

ZASTOSOWANIE PRZENOŚNEGO SPEKTROMETRU XRF DO OKREŚLENIA ZAWARTOŚCI WYBRANYCH METALI W GLEBACH NA PRZYKŁADZIE REJONU GÓRY STRUŻNEJ (KRAJNO K. KIELC, GÓRY ŚWIĘTOKRZYSKIE)

APPLICATION OF THE PORTABLE SPECTROMETER XRF FOR THE DETERMINATION OF CONTENT OF SOME METALS IN SOIL: A CASE STUDY FROM HOLY CROSS MOUNTAINS (CENTRAL POLAND)

PAWEŁ KUĆ¹, PIOTR LENIK¹, JAKUB BAZARNIK¹

Abstrakt. Badania zawartości wybranych pierwiastków przenośnym spektrometrem XRF (p-XRF) są obecnie jedną z najbardziej rozwijających się instrumentalnych metod badawczych. Jego niewielkie rozmiary i waga, łatwość obsługi i szybkość wykonywania analiz umożliwiają zastosowanie spektrometru zarówno w laboratorium, jak i w pracach terenowych. Metodę wykorzystano do oznaczenia zawartości wybranych pierwiastków w glebach z rejonu góry Strużnej w Krajinie (Góry Świętokrzyskie). Do oznaczenia zawartości badanych pierwiastków zastosowano spektrometr OLYMPUS Delta X Premium (anoda tantalowa 4W, 40 kV, natężenie 200 μ A, tryb "soil", 135 sekund). Przed rozpoczęciem analiz p-XRF był standaryzowany z użyciem materiałów referencyjnych NIST 2710a i NIST 2711a. Mapy zawartości otrzymanych dla: K, Ca, Fe, Mn, Cu, Zn, As i Pb wykonano w programie SURFER 7.0 z wykorzystaniem procedury krigingu. Zarówno dobra zbieżność średnich zawartości uzyskanych dla badanego obszaru w porównaniu ze średnimi wartościami dla gleb Gór Świętokrzyskich, uzyskanymi wcześniej przez różnych autorów z zastosowaniem standardowych wówczas metod analizy chemicznej, jak również dobra zgodność rozkładu zawartości badanych pierwiastków z budową geologiczną rejonu góry Strużnej pozwalają stwierdzić, że wybrana metoda fluorescencji rentgenowskiej jest odpowiednia dla tego typu badań. Wysoka dokładność uzyskanych oznaczeń z użyciem spektrometru p-XRF Olympus Delta X dowodzi, że urządzenie to jest efektywnym narzędziem zarówno dla prac środowiskowych, jak i geochemicznych.

Słowa kluczowe: gleby, przenośny spektrometr fluorescencji rentgenowskiej (p-XRF), Góry Świętokrzyskie.

Abstract. The analysis of chemical composition using the portable X-ray fluorescence spectrometer (p-XRF) is recently rapidly developing instrumental research method. This method was applied to analyze the content of selected elements in soil samples from the Strużna region of the Holy Cross Mountains. The Olympus Delta Premium p-XRF spectrometer (4W Ta anode X ray tube, 40 kV, 200 μ A current beam, "soil" mode, 135 seconds) was used. Prior to analyze the soil samples, the NIST 2710a and NIST 2711a reference standards were utilized in order to calibrate the p-XRF spectrometer. The maps showing obtained results of K, Ca, Fe, Mn, Cu, Zn, As and Pb were constructed using the SURFER 7.0 software with kriging procedure. The obtained results show arithmetic means similar to the previously obtained using traditional methods of chemical analysis for the soils of Holy Cross Mountains. These results combined with the high accuracy of measurements obtained by using the p-XRF Olympus Delta X spectrometer proved this device to be the effective tool for environmental and geochemical studies.

Key words: elements in soil, portable X-ray fluorescence spectrometer (p-XRF), Holy Cross Mountains.

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Karpacki, ul. Skrzatów 1, 31-560 Kraków; e-mail: pawel.kuc@pgi.gov.pl, piotr.lenik@pgi.gov.pl, jakub.bazarnik@pgi.gov.pl.

WSTĘP

Jedną z najbardziej rozwijających się instrumentalnych metod badawczych jest obecnie analiza zawartości wybranych pierwiastków przenośnym spektrometrem XRF (p-XRF). Ze względu na swoje zalety instrument ten znajduje coraz szersze zastosowanie. Jego niewielkie rozmiary, waga, łatwość obsługi i szybkość uzyskiwania wyników umożliwiają zastosowanie spektrometru zarówno w laboratorium, jak i w pracach terenowych. Łatwość przygotowania próbki oraz szybkość pomiaru w połączeniu z uzyskiwaną precyzją oznaczeń powodują, że przenośny spektrometr XRF staje się ważnym instrumentem badawczym, z powodzeniem zastępuje klasyczne, czasochłonne i kosztowne metody analizy chemicznej.

Spektrometr p-XRF jest wykorzystywany w wielu gałęziach nauki, m.in. w ochronie środowiska do badań skażenia gleb, roślin lub osadów wodnych (Dzierzanowski, Gawroński, 2011) lub w archeologii do nieinwazyjnego i nieniszczącego badania składu chemicznego dzieł sztuki i zabytków (Wachowiak, Sawczak, 2010; Conrey i in., 2014). Przenośne spektrometry XRF są wykorzystywane z powodzeniem również w geologii, m.in. do: badań skał magmowych pod kątem zawartości pierwiastków ziem rzadkich (Simandl i in., 2014; Mikulski i in., 2015; Pańczyk i in., 2015a), przesiewowych analiz skał z rdzeni wiertniczych (Ross i in., 2014; Pańczyk i in., 2015b), określania składu chemicznego skał osadowych (Skupio, 2014), badań pogórniczego zanieczyszczenia gleb (Migaszewski i in., 2015), a także analiz regolitu ponad złożami mineralnymi w celu wykrycia anomalii zawartości wybranych pierwiastków (Cheng, 2014).

W niniejszym artykule zaprezentowano zastosowanie przenośnego spektrometru XRF do oznaczenia zawartości wybranych pierwiastków w glebach (stopnia kontaminacji) z rejonu góry Strużnej w Krajinie k. Kielc (Góry Świętokrzyskie) wraz z próbą określenia źródła ich pochodzenia.

BUDOWA GEOLOGICZNA REJONU BADAŃ

Trzon paleozoiczny Gór Świętokrzyskich składa się z dwóch jednostek tektonostratygraficznych: kieleckiej na południu oraz łysogórskiej na północy. Te dwie jednostki rozdziela uskok świętokrzyski (określany także jako nasunięcie świętokrzyskie lub nasunięcie łysogórskie) o ponadregionalnym znaczeniu (Filonowicz, 1969; Kowalczewski, 1971; Stupnicka, 1988; Gągała, 2005; Konon, 2007).

Rejon objęty badaniami jest położony w miejscowości Krajno k. Kielc (fig. 1A). W jego obrębie znajduje się wyraźne wzniesienie morfologiczne – góra Strużna (367,1 m n.p.m.), wznoszące się ok. 60 m ponad otaczające je doliny. Doliny wypełniają młode osady czwartorzędu, które tworzą skały cokołu paleozoicznego Gór Świętokrzyskich. Góra Strużna znajduje się na styku wspomnianych dwóch jednostek Gór Świętokrzyskich. W południowej części badanego obszaru występuje synklina miedzianogórska, reprezentująca region kielecki, na którą od północy jest na-

sunięta antyklina łysogórska (region łysogórski). Synklina miedzianogórska, obalona ku południowi (Czarnecki, 1919, 1950), jest zbudowana ze skał dewońskich i karbońskich. Jądro synkliny jest wypełnione iłowcami, mułowcami, tufitami i syderytami karbonu dolnego, a w skrzydłach są widoczne skały dewonu dolnego (piaskowce, mułowce i iłowce), dewonu środkowego (dolomity i wapienie), a także dewonu górnego (wapienie, wapienie margliste i łupki margliste). Skały dewońskie występujące w skrzydle północnym synkliny są miejscami nasunięte na utwory karbonu.

W północnej części góry Strużnej znajduje się obalona w kierunku południowym antyklina łysogórska (region łysogórski) zbudowana głównie z osadów kambryjskich. Nasuwa się ona na skały synkliny miedzianogórskiej. Jądro antykliny łysogórskiej jest zbudowane z mułowców i iłowców z wkładkami piaskowców kwarcytowych, należących do środkowokambryjskiej formacji łupków z Gór Pieprzowych oraz piaskowców kwarcytowych z wkładkami mułowców i iłowców zaliczanych do górnokambryjskiej formacji piaskowców z Wiśniówki. W skrzydle północnym antykliny zachowały się ponadto skały osadowe ordowiku oraz syluru. Skrzydła południowego nie stwierdzono, najprawdopodobniej uległo ono zniszczeniu podczas ruchów nasuwczych. Obie jednostki są rozdzielone dyslokacją świętokrzyską, przebiegającą na omawianym terenie wzdłuż północnego stoku góry Strużnej, znajdującą się pod przykryciem lessów czwartorzędowych (Filonowicz, 1969).

METODY BADAŃ

Próbki do badań pobrano z rejonu góry Strużnej zarówno z północnego, jak i południowego stoku. O wyborze tego obszaru zadecydowały następujące czynniki: brak pokrywy osadów kenozoicznych przykrywających skały cokołu paleozoicznego, zróżnicowane litologicznie i stratygraficznie skały podłoża, dobrze rozwinięta pokrywa glebowa (w tym także na skałach paleozoicznych), dobre odsłonięcie terenu (tylko północne zbocze w szczytowych partiach jest zalesione, pozostała część jest użytkowana rolniczo), ślady dawnych robót górniczych w szczytowej partii góry – prawdopodobnie w związku z rudami żelaza (Rubinowski i in., 1963), obecność dyslokacji świętokrzyskiej (potencjalnej drogi migracji roztworów). Badania i prace terenowe były poprzedzone zwiadem terenowym, w trakcie którego wyznaczono lokalizację miejsc opróbowania oraz oceniono dostępność terenu i stopień zagospodarowania. Pobrano łącznie 306 próbek gleb z otoczenia góry Strużnej, w regularnej siatce o wymiarach 50 × 50 m z obszaru o powierzchni ok. 80 ha. Probki pobierano z poziomu „B” (wmywania), z głębokości ok. 20–50 cm poniżej poziomu terenu. Wszystkie próbki przeznaczone do badań geochemicznych poddano standardowej procedurze przygotowawczej: suszeniu, mechanicznemu kruszeniu, rozdrabnianiu, uśrednianiu i pomniejszaniu. Miejsca poboru próbek zaznaczono na figurze 1.

