; 24 — okruchowe nagromadzenia w krasowych osadach trzeciorzędowych; 25 — drobne przejawy okruszcowania Pb, Zn; 26 — obszary badań geochemicznych

1 — Lower Carboniferous; 2 — Devonian; 3 — Silurian and Ordovician; 4 — Cambrian; 5 — Tertiary; 6 — Cretaceous; 7 — Jurassic; 8 — Triassic; 9 — Permian; 10 — intersection line of stratigraphical complexes; 11 — boundaries of Palaeozoic massif; 12 — Łysogóry overthrust; 13 — diabase dikes and sills; 14 — lamprophyre dikes; 15 — Cu and polymetallic hydrothermal deposits of vein-fissure character; 16 — impregnation-sheet deposits in clay rocks; 17 — scarce Cu mineralization (Miedziana Góra type); lead and zinc ores; 18 — vein-fissure deposits (Karczówka type); 19 — vein-impregnation mineralization (Wzdól-Kamień type); 20 — impregnation deposits in clastic rocks (Szczukowskie Górki-Nieczulice type); 21 — vein-fissure and nest-metasomatic deposits of barite with sulphides (Strawczynek type); formation of sedimentary sulphides of Zn, Pb and Fe; 22 — facies of bituminous limestones of Lower Zechstein age (Gałęzice type); 23 — facies of limestones with galena (Lower and Middle Triassic); weathering facies of residual-eluvial sulphides of Pb, Zn and Fe; 24 — clastic aggradations in the Tertiary karst deposits; 25 — scarce Pb and Zn mineralization traces; 26 — areas of geochemical research

kazały przydatność profilowych zdjęć litochemicznych m.in. do kartowania podczwartorzędowych wychodni tych żył oraz umożliwiły wykrycie związków prostej korelacji liniowej między parami pierwiastków grupy żelaza oraz Zn i Pb, występującymi w strefie wietrzenia lamprofirów.

W niniejszym artykule przeanalizowano wyniki spektralnych oznaczeń zawartości metali ciężkich w glebach Gór Świętokrzyskich zamieszczonych w niektórych z wyżej wzmiankowanych opracowaniach (tab. 1).

Schematyczną lokalizację rozpatrywanych tu obszarów badań geochemicznych zobrazowano na tle mapy przejawów mineralizacji na obszarze Gór Świętokrzyskich (Z. Rubinowski, 1966 — fig. 1, cytując za L. Lenartowiczem, 1968).

Do interpretacji ilościowej wyników oznaczeń zastosowano metody statystyki matematycznej (A. Jaworski, 1970a, 1972a), dzięki czemu wykazano istnienie związków korelacyjnych między parami tych pierwiastków występujących w strefie hipergenezy oraz zbadano typy rozkładów koncentracji oznaczonych mikroelementów.

Wyniki niżej przedstawionych rozważań pozwoliły autorowi wysnuć istotne, jego zdaniem, wnioski odnośnie do projektowania przyszłych badań geochemicznych w obrębie Gór Świętokrzyskich.

Panu magistrowi L. Lenartowiczowi składam serdeczne podziękowanie za liczne dyskusje związane z przedstawionymi tu zagadnieniami.

ANALIZA ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W GLEBACH

W przedstawionych tu rozważaniach wykorzystano wszystkie dostępne ilościowe analizy spektralne zawartości Cu, Zn, Pb, Ba, Ag, Sn, Co, Ni, Cr oraz Mn w próbkach glebowych w liczbie 3936. Pominięto natomiast liczne oznaczenia zawartości sumy metali Zn, Pb i Cu, jako materiał nie nadający się do przedstawionej w części III interpretacji statystycznej. Częściowo uwzględniono też wyniki półilościowych oznaczeń spektralnych wyżej wymienionych pierwiastków w glebach i w aluwjach rzecznych. Dane podstawowe do wykonania wyliczeń zestawiono w tabeli 2.

Zwraca uwagę fakt, że analizowane gleby występują nad strefami objętymi intensywną i różnorodną mineralizacją, często o charakterze złożowym (fig. 1). Znalazło to swoje odbicie w średnich zawartościach metali w glebach (tab. 1) oraz w stosunku średniej zawartości metali w analizowanych glebach Gór Świętokrzyskich do średnich standardowych wg A. P. Winogradowa (1962). Wszystkie omawiane rejony badań geochemicznych (tab. 1) charakteryzują się wielokrotnie wyższą od średnich światowych zawartością miedzi w glebach (1,75—3,6 razy), cynku (2,5—7,4 razy), ołowiu (2,0—144,8 razy) i srebra (12,0—85 razy).

Niezmiernie interesujące jest stwierdzenie wysokiej średniej zawartości kobaltu w omawianych glebach (1,8 do 6,3 razy więcej niż to podaje A. P. Winogradow) i wyższej lub prawie równej w stosunku do danych światowych średniej zawartości niklu (tab. 1).

Takie wysokie koncentracje kobaltu oznaczał autor w glebach nad skałami ultrazasadowymi i zasadowymi Sudetów (H. Fortuńska, A. Jaworski, 1966; A. Jaworski, 1970a, 1972b).

Stężenia niklu w badanych glebach regionu świętokrzyskiego są na ogół niższe od średnich standardowych (tab. 1) z wyjątkiem koncentracji tego pierwiastka w nadkładzie stref występowania lamprofirów rejonu Iwanisk.

Średnie zawartości baru w glebach Strawczynka są zbliżone do danych wg A. P. Winogradowa. Pierwiastek ten charakteryzuje się dużą rozpiętością wyników oznaczeń (tab. 1), a maksymalne jego zawartości dochodzą do 1,5%, podobnie jak to wykazano dla gleb barytonośnej strefy Boguszów-Stanisławów-Pomocne (A. Jaworski, 1971).

Spośród omawianych pierwiastków także cyna charakteryzuje się obniżoną zawartością w badanych glebach.

Wyniki półilościowych oznaczeń pierwiastków w aluwjach współczesnych Sufragańca i Bobrzy (tab. 1) potwierdzają także wyżej omówione prawidłowości w rozmieszczeniu metali ciężkich w powierzchniowej części strefy hipergenezy omawianego rejonu.

Porównując powyższe zestawienie wyników prac geochemicznych (tab. 1) z mapą przejawów mineralizacji w Górach Świętokrzyskich, (fig. 1) nietrudno zauważyć ściłą zależność stwierdzonych w glebach zawartości omawianych metali od typu mineralizacji występującej w skałach niżej leżących, będących źródłem badanych pierwiastków, które migrują w osady pokrywające te strefy. Stąd wniosek, że zestawione w tabeli 1 średnie koncentracje tych pierwiastków w glebach nie mogą być reprezentowane dla większych obszarów Gór Świętokrzyskich (w sensie regionalnym), mogą natomiast być pomocne w ocenie zawartości metali w glebach innych rejonów tych gór, jeśli gleby te są wykształcone nad strefami o identycznym bądź zbliżonym typie mineralizacji.