Oznaczenie geochemiczne zawartości badanych pierwiastków w próbkach glebowych wykonano z użyciem

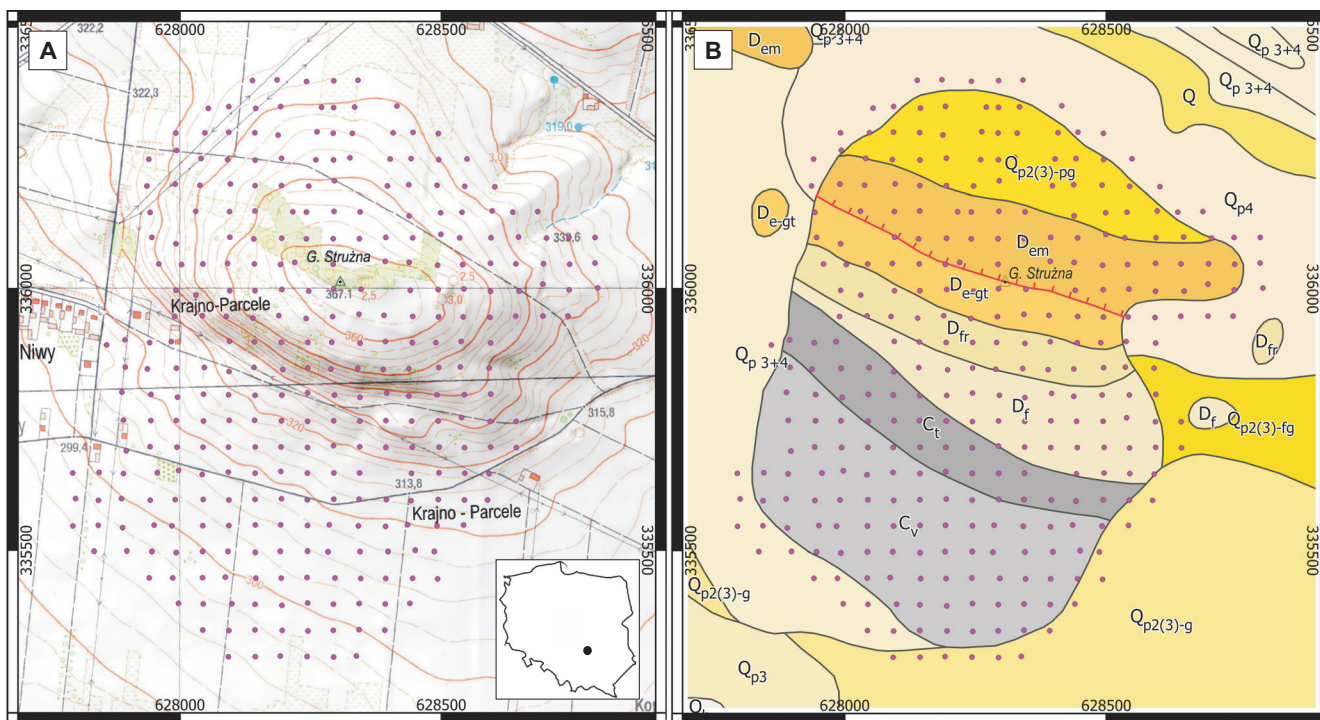


Fig. 1. Miejsca poboru próbek glebowych (różowe kropki) na tle mapy: A – topograficznej (wg WMS GEOPORTAL) i B – geologicznej (wg Filonowicza, 1969)

Q_h – czwartorzęd, holocen, osady rzeczne; Q – czwartorzęd, osady deluwialne (piaski i mulki); Q_{p4} – czwartorzęd, plejstocen, lessy; Q_{p3+4} – czwartorzęd, plejstocen, gliny, piaski i mulki; Q_{p3} – czwartorzęd, plejstocen, piaski i żwiry rzeczne; Q_{p2(3)-fg} – czwartorzęd, plejstocen, piaski wodnolodowcowe na glinie zwałowej; Q_{p2(3)-g} – czwartorzęd, plejstocen, glina zwałowa; Q_{p2(3)-pg} – czwartorzęd, plejstocen, osady peryglacialne (gliny zwietrzelinowe); C_v – karbon dolny, wizen, łowce i mułowce; C_t – karbon dolny – turnej, łupki ilaste i krzemionkowe; D_f – dewon górny, famen, wapień, margle i łupki; D_{fr} – dewon górny – fran, łupki, margle i wapień; D_{egt} – dewon środkowy; eifel górny – żywet dolny, dolomity i wapień dolomityczne; D_{em} – dewon dolny, ems dolny, piaskowce, kwarcyty, łupki i zlepienie

Localization of soil samples collecting (pink dots) on the background of the: **A** – topographic map (after WMS GEOPORTAL) and **B** – geological map (after Filonowicz, 1969)

Q_h – Quaternary, Holocene, river sediments; Q – Quaternary, deluvial sediments (sands and muds); Q_{p4} – Quaternary, Pleistocene, loess; Q_{p3+4} – Quaternary, Pleistocene, clays, sands and muds; Q_{p3} – Quaternary, Pleistocene, river sands and gravels; Q_{p2(3)-fg} – Quaternary, Pleistocene, fluvioglacial sands on boulder clays; Q_{p2(3)-g} – Quaternary, Pleistocene, boulder clays; Q_{p2(3)-pg} – Quaternary, Pleistocene, periglacial deposits (weathering clays); C_v – Lower Carboniferous, Viséan, claystones and mudstones; C_t – Lower Carboniferous, Tournaisian, clay and siliceous shales; D_f – Upper Devon, Famennian, limestone, marls and shales; D_{fr} – Upper Devon, Frasnian, shales, marls and limestone; D_{egt} – Middle Devon; Upper Eifelian – Lower Givetian, dolomites and dolomitic limestones; D_{em} – Lower Devon, Lower Emsian, sandstones, quartzites, shales and conglomerates

przenośnego spektrometru XRF (p-XRF) OLYMPUS Delta Premium z lampą rentgenowską o mocy 4 W, anodą tantalową, napięciem 40 kV i natężeniem 200 μ A. Do pracy zastosowano tryb „soil” wykorzystywany do analizy próbek glebowych oraz dobrze uśrednionych próbek skalnych, przeznaczony do oznaczania zawartości pierwiastków z poziomem detekcji sięgającym części milionowych.

Przed rozpoczęciem analiz spektrometr był standaryzowany za pomocą materiałów referencyjnych dla próbek glebowych przygotowanych przez National Institute of Standards and Technology (NIST, USA) o numerach NIST SRM 2710a i NIST SRM 2711a (tab. 1; Mackey i in., 2010). Ponadto powyższe standardy były rutynowo mierzone w ciągu każdego dnia pracy jako próbka nieznana w celu weryfikacji poprawności standaryzacji i kontroli stabilności pomiarów.

Oznaczeniom poddano próbki glebowe o objętości ok. 5 cm³, które umieszczono w specjalnych naczynkach po-

miarowych. Każdą próbkę analizowano dwukrotnie, a wynik uśredniano. Czas pojedynczej analizy wynosił 135 sekund.

Mapy izolinowe zawartości wybranych pierwiastków wykonano w programie SURFER 7.0 z wykorzystaniem procedury krigingu zwyczajnego.

WYNIKI

PODSTAWOWE PARAMETRY STATYSTYCZNE

Analiza podstawowych parametrów statystycznych (tab. 2) zawartości analizowanych pierwiastków (Cu, Zn, Pb, As, Mn, Fe, K, Ca) wykazuje zróżnicowanie średniej zawartości danego pierwiastka w stosunku do jego kłarku w glebach (Winogradow, 1954). W grupie metali kolorowych, średnią zawartość wyraźnie wyższą (dwukrotnie) od warto-

Tabela 1

Zawartości analizowanych pierwiastków w materiałach referencyjnych NIST 2710a i NIST 2711a (Mackey i in., 2010)

The concentrations of analyzed elements in NIST 2710a and NIST 2711a reference materials (Mackey *et al.*, 2010)

Pierwiastek	Jednostka	Standard	
		NIST 2710a	NIST 2711a
K	%	2,17 ±0,13	2,53 ±0,1
Ca	%	0,964 ±0,045	2,42 ±0,06
Mn	ppm	2140 ±60	675 ±18
Fe	%	4,32 ±0,08	2,82 ±0,04
Cu	ppm	3420 ±50	140 ±2
Zn	ppm	4180 ±20	414 ±11
As	ppm	1540 ±10	107 ±5
Pb	ppm	5520 ±30	1400 ±10

Tabela 2

Podstawowe parametry statystyczne analizowanych pierwiastków

Basic statistical parameters of the analyzed elements

Pierwiastek	Wartości klarkowe (wg Winogradowa, 1954) [ppm]	Wartości statystyczne dla góry Strużnej					N ważnych
		średnia [ppm]	mediana [ppm]	minimum [ppm]	maksimum [ppm]	odchylenie standardowe [ppm]	
K	13600	12067,14	11352,50	3771,00	42831,00	5210,49	306
Ca	13700	2549,68	1928,50	504,00	38614,50	3579,58	283
Mn	850	433,16	305,75	56,80	2919,50	350,68	306
Fe	38000	10000,24	6715,50	1273,00	53116,00	8921,84	306
Cu	20	15,35	10,43	4,10	68,00	12,63	300
Zn	50	58,21	38,03	8,60	278,50	52,69	306
As	5	6,68	5,20	1,70	53,65	5,25	303
Pb	10	20,02	13,98	4,00	292,00	22,58	306

ści klarkowej (10 ppm) wykazuje ołów (tab. 2). Wartość mediany (14 ppm) oscyluje już jednak w pobliżu wartości klarkowej tego pierwiastka, co wskazuje, że na wartość średnią duży wpływ mają próbki o zawartościach bardzo wysokich, anomalnych (maksymalnie 292 ppm). Analiza histogramu zawartości ołowiu (fig. 2C) w glebach rejonu góry Strużnej wykazuje rozkład zbliżony do lognormalnego. Dwie trzecie wszystkich pomiarów mieści się w klasach poniżej wartości średniej (20 ppm) i to one wyznaczają tło geochemiczne dla badanego regionu, które jest zbliżone do wartości klarkowej (10 ppm). Z histogramu wynika, że zawartości ołowiu powyżej 60 ppm należy traktować jako wybitnie anomalne, ich liczba jest jednak niewielka (poniżej 10% całej populacji).

Rozkład zawartości cynku jest także lognormalny (fig. 2D), brak jest jednak wyraźnie wyższych wartości, tak jak miało to miejsce w przypadku ołowiu. Ma to swoje odzwierciedlenie w analizie podstawowych parametrów statystycznych (tab. 2). Wartość średnia (58 ppm) i mediana (38 ppm) są zbliżone do wartości klarkowej (50 ppm). Podobnie jak w przypadku ołowiu, dwie trzecie obserwacji mieści się w klasie poniżej 50 ppm, czyli poniżej wartości klarkowych, wyznaczając w ten sposób poziom tła geochemicznego. Zawartości wybitnie anomalne (wartość średnia plus dwukrotne odchylenie standardowe) dla Zn są pojedyncze i stanowią poniżej 10% całej populacji danych.

W przypadku miedzi (tab. 2) są widoczne inne relacje podstawowych parametrów statystycznych względem wartości klarkowej (20 ppm). Średnia zawartość Cu w glebach rejonu góry Strużnej wynosi ok. 15 ppm i plasuje się poniżej wartości klarkowej. Również mediana jest niższa (10 ppm) i przyjmuje połowę wartości klarkowej. Wskazuje to na bardzo niskie zawartości miedzi w glebach badanego obszaru. Histogram zawartości Cu (fig. 2A) przedstawia, tak jak miało to miejsce w przypadku poprzednich pierwiastków, rozkład lognormalny, w którym 80% pomiarów mieści się poniżej wartości klarkowej, wyznaczającej tym samym poziom tła geochemicznego dla badanego obszaru. Na analizowanym wykresie zaznacza się słabo druga moda, o maksimum w klasie 40–50 ppm, co wraz z pojedynczymi próbkami o wyższej wartości, stanowi podstawę do wyróżnienia niewielkich anomalii zawartości miedzi.

Podobny rozkład lognormalny, wskazujący na znaczną przewagę obserwacji o niskich wartościach, wykazuje arsen (fig. 3A). Średnia zawartość As (tab. 2) w badanych glebach (7 ppm), jak i mediana (5 ppm), jest zbliżona do wartości klarkowej (5 ppm), co stanowi punkt odniesienia dla tła geochemicznego obszaru. Wartości anomalne (pow. 15 ppm) występują bardzo rzadko i stanowią mniej niż 10% całej populacji.