STATYSTYCZNA OCENA WYNIKÓW BADAŃ GEOCHEMICZNYCH

Do ilościowej interpretacji wyników badań geochemicznych wybrano część oznaczeń składających się na jedną populację odpowiadającą zawartościom metali zbliżonym do tła geochemicznego dla badanego rejonu. Dane wyjściowe do wykonania obliczeń zestawiono w tabeli 2.

Interpretacja ta polega na określeniu związków korelacyjnych między pierwiastkami oznaczanymi w glebach Gór Świętokrzyskich oraz zbadaniu typów rozkładów liczebności skumulowanych poszczególnych mikroskładników. Podstawy metodyczne tych badań podano w pracach A. Jaworskiego (1970a, 1972a). Poniżej omówiono wyniki rozważań statystycznych.

ZWIĄZKI KORELACJI METALI W GLEBACH GÓR ŚWIĘTOKRZYSKICH

Jak wspomniano we wstępie, oznaczenia ilościowe metali w glebach omawianego rejonu były wykonywane dorywczo, a inwentarz określanych pierwiastków był różny (tab. 1, 2). Stąd wynikają pewne ograniczenia w zastosowaniu metod statystycznych do interpretacji wyników badań geochemicznych. Tabela 2 orientuje w możliwościach doboru par pierwiastków do wyliczenia współczynników prostej korelacji liniowej r . Na przykład dla rejonu Dąbrowy możliwe jest zbadanie omawianych

Tabela 2

Dane wyjściowe do interpretacji statystycznej

Rejon	Liczba oznaczeń	Zakresy								
		średnie zawartości poszczególnych metali w ppm								
		Cu	Zn	Pb	Sn	Ag	Co	Ni	Cr	Ba
Dąbrowa k. Kielc	16	50—200 122	50—800 281	10—400 184	—	—	—	—	—	—
Rudki	20	30—50 47	100—300 175	20—50 36	—	—	—	—	—	—
Iwaniska — Kabza	16	50—110 78	200—500 369	20—100 41	—	—	15—40 31	35—80 49	85—140 110	—
Jaworznia — Piekoszów	39	15—105 41	—	87—1040 282	1—11 3,3	1—8 2,5	1—75 11,2	1—144 30	—	—
Miedziana Góra — Porzecze	26	23—840 244	—	55—870 397	1—16 2,8	1—6 1,7	1—190 47	9—70 34	—	—
Strawczynek	39	1—100 25	—	3—50 12	—	—	—	—	—	150—500 303

związków między Cu i Zn, Pb i Cu oraz Zn i Pb, natomiast w rejonie Jaworzni — Piekoszowa, gdzie zawartości Zn oznaczano półilościowo, związków korelacyjnych cynku z pozostałymi pierwiastkami nie można było wyliczyć. Na marginesie warto zaznaczyć, że istnieje możliwość wykazania korelacji dwóch pierwiastków oznaczanych tą samą metodą w sposób półilościowy (A. Jaworski, 1972b), ważne jest bowiem przede wszystkim uchwycenie proporcji w zawartościach badanych pierwiastków.

Wyniki wykonanych przeliczeń zestawiono (tab. 3) w specjalnie skonstruowanych tabelkach korelacyjnych, w których po lewej stronie pomieszczono wartości wyliczonych współczynników dla par pierwiastków, po prawej natomiast wartości t (tzw. kryterium Fischera), mówiące o mocy stwierdzonego związku. Gdy $t \geq 3$, wykryty związek jest określony w sposób pewny.

Tabela 3

Tabele korelacyjne metali ciężkich w glebach

Dąbrowa

r	t	Cu	Zn	Pb
Cu			0,9	0,75
Zn	0,36			4,1
Pb	0,21	0,796		

Rudki

r	t	Cu	Zn	Pb
Cu				
Zn				9,52
Pb			0,95	

Jwaniska

r	t	Cu	Zn	Pb	Ni	Co	Cr
Cu			0,96				
Zn				0,56			
Pb	0,26	0,20					
Ni						1,8	3,2
Co					0,45		2,1
Cr					0,83	0,48	

Jaworznia—Piekoszów

r	t	Cu	Sn	Pb	Ni	Co	Ag
Cu			2,13	0,55	0,36		
Sn	0,34			0,31			
Pb	0,14	0,10			4,12		
Ni	0,11			0,61		10,3	
Co					0,94		
Ag							

Miedziana Góra—Porzecze

r	t	Cu	Sn	Pb	Ag	Ni	Co
Cu							
Sn					5,3		
Pb							
Ag			0,76				
Ni							2,98
Co						0,63	

Strawczynek

r	t	Cu	Pb	Ba
Cu				2,2
Pb				
Ba	0,35			

W glebach Gór Świętokrzyskich stwierdzono istnienie związków korelacyjnych cynku z ołowiem, przy czym w strefie Dąbrowy oraz Rudek wartości parametru t świadczą o wysokiej istotności tego związku.

Silny związek tych pierwiastków stwierdzono po raz pierwszy w glebach nad melafirami Alwerni i Belwederu (rej. Krakowa) oraz w Górach Kaczawskich (A. Jaworski, 1970a).

Brak więzi korelacyjnej Zn i Pb w glebach nad lamprofirami Iwanisk i Kabzy wiąże autor z wyjątkowo wysoką zawartością Zn w tym rejonie w stosunku do Pb. Stosunek średnich zawartości Zn do Pb wyraża się tu liczbą 9, gdy w rejonie Rudek wynosi 3, a w Dąbrowie poniżej 2 (tab. 1).

Interesujące jest zachowanie pierwiastków grupy żelaza (Ni, Co, Cr) w glebach badanych rejonów. Jak już wspomniano, koncentracje kobaltu są tu wybitnie wysokie (tab. 1) i dochodzą do 50 ppm w Miedzianej Górze, a więc przekraczają zawartość tego pierwiastka w glebach nad skałami ultrazasadowymi Szklar (35 ppm) czy w strefie występowania bazaltów i melafirów rejonu krakowskiego i Gór Kaczawskich (A. Jaworski, 1970a, b). Charakterystyczne jest przy tym, że zawartość niklu w glebach Gór Świętokrzyskich oscyluje w pobliżu średniej standardowej (40 ppm), chromu natomiast (dane tylko dla rej. Iwanisk) jest blisko o połowę mniej. Nie zaskakuje zatem fakt, że w glebach nad lamprofirami związki korelacyjne Ni-Co i Co-Cr są słabiej wyrażone ($t = 1,8$ i odpowiednio $2,1$) niż analogiczna więź chromu z niklem ($r = 0,83$, $t = 3,2$).