W grupie metali żelaznych (Fe, Mn; tab. 2), zdecydowanie wyższymi wartościami odznacza się żelazo. Średnia

zawartość żelaza (1%) w analizowanych glebach jest jednak znacznie niższa od wartości klarkowej (3,8%). Jeszcze niższą wartość przyjmuje mediana (0,67%). Histogram zawartości żelaza (fig. 2B) jest wyraźnie lognormalny, a wartości poniżej 1% Fe stanowią dwie trzecie całej populacji. Analizując histogram oraz podstawowe parametry statystyczne można przyjąć, że lokalny poziom zawartości Fe w glebach analizowanego obszaru wynosi poniżej wartości 2%. W rozkładzie słabo zaznacza się dodatkowa moda o zawartościach mieszczących się w przedziale 2,5–3%, która mimo to pozostaje niższa niż wartość klarkowa dla Fe. Próby o zawartościach Fe wyższych niż klark są pojedyncze.

Mangan (tab. 2) wykazuje wyraźnie odmienną charakterystykę rozkładu zawartości od żelaza. Wprawdzie średnia zawartość (433 ppm) i mediana (306 ppm) są zdecydowanie niższe od wartości klarkowej (850 ppm), to jednak wykres rozkładu zawartości Mn (fig. 3D) nie jest tak wyraźnie lognormalny, jak w przypadku wcześniej omówionych pierwiastków. Wartości poniżej średniej stanowią w sumie 60% populacji, co zbliża wykres do rozkładu lognormalnego. Zaznacza się jednak wyraźnie druga moda, grupująca wyniki o zawartościach do 1000 ppm, z maksimum w klasie

600–800 ppm. Próby o zawartościach Mn wyższych niż 1100 ppm (anomalne) są sporadyczne i stanowią mniej niż 5% całej populacji. Poziom tła geochemicznego zawartości manganu w glebach rejonu góry Struznej jest determinowany przez niskie zawartości i oscyluje w okolicach średniej wartości 433 ppm.

Podstawowe pierwiastki z grupy metali alkalicznych (Ca i K; tab. 2) wykazują rozkłady zbliżone do rozkładów normalnych. Średnia zawartość wapnia w analizowanych glebach (2550 ppm), jak również mediana (1928 ppm), są znacznie niższe od wartości klarkowej wynoszącej 1,37%. Tak niskie wartości są zaskakujące, gdyż podłoże jest zbudowane w przeważającej części ze skał węglanowych dewonu lub karbonu. Relatywnie wysoka wartość odchylenia standardowego (3580 ppm), wyższa od wartości średniej, wskazuje na duży udział próbek o anomalnie wysokich wartościach. Potwierdza to kształt histogramu (fig. 3B), na którym jest widoczny duży udział klas powyżej 3500 ppm (8%), co ma wpływ na rozkład i wartości statystyczne. Szczególnie ważne są próbki „huraganowe” o wartościach powyżej 6000 ppm (maksymalna 3,86%). Pozostałe próby o zawartościach mieszczących się w przedziale od 500 do

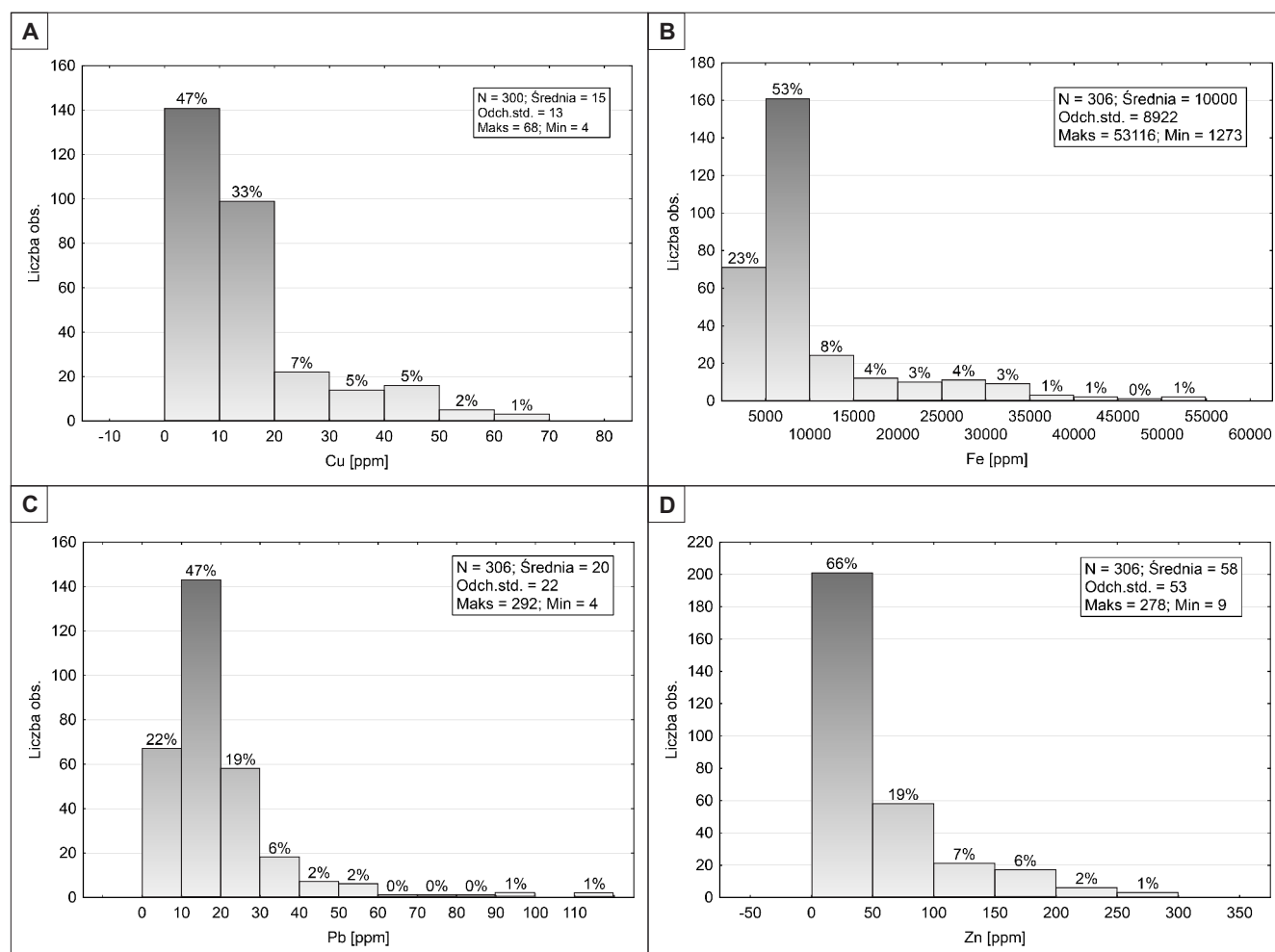


Fig. 2. Histogram zawartości: Cu (A), Fe (B), Pb (C) i Zn (D)

Histogram of content of: Cu (A), Fe (B), Pb (C) and Zn (D)

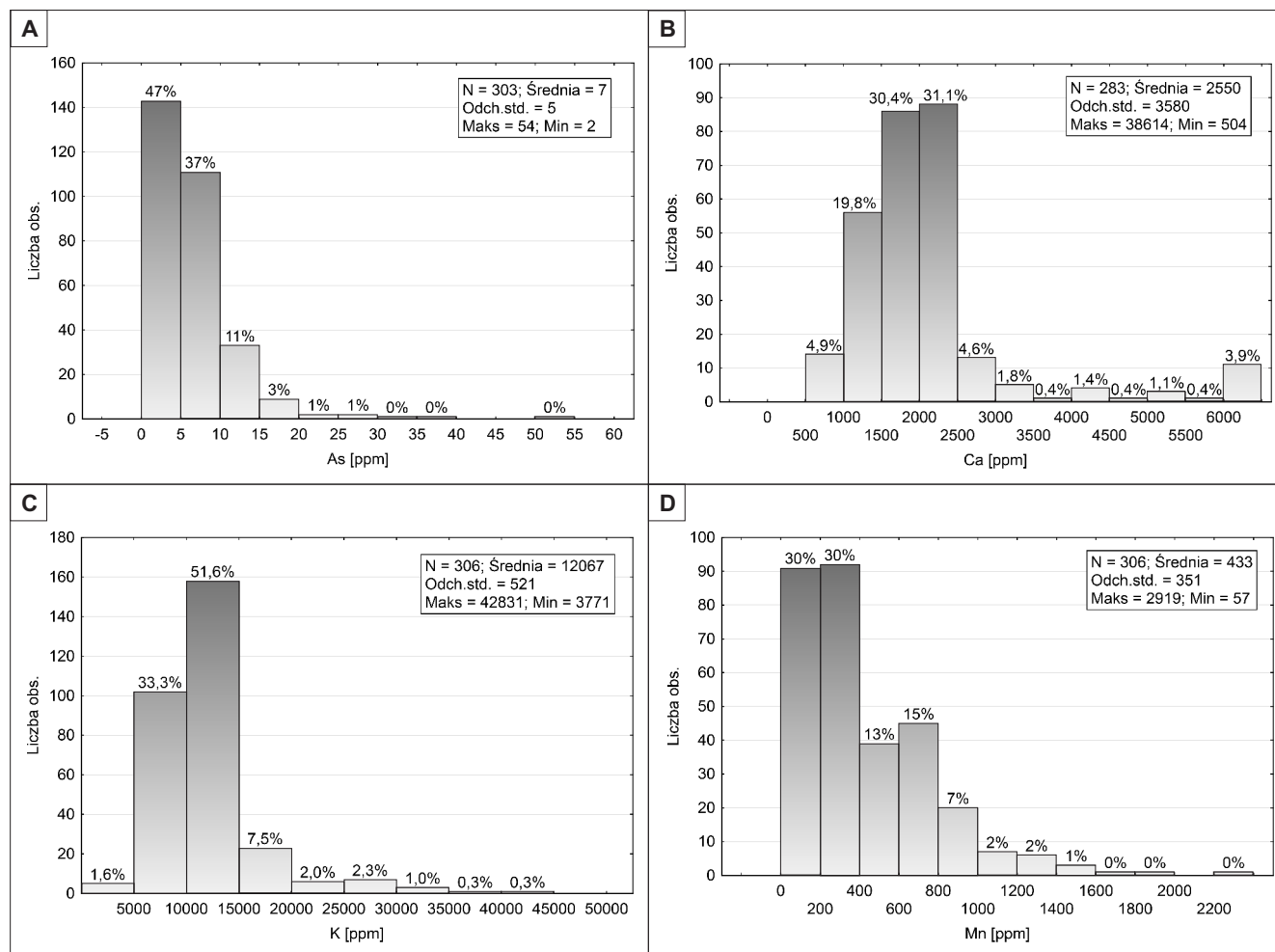


Fig. 3. Histogram zawartości: As (A), Ca (B), K (C) i Mn (D)

Histogram of content of: As (A), Ca (B), K (C) and Mn (D)

3500 ppm, wyznaczają lokalny poziom tła geochemicznego dla wapnia.

Średnia zawartość potasu (tab. 2), wynosząca 1,21%, jest zbliżona do wartości klarkowej (1,36%). Wprawdzie są obecne pojedyncze próbki o znacznie wyższych zawartościach (maksymalnie 4,28%), są one jednak nieliczne i nie mają tak dużego wpływu na wartości podstawowych parametrów statystycznych, jak w przypadku wapnia. Potwierdza to kształt histogramu (fig. 3C), na którym wartości wykraczające poza rozkład zbliżony do rozkładu normalnego (wartości powyżej 2,5%) są sporadyczne i nie wykazują wartości anomalnie wysokich („huraganowych”). Wartość lokalnego tła geochemicznego dla zawartości potasu w glebach analizowanego obszaru mieści się w granicach do 2,5%.

WYKRESY ROZRZUTU 2W

Zbliżone do siebie rozkłady zawartości pierwiastków w glebach z góry Strużnej sugerują, że pierwiastki o podobnych rozkładach (lognormalne dla Cu, Z Biarritz n, Pb, As,

Fe i normalne dla Mn, Ca, K) powinny wykazywać wysokie współczynniki korelacji liniowej, co mogłoby świadczyć o tym samym źródle pochodzenia lub formie akumulacji w glebach, zwłaszcza na obszarach o ich anomalnych zawartościach. Wykonana macierz korelacji liniowej (tab. 3) oraz wykresy rozrzutu 2W (fig. 4) nie potwierdzają jednak tej tezy.