Z dużym prawdopodobieństwem stwierdzono istnienie silnego związku korelacyjnego Ni i Co w rej. Jaworzni — Piekoszowa i Miedzianej Góry — Porzecza.

W glebach Gór Świętokrzyskich po raz pierwszy stwierdzono związek prostej korelacji liniowej niklu z ołowiem o wysokiej wartości współczynnika istotności oraz analogiczną więź cyny ze srebrem.

Z prawdopodobieństwem rzędu 73% wykazano, że bar jest związany z miedzią w rejonie Strawczynka, nie stwierdzono natomiast związku korelacyjnego z ołowiem. Sądząc po wynikach analogicznych badań wykonanych przez autora dla gleb barytonośnych rejonu Boguszków — Stanisławów — Pomocne w Sudetach (A. Jaworski, 1971) bar nie wykazuje także więzi korelacyjnej z cynkiem.

Pozostałe pary pierwiastków w glebach Gór Świętokrzyskich nie wykazują związków prostej korelacji liniowej między sobą. (tab. 3).

TYPY ROZKŁADÓW METALI CIĘŻKICH W GLEBACH GÓR ŚWIĘTOKRZYSKICH

Najprostszym i najpewniejszym sposobem graficznym ustalenia typu rozkładu zawartości pierwiastka w dowolnym środowisku geochemicznym jest konstrukcja wykresu liczebności skumulowanych na siatce Laplace'a. Zasada sporządzenia wykresów została omówiona w pracach autora (A. Jaworski, 1970a, 1972a).

Według badaczy omawianego zagadnienia (D. M. Shaw, 1961; D. A. Rodinow, 1964, W. I. Bondarenko, 1967) charakter rozkładu koncentracji pierwiastka (normalny czy lognormalny) zależy od:

— jego koncentracji w badanym środowisku (w pierwiastkach śladowych wyraźna jest tendencja do dodatniej skośności krzywych),

— stopnia podziału między poszczególne fazy (przy koncentracji pierwiastka w jednym mineralu charakterystyczny jest rozkład lognormalny, przy występowaniu metalu w kilku fazach mineralnych — normalny),

— jedno- lub wielostadialności genezy badanego środowiska (czyli im prostszy i uwarunkowany mniejszą ilością czynników genetycznych jest proces powstania danego utworu, tym większe jest prawdopodobieństwo lognormalnego rozkładu zawartości jego składników).

Stąd wniosek, że badania typów rozkładu częstości mikroelementów ma dla geochemii istotne znaczenie, pozwala bowiem pośrednio sądzić

Średnie zawartości metali ciężkich w glebach Gór Świętokrzyskich

Rejon	Pierwiastek	Liczba analiz	Zakres wartości oznaczonych od—do (ppm)	Średnia zawartość w glebie w ppm	Średnia w glebach wg A. P. Winogradowa, 1962	Współczynnik koncentracji	Uwagi	
Dąbrowa k. Kielc	Cu	107	0—500	42	20	2	S. Rulski, A. Waciński, 1964	
	Zn	107	0—800	125	50	2,5		
	Pb	107	0—1500	65	10	6,5		
Rudki	Cu	57	0—100	52	20	2,5	A. Waciński, 1966	
	Zn	57	0—400	153	50	3		
	Pb	57	0—300	43	10	4,3		
Iwaniska-Kabza	Cu	30	55—110	78	20	3,6	A. Jaworski, 1966, 1970a	
	Zn	30	100—500	369	50	7,4		
	Pb	30	10—100	41	10	4		
	Co	30	10—40	31	8	3,9		
	Ni	30	30—120	49	40	1,2		
	Cr	30	80—140	110	200	0,55		
	Mn	30	500—1200	750	850	0,88		
Jaworznia-Piekoszów	Cu	151	3—348	41	20	2	L. Lenartowicz, 1969	
	Zn	151	1—0,1%	1—0,1%	50	50—500		
	Pb	151	1—0,001%	561	10	56		
	Co	151	1—155	14	8	1,8		
	Ni	151	1—144	32	40	0,8		
	Ag	151	0—10	1,21	0,1	12		Zn — oznaczenie półilościowe
	Sn	151	0—50	2,23	10	0,2		
	Miedziana Góra—Porzecze	Cu	100	13—5200	63	20		3,1
Zn		100	0,5—0,012%	0,1—0,01%	50	50—500		
Pb		100	0—5000	1448	10	144,8		
Co		100	0—685	50,5	8	6,3		
Ni		100	0—1200	27,5	40	0,7		
Sn		100	0—50	2,4	10	0,24	Zn — oznaczenie półilościowe	
Ag		100	0—121	8,5	0,1	85		
Strawczynek	Cu	496	1—900	35	20	1,75	H. Pendias, 1964	
	Pb	496	3—150	20	10	2		
	Ba	496	0,02—1,5%	574	500	1,15		
Aluwia rzeki Bobrzy	Cu	34	ślady	—	20	5—50	A. Jaworski, 1962	
	Zn	34	100—10000	—	50	0,2—200		
	Pb	34	10—10000	—	10	1—1000		
	Ba	34	0—100	—	500	0—0,2		
	Ag	34	0—100	—	0,1	0—1000		
	Co	34	ślady	—	8	—		oznaczenie półilościowe spektralne
	Ni	34	10—100	—	40	0,4—2,5		
Aluwia Sufragańca i jego dopływu	Cu	50	100—1000	—	20	5—50	A. Jaworski, 1962	
	Zn	50	100—1000	—	50	2—200		
	Pb	50	0—1000	—	10	10—100		
	Ba	50	10—1000	—	500	0—2		
	Ag	50	ślady	—	0,1	—		oznaczenia półilościowe spektralne
	Co	50	0—100	—	8	0—12		
	Ni	50	10—100	—	40	0—2,5		

o genezie rozpatrywanego środowiska charakteryzującego się określonymi zawartościami pierwiastków śladowych.

Powszechnie stosowane dotąd w opracowaniach geochemicznych konstrukcje krzywych dystrybucji (rozkładu) czy histogramów zawartości pierwiastków (fig. 2, 6) rzadko dostarczają dostatecznie pewnych danych odnośnie do omawianego zagadnienia. Na przykład histogram sporządzony dla cynku, niklu czy ołowiu występującego w glebie rejonu Iwanisk sugeruje, że pierwiastki te charakteryzują się rozkładem normalnym w tym środowisku, trudno to jednak przewidzieć na podstawie analogicznego wykresu sporządzonego dla miedzi, chromu czy manganu (fig. 4).

Również skomplikowane histogramy uzyskano dla pozostałych pierwiastków badanych w glebach Gór Świętokrzyskich (fig. 2—6).

Jak wspomniano wyżej, konstrukcje wykresów częstości skumulowanych na siatce Laplace'a pozwalają w sposób pewny określić typ rozkładu badanego mikroelementu. Jeśli reprezentuje on typ normalny, linia uśredniająca punkty wykresu jest prostą. Wykresy takie sporządzono dla wszystkich oznaczanych pierwiastków i zestawiono na fig. 7—11.

Okazało się, że wszystkie badane metale charakteryzują się normalnym rozkładem zawartości, co potwierdza wyniki badań wyżej cytowanych badaczy, a także wnioski autora wynikające z interpretacji wyników badań geochemicznych wykonanych w różnych środowiskach strefy hipergenezy skał ultrazasadowych i zasadowych występujących na obszarze Polski południowej i południowo-zachodniej (A. Jaworski, 1970a).

Dyskusyjne wydaje się jedynie zachowanie miedzi w glebach rej. Dąbrowy (fig. 7) oraz Rudek. W tym ostatnim rejonie niewielka rozpiętość oznaczanych zawartości Cu (30—50 ppm) nie pozwala wykonać podziału na klasy.

Warto wspomnieć, że w glebach rejonu Szklar w Sudetach autor wykazał, że pierwiastek ten charakteryzuje się lognormalnym typem rozkładu. Być może, zjawisko to nie stanowi jedynego wyjątku, którego przyczynę trudno jest w chwili obecnej wyjaśnić.

WNIOSKI

Przedstawione tu rozważania należy traktować jako wstępną próbę charakterystyki występowania metali ciężkich w glebach Gór Świętokrzyskich dokonaną na podstawie skromnych ilościowo materiałowo pomiarowych. Autor sądzi, że wyniki tych rozważań będą pomocne przy prowadzeniu dalszych badań geochemicznych w tym rejonie.

1. Stosowane obecnie na szeroką skalę w Górach Świętokrzyskich badania metodą potoków rozsiania oraz hydrochemiczne, polegające na określeniu zawartości sumy metali Zn, Pb i Cu, dostarczają cennych informacji dla prospekcji złóżowej, nie informują jednak o migracji tych pierwiastków w badanych środowiskach, nie dostarczają też danych o samym środowisku.

2. Interpretacja ilościowa wyników oznaczeń sumy Zn, Pb i Cu jest bardzo ograniczona, a rezultaty tych prac trudne są do powiązania z zawartościami poszczególnych pierwiastków w utworach macierzystych. Ponadto miedź jako pierwiastek bardzo ruchliwy w środowisku hipergenicznym, tworzy często tzw. przypadkowe wysokie koncentracje związane

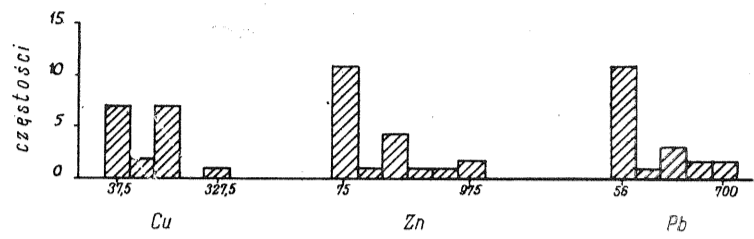


Fig. 2. Histogramy zawartości Cu, Zn, Pb w glebach Dąbrowy
Histograms of Cu, Zn, and Pb content in soils at Dąbrowa

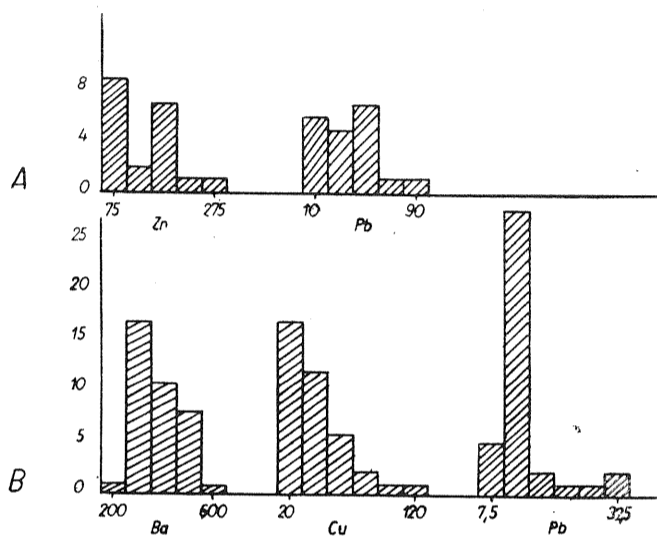


Fig. 3. Histogramy zawartości Zn i Pb w glebach okolic Rudki (A) oraz Ba, Cu, Pb w glebach Strawczyńka (B)
Histograms of Zn and Pb content in soils from the vicinity of Rudki (A), and of Ba, Cu and Pb content in soils at Strawczynek (B)

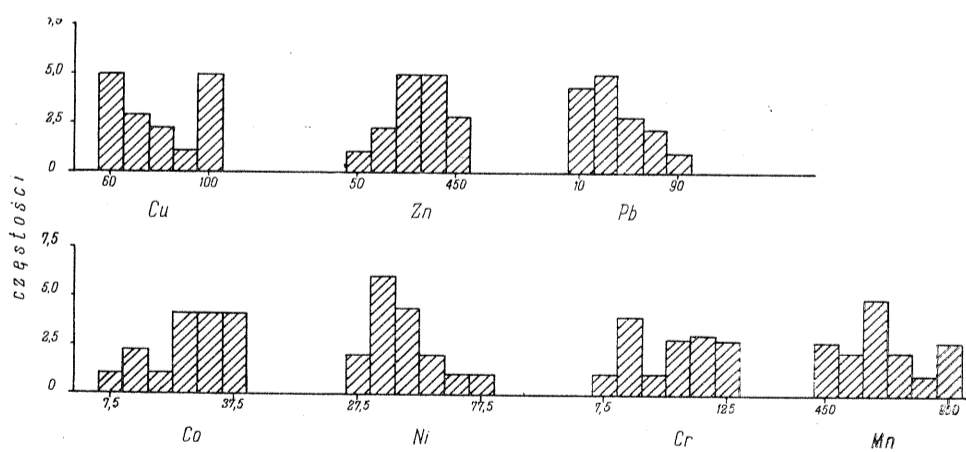


Fig. 4. Histogramy zawartości pierwiastków śladowych w glebach obszaru Iwaniska — Kabza
Histograms of content of trace elements in soils from the area Iwaniska — Kabza