Najwyższy współczynnik korelacji liniowej Pearsona, równy 0,798, występuje w parze Cu-Fe. Wykres rozrzutu (fig. 4B) pokazuje, że wraz ze wzrostem zawartości żelaza w glebie jest obserwowany wzrost zawartości miedzi. Rozrzut wyników, szczególnie w grupie wartości powyżej poziomów tła geochemicznego dla analizowanych pierwiastków (20 ppm dla Cu i 2% dla Fe), pokazuje wyraźną korelację liniową między obydwoma pierwiastkami. Tylko pojedyncze próby lokują się na wykresie w dużej odległości od linii trendu i poziomu ufności.

Niewiele niższy współczynnik korelacji liniowej Pearsona (r^2) występuje w parze Fe-Zn i wynosi 0,729. Wykres rozrzutu (fig. 4H) pokazuje, że wraz ze wzrostem zawartości żelaza w próbkach, wzrasta także zawartość cynku. Jednakże

Tabela 3

Macierz współczynników korelacji liniowej (r^2) Pearsona dla prób glebowych z rejonu góry StrużnejThe matrix of Pearson's linear correlation coefficients (r^2) for soil samples from the Strużna Mountain region

	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Pb
K		0,246	0,107	0,649	0,570	0,457	0,446	0,180
Ca			0,059	0,096	0,143	0,100	0,035	0,041
Mn				0,067	0,076	0,144	0,057	0,118
Fe					0,798	0,729	0,532	0,117
Cu						0,700	0,537	0,211
Zn							0,418	0,166
As								0,518
Pb								

większość wyników wykracza poza przedział ufności i lokuje się z dala od linii trendu. Ma to miejsce również w grupie danych o wartościach powyżej lokalnego tła geochemicznego (Zn – 50 ppm, Fe – 2%). Dowodzi to, że pozornie wysoka korelacja liniowa niekoniecznie jest determinowana pochodzeniem lub sposobem akumulacji.

Wysokie współczynniki korelacji liniowej w parach Fe-Zn oraz Fe-Cu sugerują, że podobny związek powinien wystąpić w parze Cu-Zn. Wprawdzie wyliczony współczynnik korelacji liniowej Pearsona jest relatywnie wysoki – 0,7, to jednak wykres rozrzutu zawartości obu pierwiastków (fig. 4D), także w grupie danych powyżej poziomów lokalnego tła geochemicznego, pokazuje, że wzrost zawartości jednego pierwiastka niekoniecznie pociąga za sobą analogiczny wzrost zawartości drugiego elementu. Z pozostałych par na uwagę zasługują także pary pierwiastków, których współczynniki korelacji liniowej wynoszą powyżej 0,5. Najwyższe współczynniki występują w parach K-Fe – 0,649 i K-Cu – 0,57. Nieznacznie mniejsze wartości uzyskano w parach As-Fe – 0,532, As-Cu – 0,537 i As-Pb – 0,518. W przypadku pary K-Fe można zauważyć, że w populacji danych o zawartościach żelaza do 10 000 ppm wyniki lokuje się poniżej prostej wyznaczającej linię trendu (fig. 4G). Może to sugerować, że w tej populacji próbek dominuje inny czynnik odpowiadający za rozkład zawartości żelaza i potasu, niż w przypadku pozostałej części prób, co wpływa na wartość współczynnika korelacji. W odniesieniu do całej populacji obserwuje się wzrost zawartości żelaza, któremu odpowiada równoczesny wzrost zawartości potasu. Tylko w przypadku pojedynczych prób, położonych daleko od linii trendu, relacja ta jest niezauważalna. Podobna sytuacja dotyczy pary K-Cu (fig. 4C), której populacja próbek o niskich zawartościach (poniżej 15 ppm dla Cu) lokuje się poniżej linii trendu, co ma bezpośrednie przełożenie na wartość współczynnika korelacji. Także tutaj są widoczne jedynie pojedyncze próby, w których wzrost zawartości jednego pierwiastka nie pociąga za sobą analogicznego wzrostu zawartości drugiego elementu. Wysoki współczynnik korelacji w parze Cu-Fe oraz relatywnie wysokie współczynniki korelacji i podobne wykresy rozrzutu w parach K-Fe i K-Cu sugerują, że powyższe elementy mogą mieć to samo źródło podwyższonych zawartości lub podobny sposób ich koncentracji w glebie.

W przypadku pary As-Cu (fig. 4A) jest widoczny znaczny rozrzut wyników na wykresie, pozornie dobrej korelacji próby, na którym podwyższonym zawartościom jednego pierwiastka nie towarzyszy wzrost zawartości drugiego. Podobna sytuacja występuje w parze As-Fe – wzrostowi zawartości żelaza z reguły nie towarzyszy wzrost zawartości arsenu. Także tutaj pojedyncze dane o podwyższonych zawartościach arsenu w glebie nie są skorelowane z analogicznie podwyższonymi zawartościami żelaza. W przypadku pary As-Pb zaznacza się podobna zależność. Wysokim zawartościom ołowiu z reguły nie towarzyszą równie wysokie zawartości arsenu. Rozrzut całej populacji danych na wykresie jest przypadkowy. Wykresy arsenu ukazują znaczne udziały próbek o zawartości tego pierwiastka poniżej 10 ppm (84% całej populacji), które wyraźnie determinują wykres rozrzutu i obliczony współczynnik korelacji. Należy jednak mieć na uwadze, że ze względu na ograniczenia metody pomiarowej, wartości na poziomie kilku ppm są obciążone największym błędem i niepewnością wyników. Uwzględniając tylko próbki o wartościach powyżej 10 ppm As, na wykresie korelacji obserwujemy z reguły znaczny, przypadkowy rozrzut wyników, co nie koresponduje z obliczonymi współczynnikami korelacji liniowej.

Pozostałe pary pierwiastków wykazują niskie współczynniki korelacji (fig. 4E i 4F). Wprawdzie w przypadku par Ca-K i Ca-Mn wykres rozrzutu sugeruje, że znaczny wpływ na współczynnik korelacji mogą mieć próbki o zawartości wapnia powyżej 10 000 ppm, jednakże po odrzuceniu z populacji danych tych obserwacji współczynniki korelacji liniowej nie wykazują znaczącej poprawy (Ca-K – 0,305, Ca-Mn – 0,058). Wykresy rozrzutu tylko w przypadku pary Ca-K wykazują tendencję w grupie danych o zawartościach wapnia poniżej 3000 ppm i potasu poniżej 15 000 ppm.

MAPY ZAWARTOŚCI

Wykonane mapy izoliniiowe zawartości analizowanych pierwiastków w glebach z rejonu góry Strużnej w dużej mierze potwierdzają wyniki analizy statystycznej, zwłaszcza analizy wykresów rozrzutu i współczynnika korelacji liniowej. W grupie metali kolorowych (Cu, Zn, Pb) można zauważyć wyraźne zróżnicowanie przestrzenne koncentracji.

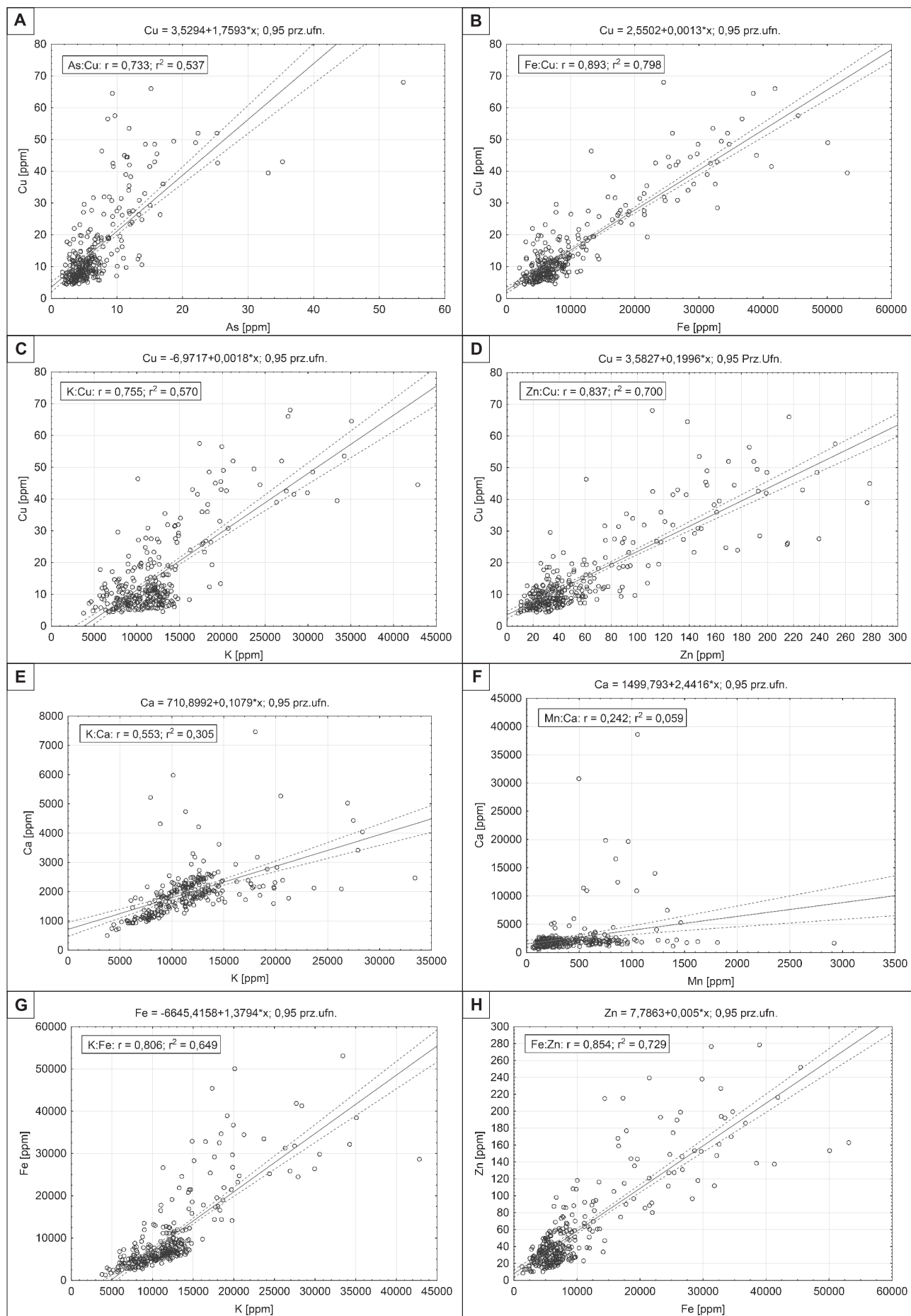


Fig. 4. Wykres rozrzutu 2W: Cu-As (A), Cu-Fe (B), Cu-K (C), Cu-Zn (D), Ca-K (E), Ca-Mn (F), Fe-K (G) i Zn-Fe (H)