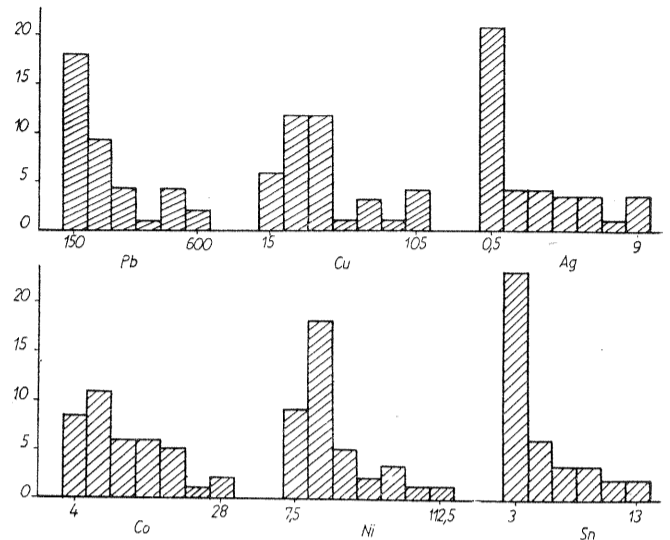


Fig. 5. Histogramy zawartości pierwiastków śladowych w glebach obszaru Jaworznia — Piekoszów
Histograms of content of trace elements in soils from the area Jaworznia — Piekoszów

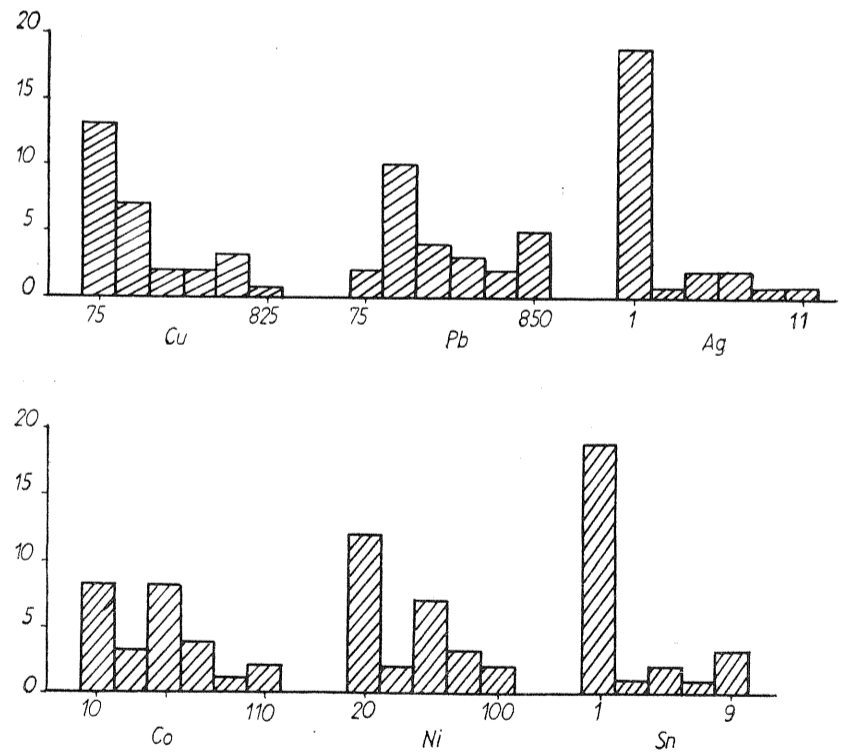


Fig. 6. Histogramy zawartości pierwiastków śladowych w glebach Miedzianej Góry — Piekoszowa
Histograms of content of trace elements in soils from the area Miedziana Góra — Piekoszów

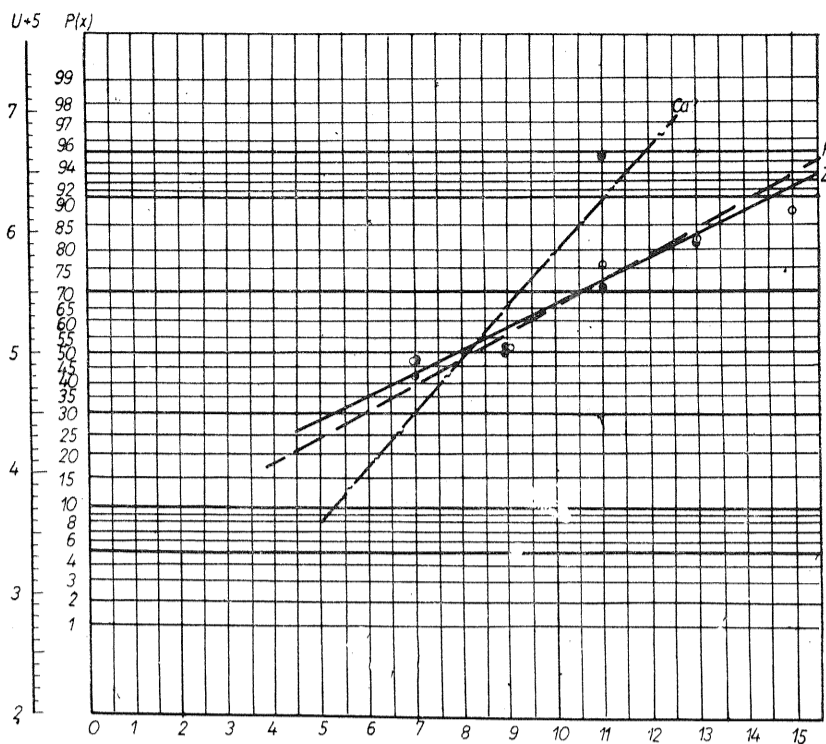


Fig. 7. Rozkłady zawartości pierwiastków śladowych w glebach Dąbrowy
Distribution of content of trace elements in soils at Dąbrowa

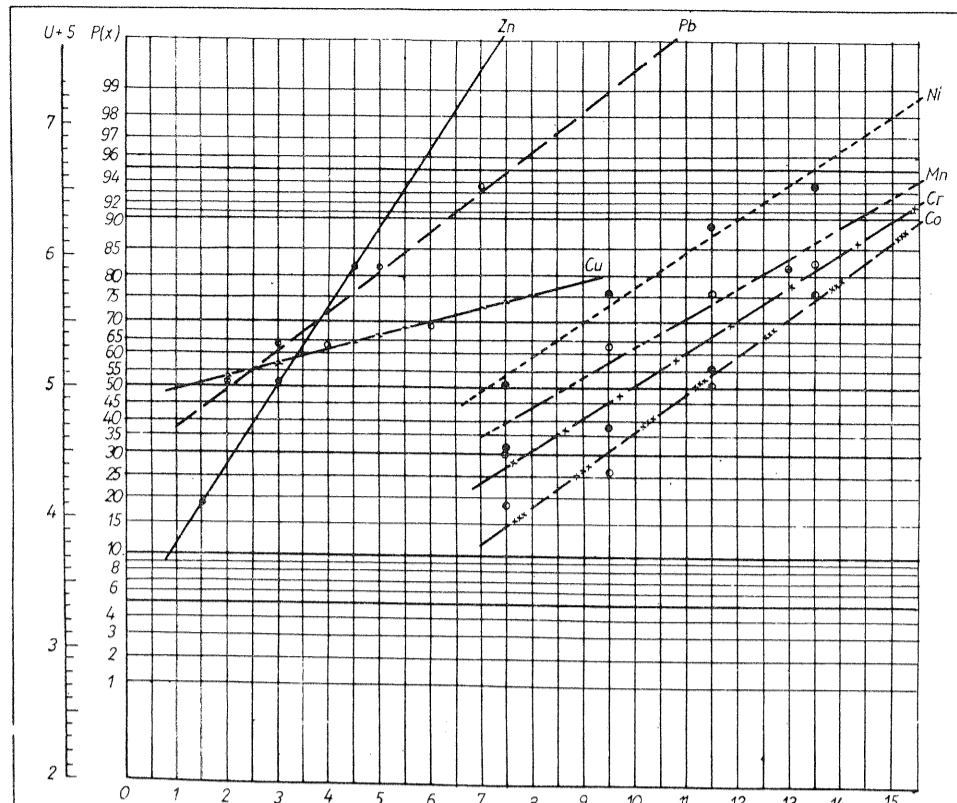


Fig. 9. Rozkłady zawartości pierwiastków śladowych w glebach Iwaniska
Distribution of content of trace elements in soils at Iwaniska

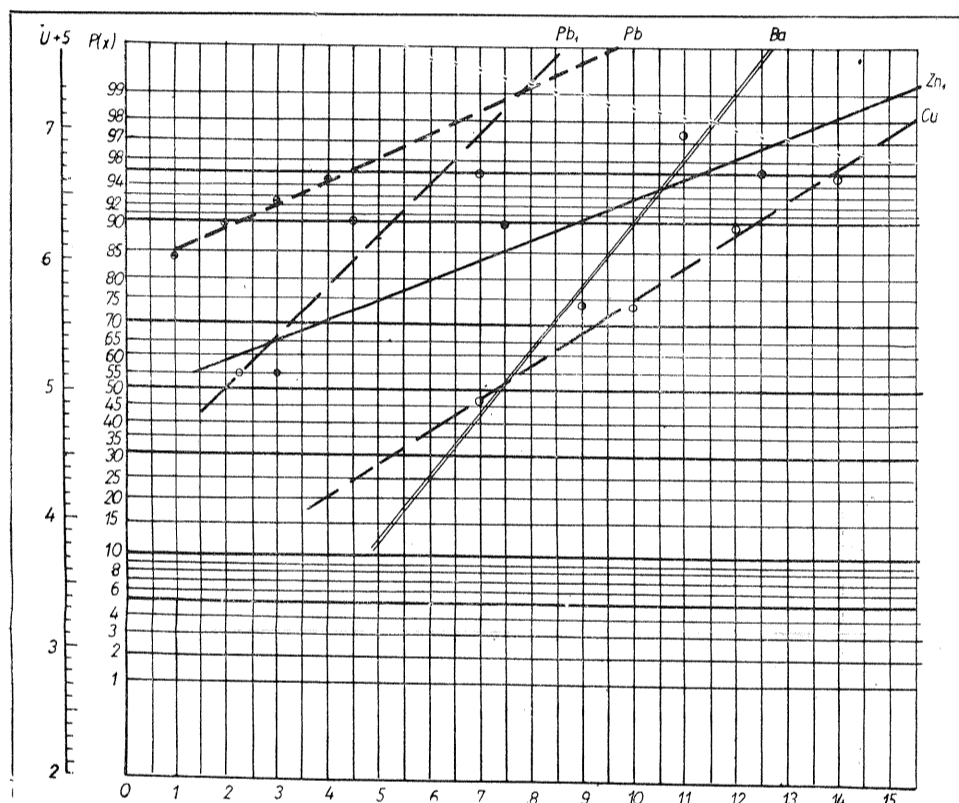


Fig. 8. Rozkłady zawartości pierwiastków śladowych w glebach Rudki (Pb_1 , Zn_1) oraz Strawczyńka (Ba, Pb, Cu)
Distribution of content of trace elements in soils at Rudki (Pb_1 , Zn_1) and at Strawczynek (Ba, Pb, Cu)

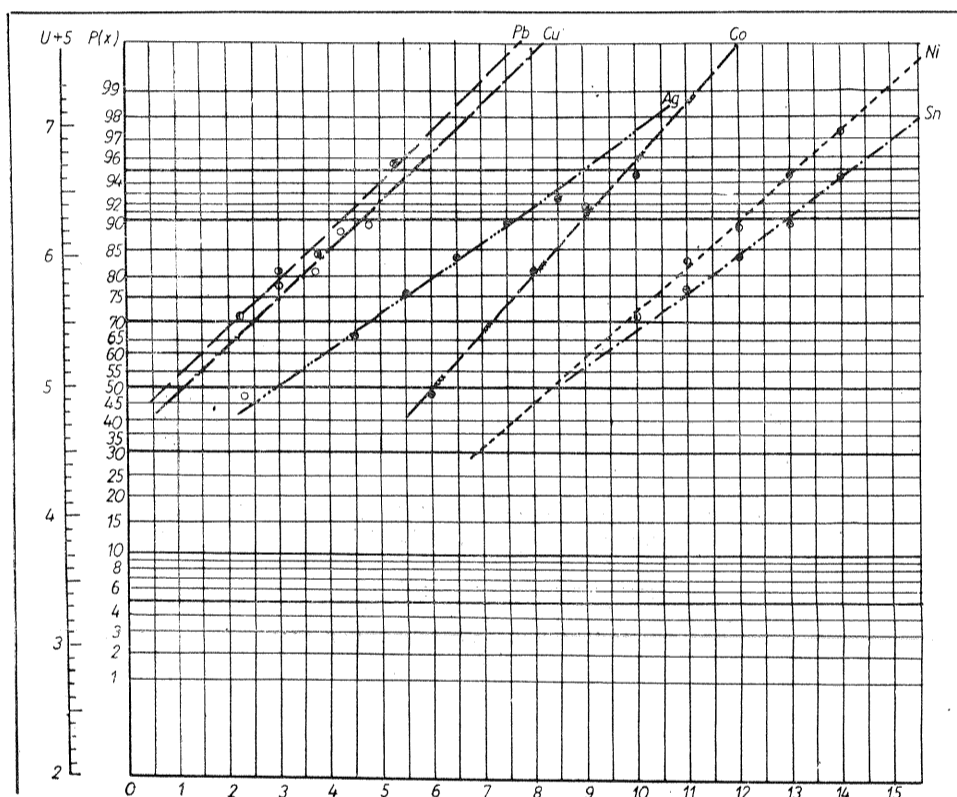


Fig. 10. Rozkłady zawartości pierwiastków śladowych w glebach obszaru Jaworzni — Piekoszowa
Distribution of content of trace elements in soils from the area Jaworzni — Piekoszów