2D scatter diagram of: Cu-As (A), Cu-Fe (B), Cu-K (C), Cu-Zn (D), Ca-K (E), Ca-Mn (F), Fe-K (G) and Zn-Fe (H)



tracji pierwiastków. W przypadku miedzi (fig. 5A), maksymalne zawartości występują w południowo-wschodniej części analizowanego obszaru. Jest tam widoczna wyraźna, rozległa anomalia na granicy wychodni skał paleozoicznych (karbon dolny, dewon górny) z osadami czwartorzędowymi. Wartości na poziomie lokalnego tła geochemicznego (20 ppm) dominują na zdecydowanej większości badanego obszaru. Północne zbocze góry Strużnej jest zbudowane z piaskowców kwarcytowych dewonu dolnego oraz osadów czwartorzędowych. Gleby w tym rejonie wykazują najniższe zawartości miedzi, znacznie poniżej wartości klarkowej. Na południowym skłonie zaznacza się natomiast nieznaczna tendencja wzrostu zawartości miedzi wzdłuż wychodni skał famenu i dolnego karbonu. Mogą się tam tworzyć słabo wyróżniające się strefy o wartościach powyżej 15 ppm. Podobnie wygląda mapa izoliniowa zawartości cynku (fig. 5D). Północne stoki góry, zbudowane ze skał dolnego dewonu i czwartorzędu, wykazują najniższe zawartości cynku – poniżej lokalnego tła geochemicznego i klarku (50 ppm). Podwyższone zawartości stwierdza się także w południowo-zachodniej części obszaru, w tym samym miejscu, gdzie znajduje się anomalia zawartości miedzi. Jednakże cynk cechuje się znacznie szerszym rozprzestrzenieniem w stosunku do miedzi. Anomalie obu pierwiastków układają się zgodnie z rozciągłością warstw goszczących. Porównywalne rozkłady zawartości miedzi i cynku na mapach izoliniowych potwierdzają dane uzyskane z analizy statystycznej oraz współczynników korelacji liniowej. Ostatni z analizowanych metali kolorowych – ołów (fig. 5C) wykazuje odmienne rozprzestrzenienie od miedzi i cynku. Anomalie ołowiu są zlokalizowane w skałach franu i famenu. Najsilniejsza z nich znajduje się w zachodniej części badanego obszaru, natomiast słabsza we wschodniej. Podwyższone zawartości ołowiu możemy obserwować na prawie całym obszarze występowania skał węglanowych dewonu środkowego i górnego. W miejscach opróbowania skał dewonu dolnego, karbonu dolnego lub czwartorzędu, zawartości ołowiu wynoszą poniżej 20 ppm, najczęściej na poziomie wartości klarkowych i lokalnego tła geochemicznego. Podobnie, maksymalne zawartości arsenu (fig. 6A) są zlokalizowane w części zachodniej badanego obszaru. Ponadto tworzy on nieznacznie mniejszą anomalię w części południowo-wschodniej, w rejonie podwyższonych zawartości miedzi i cynku. W przypadku arsenu występuje ta sama zależność, co w przypadku występowania metali kolorowych. Północne stoki góry Strużnej, zbudowane ze skał piaskowcowych dolnego dewonu i osadów czwartorzędowych, nie wykazują podwyższonych zawartości As. Maksima są związane ze skałami węglanowymi górnego dewonu oraz dolnego karbonu. Poza obszarami

o wyraźnie zaznaczających się strefach wzbogaconych, zawartości arsenu są niskie, poniżej 10 ppm, na poziomie wartości klarkowych i tła geochemicznego. Obecność anomalii arsenowych na tych samych obszarach, co podwyższone zawartości ołowiu i miedzi potwierdzają relatywnie wysokie współczynniki korelacji liniowej w parach As-Pb i As-Cu.

W przypadku wapnia i potasu występuje duże zróżnicowanie koncentracji w rozmieszczeniu w glebach badanego obszaru. Potas (fig. 6C) wykazuje wyraźne wzbogacenie we wschodniej i południowo-wschodniej części obszaru. Częściowo rozkład ten pokrywa się z anomaliami występowania miedzi w rejonie południowo-wschodnim, jednak najwyższa anomalia potasu jest położona w obrębie gleb rozwiniętych na skałach famenu. Interesująco wygląda zróżnicowanie zawartości potasu w zależności od podłoża budującego obszar. Północne zbocze góry Strużnej jest zbudowane ze skał piaskowcowych dewonu dolnego i czwartorzędu. Można w nich zauważyć niewielkie zróżnicowanie zawartości potasu i wapnia, na poziomie powyżej 10 000 ppm. Z kolei południowy stok jest zbudowany ze skał węglanowych i marglistych dewonu dolnego i środkowego oraz karbonu dolnego. Wykazują one (poza obszarami o podwyższonych zawartościach) zubożenie w potas – dominują wartości poniżej 10 000 ppm. Taki rozkład zawartości podkreśla zależność zawartości potasu w glebach od skał podłoża oraz sugeruje, że obecność jego anomalnych zawartości jest związana z innymi czynnikami, takimi jak rodzaj skał, na których jest rozwinięta gleba. Relatywnie wysoki współczynnik korelacji Cu-K wynika ze zbieżności przestrzennej anomalii miedzi z południowo-zachodnią częścią anomalii potasu. Wapń (fig. 6B) nie wykazuje tak dużego zróżnicowania zawartości jak potas. Na zdecydowanej większości obszaru zawartości wapnia są niskie – poniżej 5000 ppm. Tylko na obszarze występowania skał famenu pojawiają się podwyższone zawartości z lokalną wysoką anomalią w części wschodniej. Wapń osiąga tam zawartości powyżej 1%. Położenie tej anomalii częściowo pokrywa się z maksymalnymi zawartościami potasu. Jednakże brak zróżnicowania zawartości wapnia w pozostałej części obszaru, tak jak w przypadku potasu spowodował, że współczynnik korelacji między obydwooma tymi pierwiastkami jest nieistotny.

Pierwiastki z grupy żelazowców (Fe, Mn) wykazały między sobą bardzo niski, nieistotny współczynnik korelacji liniowej (0,067), co jest potwierdzone przez ich rozkład i zawartości w glebach badanego, obszaru przedstawione na mapach izoliniowych. Żelazo (fig. 5B) wykazuje na zdecydowanej większości obszaru zawartości niskie – poniżej 10 000 ppm. Podwyższone zawartości miedzi występują jedynie w południowo-wschodniej części obszaru. Nieznacz-

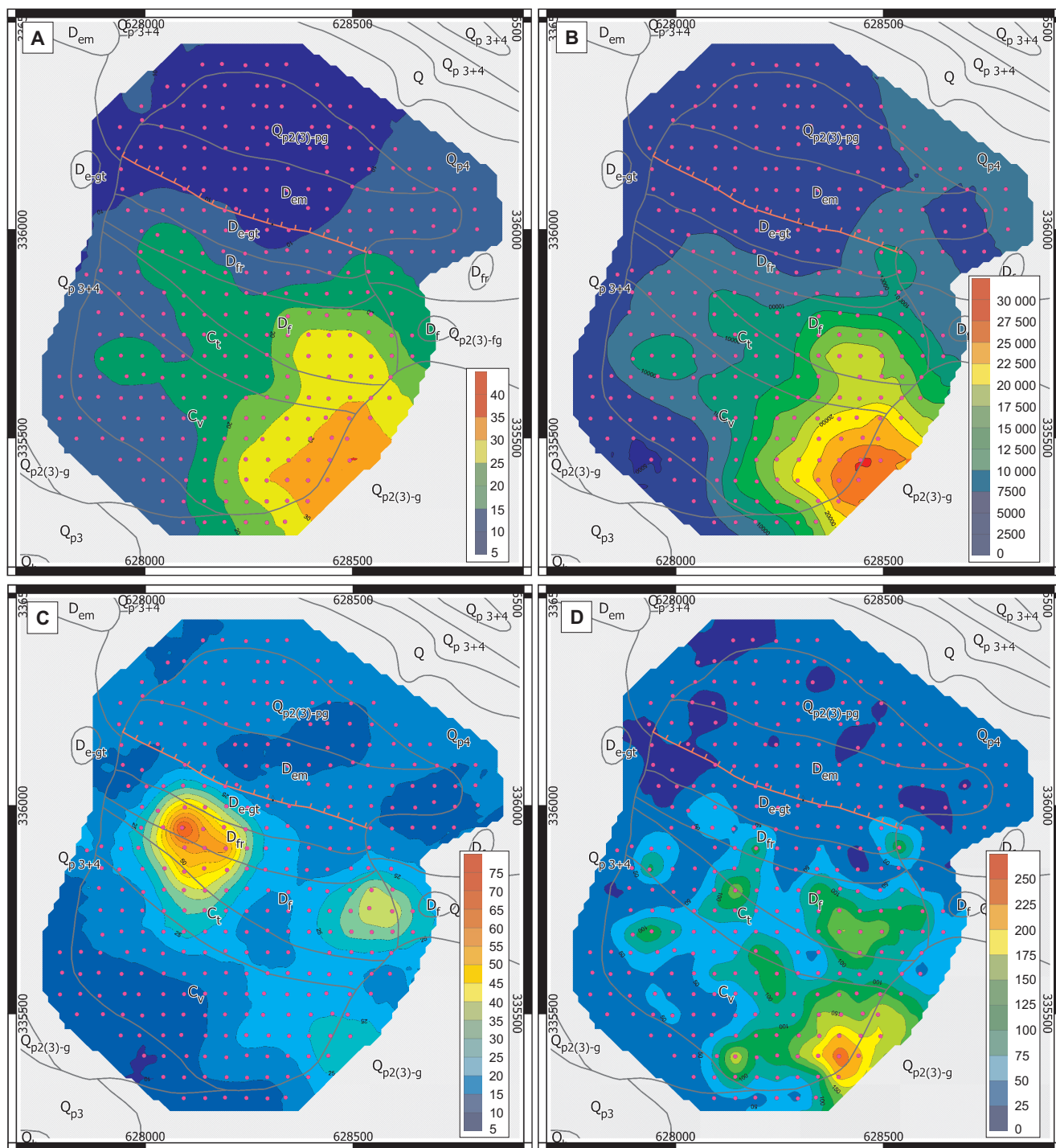


Fig. 5. Mapy rozmieszczenia przestrzennego (zawartości) pierwiastków w glebach rejonu góry Strużnej (ppm): Cu (A), Fe (B), Pb (C) i Zn (D)

Maps of the spatial distribution (contents) of elements in the soils of the Strużna Mountain region (ppm): Cu (A), Fe (B), Pb (C) and Zn (D)

ne anomalie Fe pokrywają się także z maksimami występowania potasu w części wschodniej obszaru oraz w części południowo-zachodniej i centralnej z anomaliami cynku. Obecność podwyższonych zawartości żelaza w tych samych rejonach co miedzi, cynku i potasu dobrze koresponduje ze współczynnikami korelacji liniowej między tymi pier-

wiastkami (tab. 3). Mangan (fig. 6D) wykazuje odmienne rozprzestrzenienie w stosunku do żelaza. Jego maksimum jest zlokalizowane w centralnej części, w obrębie gleb powstałych na skałach dolnego karbonu. Nieznacznie podwyższone zawartości są także związane z występowaniem farnu, zwłaszcza we wschodniej części obszaru. Na uwagę

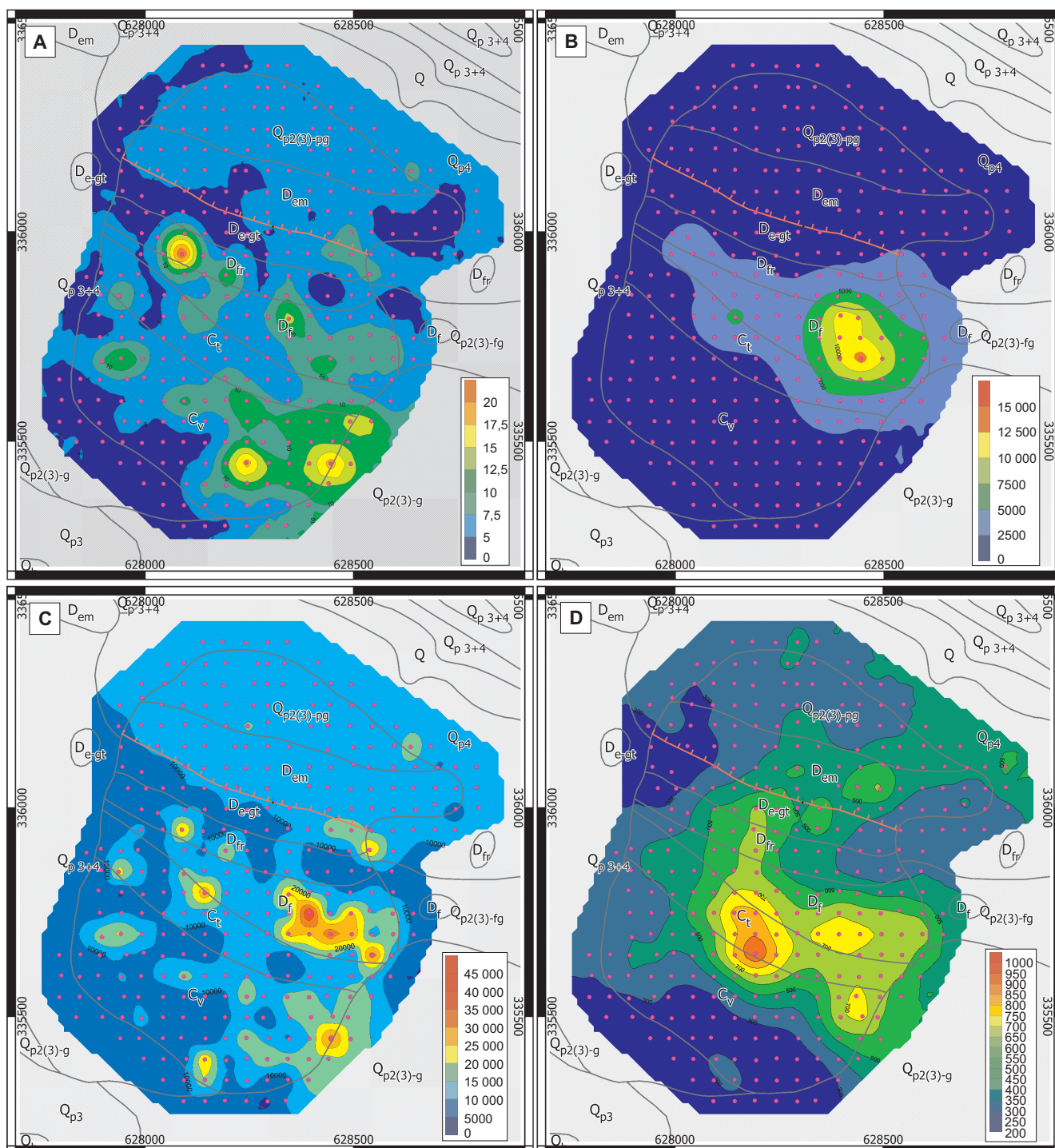


Fig. 6. Mapy rozmieszczenia przestrzennego (zawartości) pierwiastków w glebach rejonu góry Strużnej (ppm):
As (A), Ca (B), K (C) i Mn (D)

Maps of the spatial distribution (contents) of elements in the soils of the Strużna Mountain region (ppm):
 As (A), Ca (B), K (C) and Mn (D)

zastępują pojedyncze, słabe anomalie o zawartościach manganu powyżej 500 ppm, występujące nie tylko w obrębie skał węglanowych dewonu środkowego i górnego, ale także w piaskowcach dewonu dolnego. Można sądzić, że rozmieszczenie manganu nie jest kontrolowane wyłącznie przez czynnik litologiczny (rodzaj skał podłoża), ale może mieć na

to znaczny wpływ także inny czynnik, np. sieć spękań uskokowych z mineralizacją minerałami Mn. Odmienny rozkład przestrzenny zawartości manganu w glebach rejonu góry Strużnej od pozostałych pierwiastków, determinuje niskie współczynniki korelacji liniowej z pozostałymi analizowanymi pierwiastkami.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Historia badań geochemicznych gleb w Górach Świętokrzyskich sięga lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku. Było to związane z intensywnymi pracami poszukiwawczymi za złożami rud metali lub innych surowców, które były prowadzone w tamtym okresie. Metody geochemiczne uzupełniały wówczas badania geofizyczne lub poprzedzały późniejsze prace wiertnicze. Prace te miały charakter lokalny, jak np. rozpoznanie anomalii geochemicznych wokół już znanych wystąpień mineralizacji w rejonie: Szczukowskich Gór (Lenartowicz, 1962), Strawczynka (Pendias, 1964), Łomna (Jaworski, Fortuńska, 1964), Sieradowic i Nieczulic (Lenartowicz, 1965), Porzecza i Miedzianej Góry (Lenartowicz, 1967, 1968a), Jaworzni i Piekoszowa (Lenartowicz, 1969, 1970), Gałęzic (Lenartowicz, 1971), czy rozpoznania anomalii geochemicznych i potencjalnie związanych z nimi złóż metali wokół wykrytych intruzji skał magmowych w rejonie Iwanisk i Łagowa (Lenartowicz, 1963a) lub miały szerszy, regionalny charakter, mający na celu zlokalizowanie nowych anomalii i potencjalnych złóż (Lenartowicz, 1963b, 1964, 1968b, 1975). Wraz z zaprzestaniem realizacji długoletnich programów poszukiwawczych za złożami rud metali w cokole paleozoicznym Gór Świętokrzyskich notuje się przerwę w badaniach geochemicznych gleb tego rejonu. Kolejny powrót do tej problematyki nastąpił wraz z początkiem XXI w., gdy powrócono do badań glebowych, ale nie pod kątem rozpoznawania anomalii geochemicznych, jako potencjalnych obszarów występowania złóż polimetalicznych, lecz w aspekcie środowiskowym. Kolejne prace miały na celu rozpoznanie stopnia zanieczyszczenia gleb m.in. metalami ciężkimi na obszarach dawnego górnictwa metali w Miedziance, Rudkach, Karczówce lub ogólnie na obszarze gór Świętokrzyskich, w szczególności Świętokrzyskiego Parku Narodowego (Migaszewski, Paślawski, 1996; Gałuszka i in., 2015; Gałuszka, Migaszewski, 2015; Migaszewski i in., 2015). Duży przedział czasowy, w którym powstawały powyższe prace, skutkowało stosowaniem różnych technik pomiarowych oraz – w zależności od celu wykonywanych prac – opróbowaniem różnych fragmentów profilu glebowego. W najwcześniejszych pracach, prowadzonych w ubiegłym wieku, zawartości metali oznaczono metodą „ditizonową”. Metoda ta opiera się na reakcji metali ciężkich z ditizonem (difenyliotiokarbazonem) w celu oznaczenia sumy kationów metali kolorowych (Zn, Pb i Cu oraz oddzielnie Pb). Wyniki przeprowadzonych oznaczeń podawano w mililitrach ditizonu w ksylenie zużytych do zmiareczkowania metali w próbkach, a ich przeliczenie na wartości wyrażone w gramach bądź ppm jest niemożliwe. W efekcie nie dysponujemy dzisiaj danymi ilościowymi informującymi o bezwzględnych zawartościach metali w glebie, a tylko informacjami o podwyższonej w danym rejonie zawartości metali tworzących anomalię. Dopiero późniejsze prace (Pendias, 1964; Lenartowicz, 1971, 1975) zawierają dane ilościowe o zawartościach bezwzględnych, gdyż część próbek poddano uzupełniającej analizie metodami spektralnymi lub chromatograficznymi. Nowsze badania, wykony-

wane w ostatnich latach, bazują na bardzo zróżnicowanych metodach. Stosowano zarówno metody analizy ICP-MS, ICP-AES, jak również oznaczenia z użyciem ręcznego spektrometru p-XRF. Uzyskane w ten sposób na przestrzeni lat wyniki dają dobrą bazę do wyznaczenia regionalnego tła geochemicznego w Górach Świętokrzyskich, będących odniesieniem dla wyników uzyskanych w badanym obszarze góry Strużnej (tab. 4).

Wyniki uzyskane z analizy gleb w rejonie góry Strużnej z reguły dobrze korespondują z wartościami zestawionymi w tabeli 4. Wprawdzie uzyskana średnia zawartość potasu jest na ogół wyższa od pomierzonych wartości w glebach, zwłaszcza z terenu Świętokrzyskiego Parku Narodowego, jest jednak porównywalna z zawartościami pochodzącymi z rejonu kopalni Miedzianka, gdzie mamy do czynienia z glebami powstałymi na hałdach dawnego górnictwa miedziowego. Podobna sytuacja jest obserwowana w przypadku wapnia. Przy czym trzeba mieć tu na uwadze, że dane odnośnie zawartości pierwiastków podawane przez Migaszewskiego i Paślawskiego (1996) pochodzą ze skał rozwiniętych na kwarcytach kambryjskich w przypadku Świętokrzyskiego Parku Narodowego lub na zróżnicowanym litologicznie podłożu w pozostałej części Gór Świętokrzyskich, co jest podkreślone przez duży rozrzut w zakresie wartości minimalnych i maksymalnych. Porównywalne zawartości wapnia do rejonu góry Strużnej odnotowano w rejonie Miedzianki (Gałuszka i in., 2015), gdzie występują podobne litologicznie skały dewonu środkowego i górnego. Większe dopasowanie do wyników z tabeli 4 wykazuje żelazo. Średnia zawartość w badanym obszarze jest zbliżona do zawartości z rejonu Miedzianki z warstwy humusowej, podanych przez Migaszewskiego i Paślawskiego (1996) oraz wyższa od dolnej warstwy glebowej, pobieranej z porównywalnej głębokości co próby z rejonu góry Strużnej. Znaczny rozrzut wartości minimalnych i maksymalnych jest porównywalny z wartościami uzyskanymi w toku przeprowadzonych badań. Zawartości średnie manganu są zbliżone z wartościami podanymi w tabeli 4. Znacznie wyższe zawartości występują w rejonie Miedzianki, Rudek i Serwisu, są to jednak obszary dawnej działalności górniczej, na których kontaminacja gleb urobkiem oraz materiałem odpadowym jest znaczna. Podobne relacje możemy zaobserwować w grupie metali kolorowych oraz arsenu. Średnie zawartości tych pierwiastków z analizowanego rejonu są zbliżone do średnich zawartości z innych obszarów Gór Świętokrzyskich (tab. 4), z wyjątkiem obszarów dawnej działalności górniczej. Szczególnie dobrze jest to widoczne w przypadku miedzi, gdyż najwyższe zawartości są notowane w glebach rejonu Miedzianki – obszaru dawnego górnictwa miedziowego. W Rudkach, mimo że głównym obiektem eksploatacji były rudy pirytowe, notowano również obecność okruszczenia polimetalicznego (Rubinowski i in., 1963; Nieć, 1968). Najwyższe średnie zawartości ołowiu stwierdza się w glebach na obszarach, gdzie dawniej była prowadzona eksploatacja tego metalu (np. Karczówka), podczas gdy poza obszarami górnictwa, jego średnie zawartości są niskie, porównywalne z uzyskanymi w rejonie góry Strużnej. Najsilniejsze róż-

Tabela 4

Zestawienie średnich zawartości analizowanych pierwiastków z prac archiwalnych i publikowanych (w nawiasach podano wartości minimalne – maksymalne)

The arithmetic means of analyzed elements from archive works and published papers (the minimum and maximum values in brackets)