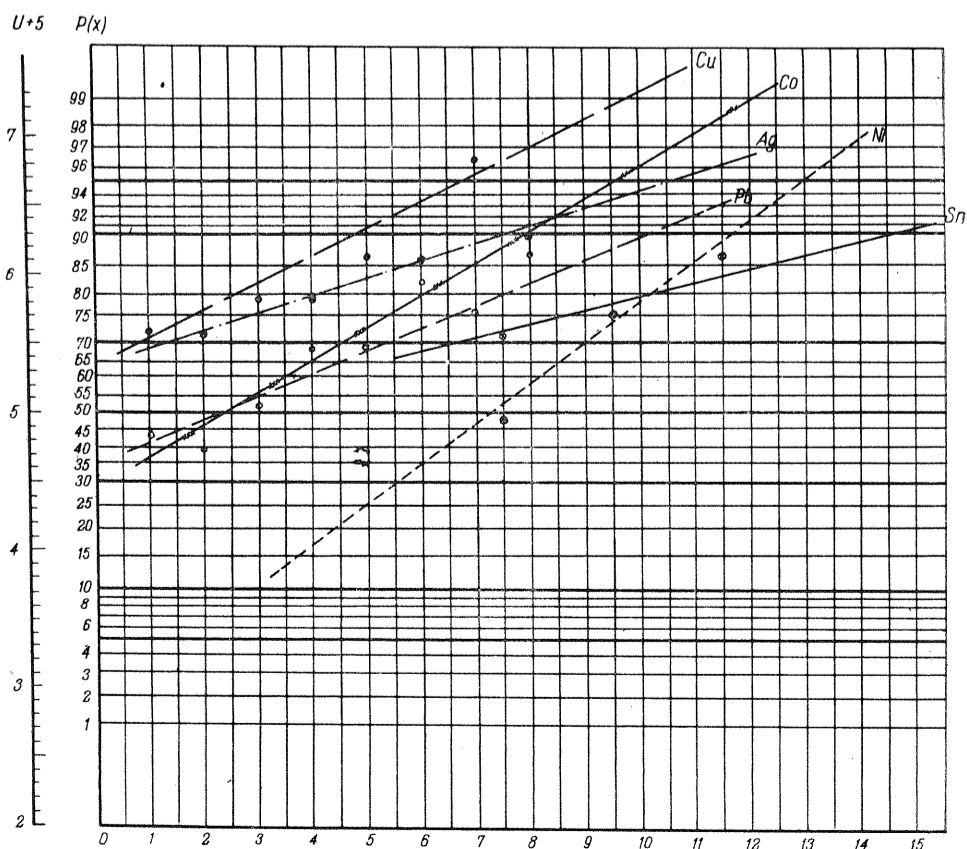


Fig. 11. Rozkłady zawartości pierwiastków śladowych w glebach obszaru Miedzianej Góry — Porzecza
Distribution of content of trace elements in soils from the area Miedziana Góra — Porzecze

z działalnością człowieka (anomalie w strefach zwałów hutniczych, starych wyrobisk, w pobliżu siedlisk ludzkich), przez co zawartości sumy metali w pobliżu tego typu stref mogą być mylnie interpretowane.

3. Celowe jest szersze niż dotychczas stosowanie, równoległe z badaniami metodą ditizonową, oznaczania ilościowego zawartości poszczególnych pierwiastków, co umożliwi wszechstronniejszą analizę wyników zdjęć geochemicznych, polegających na określeniu sumy Zn, Pb i Cu.

4. Warte zastanowienia jest zagadnienie odpowiedniego doboru asocjacji pierwiastków wskaźnikowych do wykonywania prac prospekcyjnych. Z przedstawionych wyżej rozważań wynika, że oprócz asocjacji Pb-Zn-Cu dla złóż siarczkowych typu Karczówki celowe jest oznaczanie także srebra w glebie, doskonałego wskaźnika obecności mineralizacji galenowej. Natomiast w strefach spodziewanych złóż rud żelaza wskaźnikowym pierwiastkiem może być także kobalt, występujący w omawianych glebach w pokaźnych ilościach i wykazujący znaczne zróżnicowanie zawartości, zależnie od odległości od strefy zmineralizowanej. Dalszego potwierdzenia wymaga wykryty w omawianych glebach związek korelacyjny niklu z ołowiem, sugerujący możliwość wykorzystania tego pierwiastka jako wskaźnika mineralizacji. Kartowanie podczwartorzędowych wychodni lamprofirów metodą geochemiczną można wykonać określając w próbkach glebowych zawartość Ni, Co i Cr — asocjacji pierwiastków niezmiernie czulej na zmiany stopnia zasadowości skały magmowej, które w sposób wyraźny zaznaczają się w zawartościach wymienionych pierwiastków w glebach nad tymi skałami (A. Jaworski, 1966, 1970a). Interesujące są także wysokie zawartości Zn i Pb w strefach występowania lamprofirów.

5. Istnieje potrzeba wykonania regionalnych glebowych profili geochemicznych oraz hydrochemicznych w obrębie paleozoiku Gór Świętokrzyskich i jego obrzeżenia (strefy kontaktu z utworami mezozoicznymi) w celu ilościowego oznaczenia zawartości omawianych pierwiastków, co pozwoli określić średnie regionalne zawartości tych mikroskładników w glebie, ustalić charakterystykę geochemiczną gleb wykształconych nad osadami różnych ogniów stratygraficznych, podobnie jak to wykazał L. Lenartowicz (1968) odnośnie do zawartości sumy metali Zn, Pb i Cu w glebach nad różnowiekowymi osadami Gór Świętokrzyskich. Prace te pozwolą na wyliczenie klarków regionalnych dla omawianego obszaru.

6. Celowe jest podjęcie systematycznych badań zawartości szerszego wachlarza pierwiastków w minerałach kruszczowych złóż omawianego rejonu oraz w skałach osadowych różnych ogniów stratygraficznych. Brak tych danych uniemożliwia dokonanie pełnej interpretacji wyników prac geochemicznych.

PIŚMIENNICTWO

- FORTUŃSKA H. (1961) — Sprawozdanie roczne z prac geochemicznych. Arch. PPG (maszynopis) Warszawa.
- FORTUŃSKA H., JAWORSKI A. (1963) — Opracowanie wyników badań geochemicznych w rejonie dyslokacji Łomna k. Rudek. Arch. PPG. (maszynopis) Warszawa.
- FORTUŃSKA H., JAWORSKI A. (1966) — Wstępne wyniki badań geochemicznych w rejonie Ząbkowic Śląskich. Prz. geol., 14, p. 449—451, nr 10. Warszawa.
- JAWORSKI A. (1961a) — Analiza szlichowa środkowego dorzecza Sufragańca i Bobrzy w północno zachodniej części Gór Świętokrzyskich. Kwart. geol., 5, nr 2, p. 299—308. Warszawa.
- JAWORSKI A. (1961b) — Pierwiastki śladowe w aluwjach Sufragańca i Bobrzy w Górach Świętokrzyskich. Prz. geol., 8, p. 267, nr 5. Warszawa.
- JAWORSKI A. (1962) — Wyniki poszukiwań pierwiastków śladowych w aluwjach współczesnych Sufragańca i Bobrzy w północno-zachodniej części Gór Świętokrzyskich. Kwart. geol., 6, p. 185—191, nr 1. Warszawa.
- JAWORSKI A. (1966) — Geochemiczna metoda kartowania żył lamprofirowych w Górach Świętokrzyskich. Techn. Poszuk. nr 20, p. 45—48. Warszawa.
- JAWORSKI A. (1970a) — Geochemia pierwiastków grupy żelaza w strefie wietrzenia skał ultrazasadowych i zasadowych południowo-zachodniej i południowej Polski. Maszynopis rozprawy doktorskiej w Katedrze Mineralogii UJ. Kraków.
- JAWORSKI A. (1970b) — Przyczynek do znajomości geochemii strefy wietrzenia krakowskich skał magmowych. Prz. geol., 19, p. 12—20, nr 1. Warszawa.
- JAWORSKI A. (1971) — Metale ciężkie w glebach strefy Boguszków-Stanisławów-Pomocne. Arch. Inst. Geol. (maszynopis). Warszawa.
- JAWORSKI A. (1972a) — Interpretacja statystyczna w zastosowaniu do badań geochemicznych. Kwart. geol., 16, p. 383—404, nr 2. Warszawa.
- JAWORSKI A. (1972b) — Zastosowanie kompleksowych metod geofizycznych i geochemicznych do poszukiwań oraz rozpoznawania masywów skał ultrazasadowych i zasadowych w Sudetach. Techn. Poszuk. nr 39. Warszawa.
- JAWORSKI A., FORTUŃSKA H. (1964) — Możliwości zastosowania badań geochemicznych na przykładzie dyslokacji Łomna w Górach Świętokrzyskich. Techn. Poszuk. nr 10, p. 15—18. Warszawa.
- LENARTOWICZ L. (1968) — Poszukiwania geochemiczne metodą hydrochemiczną i potoków rozszania na obszarze Gór Świętokrzyskich. Arch. Inst. Geol. (maszynopis). Warszawa.
- LENARTOWICZ L. (1969) — Poszukiwania geochemiczne metodą profilów glebowych w rejonie Jaworzni i Piekoszowa. Arch. Inst. Geol. (maszynopis). Warszawa.
- PENDIAS H. (1964) — Poszukiwania barytu w okolicy Strawczynka koło Kielc metodą profili geochemicznych. Arch. Inst. Geol. (maszynopis). Warszawa.
- PILARSKA A., BRANIECKI E., FORTUŃSKA H. (1961) — Sprawozdanie z badań geofizycznych i geochemicznych wykonanych na terenie Grzegorzowice. Arch. Inst. Geol. (maszynopis). Warszawa.

- PILARSKA A. (1962) — Sprawozdanie z badań geofizycznych i geochemicznych wykonanych na terenie Grzegorzowice-Skały. Arch. Inst. Geol. (maszynopis). Warszawa.
- RULSKI S., WACIŃSKI A. (1964) — Dokumentacja kompleksowych badań metalometrycznych, temat Dąbrowa k. Kielc. Arch. PPG. (maszynopis). Warszawa.
- SHAW D. M. (1961) — Element distribution laws in geochemistry. Geoch. et cosmoch. Acta, 23, p. 116—134. London.
- WACIŃSKI A. (1966) — Dokumentacja kompleksowych badań geofizycznych wykonanych w rejonie Kopalni Staszic. Arch. PPG (maszynopis). Warszawa.
- БОНДАРЕНКО В. И. (1967) — Функция распределения содержания элементов и минералов в изверженных горных породах. Изд. Наука. Москва.
- ВИНОГРАДОВ А. П. (1962) — Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород. Геохимия, № 7, стр. 555—571. Москва.
- РОДИОНОВ Д. А. (1964) — Статистические методы изучения вулканогенных комплексов. Изд. Наука. Москва.

Анджей ЯВОРСКИ

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВЕ СВЕНТОКШИСКИХ ГОР

Резюме

В статье представлены результаты исследований содержания тяжелых металлов в почве Свентокшиских гор. Вычислены средние концентрации содержания отдельных элементов (табл. 1), а также произведена статистическая интерпретация результатов определений. Открыта корреляционная связь следующих пар элементов: Ni—Co, Ni—Co, Co—Cr, Zn—Pb, а также с меньшей степенью вероятности Ba—Cu. Впервые установлено наличие корреляции между никелем и свинцом в зоне гипергенеза (табл. 3), что требует подтверждения в результатах дальнейших исследований. Анализ концентрации тяжелых металлов в почвах Свентокшиских гор позволил выделить для разведочных геохимических работ, кроме применявшейся до сих пор ассоциации руководящих элементов Zn, Pb и Cu, также элементы группы железа (Ni, Co, Cr). Определено, что все исследованные элементы, залегающие в почвах описываемого района, характеризуются нормальным типом распределения (фиг. 7—11), типичным для геохимической среды зоны гипергенеза. Представленные результаты интерпретации, подтверждают результаты исследований автора, проведенных раньше, касающихся содержания микроэлементов в почвах, залегающих над ультраосновными и основными породами в южной части Польши (А. Яворски, 1970а, 1972).

Andrzej JAWORSKI

HEAVY METALS IN SOILS OF THE ŚWIĘTOKRZYSKIE MTS.

Summary

The article presents the results of research of heavy metal content in soils within the Świętokrzyskie Mountains area. Mean concentrations of individual chemical elements are calculated (Table 1), and statistical interpretation of the results of these calculations is given. Correlations of the following couples of chemical elements have been detected: Ni-Co, Ni-Cr, Co-Cr, Zn-Pb, and with some probability also Ba-Cu. The nickel-lead correlation in the hypergenesis zone has for the first time been ascertained here (Table 3); this, however, is to be proved by the results of additional examinations. The analysis of the concentration of heavy metals in soils of the Świętokrzyskie Mountains allowed the author to select, for geochemical prospecting works, in addition to the so far used association of index chemical elements (Zn, Pb and Cu), also those of iron group, i.e. Ni, Co and Cr. It has been demonstrated that all the examined chemical elements, found to occur in the soils of the region considered, are characterized by the normal type of distribution (Figs. 7—11) representative of the geochemical environments in the hypergenesis zone. The above results of interpretation prove the previous results obtained by the present author during examination of the content of trace elements in the soils found to occur above the ultrabasic and basic rocks of South Poland (A. Jaworski, 1970a, 1972a).