Literatura	Lokalizacja	Lenartowicz, 1971		Lenartowicz, 1975		Migaszewski, Pasławski, 1996				Gałuszka i in., 2015			Migaszewski i in., 2015 ⁷		
		Pendias, 1964	Strawczynek Nowy	Galężice	Galężice	Jaworznia – Piekoszów	ŚPN ¹	GŚ ¹	ŚPN ²	GŚ ²	Miedzianka ³	Miedzianka	Kareżówka	Rudki	Serwis
N		241	272	836	1173	14	14	11	11	62	72	69	63	27	
K [%]		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,13 (0,06–0,22)	0,06 (0,02–0,23)	0,18 (0,08–0,46)	0,06 (0,03–0,14)	1,8 ⁴ (0,7–4,0) ⁴	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
Ca [%]		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,07 (<0,01–0,18)	0,10 (<0,01–3,67)	0,04 (0,01–0,10)	0,02 (<0,01–0,25)	1,9 ⁵ (0,2–10,6) ⁵	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
Mn [ppm]		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	351 (19–2477)	326 (16–3020)	265 (78–1104)	173 (29–1212)	2463 (37–28 185)	1851 (<10–29220)	311 (<70–1850)	2543 (130–20050)	1337 (160–8560)	
Fe [%]		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,91 (0,23–1,59)	0,51 (0,12–2)	1,11 (0,41–3,55)	0,38 (0,14–1,34)	3,1 ⁶ (0,3–12,3) ⁶	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
Cu [ppm]		35 (1–440)	30 (1 – 650)	7 (1 – 700)	6 (1 – 1100)	15 (5–29)	25 (19–36)	7 (2–22)	25 (16–30)	927 (1–5732)	201 (<10–7680)	10 (<10–90)	60 (<10–170)	27 (<10–50)	
Zn [ppm]		n.a.	439 (10–10000)	100 (1–1000)	40 (1–2000)	60 (12–109)	43 (8–123)	34 (14–77)	19 (9–53)	99 (1–396)	110 (20–450)	124 (30–790)	215 (30–750)	98 (50–320)	
As [ppm]		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	9 (5–22)	9 (<5–41)	6 (4–16)	5 (<5–12)	203 (4–1319)	52 (<10–1520)	8 (<10–110)	17 (<10–90)	13 (<10–30)	
Pb [ppm]		19 (1–1000)	173 (7–3250)	28 (1–3000)	23 (1 – >10000)	77 (15–310)	48 (5–211)	11 (<5–28)	13 (<5–72)	75 (2,7–628)	43 (<10–660)	380 (40–10780)	672 (10–2390)	53 (20–210)	

n.a. – nie analizowano; ŚPN – Świętokrzyski Park Narodowy; GŚ – Góry Świętokrzyskie (różne lokalizacje); ¹ – humus (wierzchnia warstwa gleby); ² – poziom B gleby; ³ – obszar wzgórz Miedzianka (dawnej kopalni); ⁴ – mierzone jako K₂O; ⁵ – mierzone jako CaO; ⁶ – mierzone jako Fe₂O₃; ⁷ – obszary dawnego górnictwa metali
n.a. – not analyzed; ŚPN – Holy Cross National Park; GŚ – Holy Cross Mountains (various localizations); ¹ – hummus (top layer of soil); ² – “B” layer of soil; ³ – Miedzianka Hill region (former mine); ⁴ – measured as K₂O; ⁵ – measured as CaO; ⁶ – measured as Fe₂O₃; ⁷ – areas of former metal mining

nicowanie średnich zawartości wykazuje arsen. We wszystkich miejscach, poza Miedzianką, gdzie odnotowano występowanie minerałów arsenowych – tennantytu i gersdorffitu (Rubinowski, 1971) – zawartości średnie są niskie, na poziomie kilku lub kilkunastu ppm. Wartości maksymalne również nie są wysokie, z reguły na poziomie kilkunastu ppm. Koresponduje to dobrze z wynikami z badanego obszaru, gdyż wartość średnia zawartości As oraz mediana wykazują niskie wartości, na poziomie kilku ppm, które w przypadku analizy metodą p-XRF balansują na granicy oznaczalności tego pierwiastka.

Wykonana analiza zawartości wybranych pierwiastków w glebach rejonu góry Strużnej wykazała, że na większości badanego obszaru zawartości tych elementów mieszczą się w granicach regionalnego tła geochemicznego i są porównywalne z innymi obszarami Gór Świętokrzyskich. Wykazują one jednak tendencje do tworzenia na badanym obszarze lokalnych anomalii, gdzie ich zawartości są podwyższone. Źródła tych anomalii mogą być zarówno pochodzenia hipogenicznego, jak również antropogenicznego. Źródłem zanieczyszczeń antropogenicznych mogą być nielegalne, dzikie wysypiska śmieci, środki ochrony i nawożenia roślin stosowane w rolnictwie oraz działalność górnicza. W trakcie prac terenowych nie stwierdzono obecności dzikich wysypisk śmieci, które mogłyby odpowiadać za wzrost stężenia metali w glebie. Nie wyklucza się jednak, że mogły one występować w przeszłości. Nawozy sztuczne także należałoby wykluczyć jako źródło podwyższonych zawartości, ze względu na fakt, że większość obszaru jest lub była użytkowana rolniczo, zwłaszcza północne stoki i nie pokrywa się z występowaniem anomalii analizowanych pierwiastków. Otwarta pozostaje kwestia środków ochrony roślin. Niektóre z nich, zwłaszcza insektocydy, bazują na związkach arsenu. Nie można wykluczyć, że lokalna silna anomalia arsenu w zachodniej części obszaru, nie pokrywająca się z innymi anomaliami metali (poza ołowiem), może być wynikiem rozlania lub wylania takiego środka. Brak związku tak silnej anomalii z miedzią i cynkiem wyklucza obecność w tym miejscu mineralizacji polimetalicznej zawierającej tennantyt, takiej jaka była obserwowana w złożu Miedzianka (Rubinowski, 1971). Innym naturalnym źródłem podwyższonych zawartości arsenu mogłaby być obecność w skałach podłoża glebowego mineralizacji pirytowej z arsenem, jaka występuje w Górach Świętokrzyskich np. w kamieniołomie Podwiśniówka (Migaszewski i in., 2012). Brak korelacji z żelazem powoduje, że taka hipoteza jest mało prawdopodobna.

W szczytowych partiach góry Strużnej są widoczne pozostałości dawnego górnictwa w postaci ciągu liniowo ułożonych, niewielkich zagłębień. Prawdopodobnie są to stare, obecnie zapełnione zroby po górnictwie rud żelaza typu wietrzeniowego. Tego typu rudy stwierdzano na kontakcie piaskowców dewonu dolnego i dolomitu dewonu środkowego w formie nieregularnych gniazd w iłach wietrzeniowych (Rubinowski i in., 1963). Pozostałości tego górnictwa w postaci niewielkich hałd lub rozrzuconego urobku nie mają wpływu na rozmieszczenie anomalii analizowanych pierwiastków, zwłaszcza żelaza, którego podwyższone zawar-

tości w związku z eksploatacją jego rud należałoby w tych miejscach oczekiwać. Brak anomalii żelaza związanych z dawnym górnictwem poddaje w wątpliwość czy ślady zrobów są przejawem dawnego górnictwa rud czy są to może dawne łomiki gospodarcze, służące wydobywaniu piaskowca kwarcytowego, powszechne w Górach Świętokrzyskich. Ponadto w trakcie prac terenowych nie stwierdzono obecności fragmentów rudy na niewielkich zwałowiskach. Brak związku (poza jednym, dyskusyjnym przypadkiem arsenu) obecności podwyższonych zawartości analizowanych pierwiastków w badanym rejonie z potencjalnymi źródłami pochodzenia antropogenicznego nakazuje rozważyć naturalne źródło anomalii. Takim źródłem mogą być skały oraz obecna w nich mineralizacja hydrotermalna. Szczególnie jest tutaj interesująca południowo-wschodnia i wschodnia część badanego obszaru, gdzie wyraźnie zaznaczają się anomalie miedzi, cynku, potasu, żelaza oraz słabiej ołowiu i wapnia. Bardzo ważna korelacja zawartości Fe-Cu, Fe-Zn, Cu-Zn oraz miedzi i żelaza z potasem sugeruje możliwość występowania okruszcowania o składzie piryt (markasyt)-chalkopiryt z niewielkimi ilościami sfalerytu, które skrywa się pod przykryciem osadów czwartorzędowych i prawdopodobnie kontynuuje się w kierunku południowo-wschodnim. Przejawom takiej mineralizacji, zwłaszcza bogatej w siarczki żelaza, może towarzyszyć metasomatoza potasowa (illityzacja) skał otaczających (Nieć, Pawlikowski, 2015). Interesującym faktem jest również występowanie tych anomalii w obrębie gleb utworzonych na skałach należących do dolnego karbonu. Zdecydowana większość mineralizacji kruszcowej żelaza i miedzi jest notowana w Górach Świętokrzyskich w obrębie skał dewonu środkowego i górnego (Rubinowski, 1971). Wprawdzie procesy transportu (spływu) zboczowego mogą powodować, że anomalie glebowe są przesunięte względem źródła swojego pochodzenia, ale w tym przypadku przesunięcie jest rzędu 200 m względem kontaktu karbon-dewon. Sugeruje to, że potencjalna mineralizacja tego typu może występować w obrębie skał karbońskich, co może wskazywać, że w tym miejscu możemy mieć do czynienia z mineralizacją młodszą niż wieku waryscyjskiego, która jest związana głównie z utworami dewońskimi (Rubinowski, 1971). Natomiast obecność silnej anomalii wapnia w skałach dewońskich, sugeruje możliwość występowania w nich mineralizacji typu żył kalcytowych, zbliżonych wykształceniem do różanki zelejowskiej. Z żyłami kalcytowymi bardzo często jest związana mineralizacja galeną (Rubinowski, 1971), a obecność we wschodniej części obszaru słabo zaznaczającej się anomalii ołowiu potwierdza taką możliwość. Silna anomalia ołowiu w zachodniej części obszaru nie koreluje się, poza arsenem, z innymi pierwiastkami. W związku z tym, że dotychczas nie stwierdzono w Górach Świętokrzyskich mineralizacji ołowiu-arsenowej, należy założyć inne pochodzenie podwyższonych zawartości ołowiu w tym miejscu, niewykluczone, że pochodzenia antropogenicznego albo intensywnej mineralizacji żyłowo-szczelinowej galeną, np. typu Karczówki (Rubinowski, 1971). Trudna natomiast do wytłumaczenia jest lokalizacja anomalii manganu, nie pokrywająca się z innymi pierwiastkami. Tabela 4 pokazuje, że w strefach dawnej dzia-

łałności górniczej, niezależnie od typu eksploatowanej rudy, obserwujemy podwyższone, niekiedy znacznie, zawartości tego pierwiastka. Anomalie Mn na zboczach góry Strużnej mogą być związane z obecnością np. kongrecji skał syderytowych z manganem w warstwach karbońskich.

WNIOSKI

W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań środowiskowych w rejonie góry Strużnej w Górach Świętokrzyskich z użyciem spektrometru p-XRF Olympus Delta X.

Dokładność oznaczeń z użyciem spektrometru p-XRF Olympus Delta X w połączeniu z przyjętymi metodami wykonywania prac sprawia, że urządzenie jest efektywnym narzędziem do prowadzenia badań geochemicznych dla celów środowiskowych.

W toku przeprowadzonych badań oraz na podstawie interpretacji uzyskanych wyników stwierdzono co następuje:

1. Uzyskany poziom tła geochemicznego i anomalnych koncentracji analizowanych pierwiastków dla badanego obszaru, koresponduje z danymi znajdującymi się w archiwalnych i publikowanych pracach opartych na klasycznych metodach analizy chemicznej.

2. Dotychczasowe publikacje dotyczące mineralizacji kruszcowej w Górach Świętokrzyskich pozwalają określić przypuszczalne pochodzenie lokalnych anomalii geochemicznych w zakresie analizowanych pierwiastków. Relatywnie wysokie współczynniki korelacji między zawartościami miedzi, żelaza, cynku oraz częściowo także potasu i ołowiu wskazują na prawdopodobne istnienie w skałach macierzystych dla badanych gleb okruszcowania o charakterze polimetalicznym, analogicznego do innych obszarów Gór Świętokrzyskich np. Miedzianki, Wzdółu Kamieńca, Miedzianej Góry, Płuczek (Rubinowski, 1971).

3. Wykazany brak korelacji przestrzennej w rozmieszczeniu anomalnych zawartości niektórych par metali (As-Fe, Ca-K, Ca-Mn, Fe-Mn) pozwala wnioskować o antropogenicznym źródle ich podwyższonych zawartości, znacznie przekraczających poziom tła geochemicznego. Tego typu anomalie wykazują w zachodniej części badanego obszaru arsen oraz ołów.

4. Przedstawiane na mapach anomalii koncentracje Fe, Cu, As i Zn wykazują zbieżność północnej granicy anomalii z uskokiem przebiegającym wzdłuż grzbietu góry Strużnej. Jest również zauważalna zgodność przebiegu struktur geologicznych z kierunkiem rozciągłości stwierdzonych anomalii (Mn, K, Zn, As) lub ich wydłużenia (Fe, Cu). Uskok przedstawiany na Szczegółowej Mapie Geologicznej badanego obszaru oraz wydzielenia geologiczne cechują się rozciągłością w kierunku północny zachód-południowy wschód.

Stwierdzono zbieżność wyników prac własnych z danymi w pracach archiwalnych. Uzyskane nowe dane, wskazujące na występowanie lokalnych anomalii w zawartościach analizowanych pierwiastków, świadczą o przydatności wybranej metody badawczej.

Uzyskane wyniki dające przesłanki do określenia występowania mineralizacji kruszcowej lub miejsc skażeń gleby o możliwym pochodzeniu antropogenicznym potwierdzają zasadność prowadzenia dalszych prac badawczych.

Badania wykonano w ramach tematu pt. „Weryfikacja i ocena perspektyw wystąpień rud metali (Cu, Zn, Pb i in.) na obszarze Gór Świętokrzyskich i ich obrzeżenia” finansowanego ze środków Ministerstwa Środowiska w ramach Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

LITERATURA

- CHENG Q., 2014 – Vertical distribution of elements in regolith over mineral deposits and implications for mapping geochemical weak anomalies in covered areas. *Geochem. Explor. Environ. Anal.*, **14**: 277–289.
- CONREY R.M., GOODMAN-ELGAR M., BETTENCOURT N., SEYFARTH A., VAN HOOSE A., WOLFF J.A., 2014 – Calibration of a portable X-ray fluorescence spectrometer in the analysis of archaeological samples using influence coefficients. *Geochem. Explor. Environ. Anal.*, **14**: 291–301.
- CZARNOCKI J., 1919 – Stratygrafia i tektonika Gór Świętokrzyskich. *Pr. TNW*, **28**: 167–172.
- CZARNOCKI J., 1950 – Geologia regionu łysogórskiego w związku z zagadnieniem złoża rud żelaza w Rudkach. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **1**: 1–404.
- DZIERŻANOWSKI K., GAWROŃSKI S.W., 2011 – Analiza zawartości metali ciężkich w glebie i liściach mniszka lekarskiego w sąsiedztwie ruchliwej ulicy miejskiej przy użyciu przenośnego spektrometru XRF. *Ochr. Śr. Zasobów Nat.*, **50**: 202–211.
- FILONOWICZ P., 1969 – Objąsnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski w skali 1 : 50 000, ark. Bodzentyn (816). Inst. Geol., Warszawa.
- GAŁUSZKA A., MIGASZEWSKI Z.M., 2015 – Geochemical background as a source of reliable quality guidelines for trace elements in soils. *Miner. Spec. Papers*, **44**: 33–34.
- GAŁUSZKA A., MIGASZEWSKI Z.M., DOŁĘGOWSKA S., MICHALIK A., DUCZMAL-CZERNIKIEWICZ S., 2015 – Geochemical background of potentially toxic trace elements in soils of the historic copper mining area: a case study from Miedzianka Mt., Holy Cross Mountains, south-central Poland. *Environ. Earth Sci.*, **74**: 4589–4605.
- GAGAŁA Ł., 2005 – Pre-Ordovician polyphase tectonics of the Cambrian sequences in the Kielce Unit, Holy Cross Mts. (Central Poland). *Geol. Quart.*, **49**, 1: 53–66.
- JAWORSKI A., FORTUŃSKA H., 1964 – Możliwości zastosowania badań geochemicznych do poszukiwań złóż metali na przykładzie obszaru Łomna w Górach Świętokrzyskich. *Techn. Poszuk. Geol.*, **3**, 10: 15–18.
- KONON A., 2007 – Strike-slip faulting in the Kielce Unit, Holy Cross Mountains, central Poland. *Acta Geol. Pol.*, **57**, 4: 415–441.
- KOWALCZEWSKI Z., 1971 – Węzłowe problemy stratygrafii, litologii i tektoniki kambru łysogórskiego. *Kwart. Geol.*, **15**, 3: 736–737.
- LENARTOWICZ L., 1962 – Sprawozdanie z poszukiwań metalometrycznych w rejonie Górek Szczukowskich. *Narod. Arch. Geol. PIB*, Warszawa.
- LENARTOWICZ L., 1963a – Sprawozdanie z poszukiwań metalometrycznych w rejonie Łągów–Iwaniska. Temat: Metodyczne

- badania litochemiczne na obszarze występowania dajek skał intruzywnych w okolicy Łagowa i Iwanisk. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa.
- LENARTOWICZ L., 1963b – Poszukiwania geochemiczne prowadzone na obszarze paleozoiku Gór Świętokrzyskich (analiza wyników prac wykonanych w latach 1951–62). *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa.
- LENARTOWICZ L., 1964 – Wyniki badań geochemicznych stosowanych w Górach Świętokrzyskich. *Kwart. Geol.*, **8**, 2: 462–463.
- LENARTOWICZ L., 1965 – Wyniki zdjęcia metalometrycznego w rejonie Sieradowic i Nieczulic. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa.
- LENARTOWICZ L., 1967 – Wyniki zdjęcia metalometrycznego w rejonie Porzecze–Miedziana Góra. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa.
- LENARTOWICZ L., 1968a – Badania metalometryczne w rejonie Miedziana Góra. *Kwart. Geol.*, **12**, 4: 1108.
- LENARTOWICZ L., 1968b – Poszukiwania geochemiczne w SW części Gór Świętokrzyskich. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa.
- LENARTOWICZ L., 1969 – Poszukiwania geochemiczne metodą profilów glebowych w rejonie Jaworzni i Piekoszowa. Szczegółowe zdjęcie geochemiczne metodą glebowa w rejonie Jaworzni. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa.
- LENARTOWICZ L., 1970 – Zdjęcie geochemiczne metodą glebowa w rejonie Piekoszów–Jaworzni. *Kwart. Geol.*, **14**, 3: 576–577.
- LENARTOWICZ L., 1971 – Badania utworów cechsztynu w rejonie Gałęzic metodą profilów geochemicznych. *Kwart. Geol.*, **15**, 3: 746–747.
- LENARTOWICZ L., 1975 – Anomalie geochemiczne w aluwjach i glebach zachodniej części Gór Świętokrzyskich oraz ich przydatność do poszukiwań mineralizacji kruszcowej. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa.
- MACKAY E.A., CHRISTOPHER S.J., LINDSTROM R.M., LONG S.E., MARLOW A.F., MURPHY K.E., PAUL R.L., POPELKA-FILCOFF R.S., RABB S.A., SIEBER J.R., SPATZ R.O., TOMLIN B.E., WOOD L.J., YEN J.H., YU L.L., ZEISLER R., WILSON S.A., ADAMS M.G., BROWN Z.A., LAMOTHE P.P.L., TAGGART J.E., JONES C., NEBELSICK J., 2010 – Certification of Three NIST Renewal Soil Standard Reference Materials for Element Content: SRM 2709a San Joaquin Soil, SRM 2710a Montana Soil I, and SRM 2711a Montana Soil II. *NIST Spec. Publ.*: 260–172.
- MIGASZEWSKI Z.M., GAŁUSZKA A., DOŁĘGOWSKA S., 2015 – The use of FPXRF in the determinations of selected trace elements in historic mining soils in the Holy Cross Mts., south-central Poland. *Geol. Quart.*, **59**, 2: 248–256.
- MIGASZEWSKI Z.M., GAŁUSZKA A., KRZCIUK K., 2012 – LA-ICP-MS study of selected trace element distributions in pyrite from the Podwisniówka quarry, Holy Cross Mts (south-central Poland). *Miner. Spec. Papers*, **39**: 61–62.
- MIGASZEWSKI Z.M., PASŁAWSKI P., 1996 – Trace elements and sulphur stable isotope ratios in soils and vegetation of the Holy Cross Mountains. *Geol. Quart.*, **40**, 4: 575–594.
- MIKULSKI S., MARKOWIAK M., SADŁOWSKA K., CHMIELEWSKIA., ZIELIŃSKI G., 2015 – Pilotażowe badania pierwiastków ziem rzadkich w strefie kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **465**: 77–98.
- NIEĆ M., 1968 – Mineralizacja złoża siarczków żelaza i syderytu w Rudkach w Górach Świętokrzyskich. *Pr. Geol. Komis. Nauk Geol. PAN*, **46**: 1–82.
- NIEĆ M., PAWLIKOWSKI M., 2015 – Mineralizacja markazyto-wo-hematytowo-ankerytowa w południowo-wschodniej części Gór Świętokrzyskich. *Prz. Geol.*, **63**, 4: 219–227.
- PAŃCZYK M., BAZARNIK J., GIRO L., 2015a – Mineralizacja REE w rdzeniach wiertniczych z masywu Ełku (NE Polska): możliwości identyfikacji za pomocą podręcznego spektrometru XRF. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **465**: 123–129.
- PAŃCZYK M., BAZARNIK J., GIRO L., PACZEŚNA J., ZIELIŃSKI G., NAWROCKI J., KRZEMIŃSKA E., ROSOWIEC-KA O., KRZEMIŃSKI L., 2015b – Ocena zawartości metali ziem rzadkich (REE) w alkalicznych skałach magmowych kratonu wschodnioeuropejskiego i ich pokrywie osadowej, metodą skanowania XRF rdzeni wiertniczych. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa.
- PENDIAS H., 1964 – Poszukiwanie barytu w okolicy Strawczynka Nowego k/Kielc metoda profilów geochemicznych. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa.
- ROSS P.-S., BOURKE A., FRESIA B., 2014 – Improving lithological discrimination in exploration drill-cores using portable X-ray fluorescence measurements: (2) applications to the Zn-Cu Matagami mining camp, Canada. *Geochem. Explor. Environ. Anal.*, **14**: 187–196.
- RUBINOWSKI Z., 1971 – Rudy metali niezależnych w Górach Świętokrzyskich i ich pozycja metalogeniczna. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **247**: 1–166.
- RUBINOWSKI Z., WRÓBLEWSKI T., LENARTOWICZ L., 1963 – Metalogeneza cokołu paleozoicznego Gór Świętokrzyskich. Cz. II. Inwentaryzacja złóż rud metali i towarzyszących przejawów mineralizacji. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa.
- SIMANDL G.J., FAJBER R., PARADIS S., 2014 – Portable X-ray fluorescence in the assessment of rare earth element-enriched sedimentary phosphate deposits. *Geochem. Explor. Environ. Anal.*, **14**: 161–169.
- SKUPIO R., 2014 – Wykorzystanie przenośnego spektrometru XRF do pomiarów składu chemicznego skał. *Nafta - Gaz*, **14**: 771–777.
- STUPNICKA E., 1988 – Charakter i geneza Dyslokacji Świętokrzyskiej. *Prz. Geol.*, **36**, 1: 40–46.
- WACHOWIAK M., SAWCZAK M., 2010 – Nieinwazyjna metoda identyfikacji pigmentów *in situ* – badania przenośnym spektroskopem XRF obrazów olejnych Józefa Pankiewicza. *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo*, **39**: 15–37.
- WINOGRADOW A.P., 1954 – Geochemie seltener und nur in Spuren vorhandener chemischer Elemente im Boden. *Akademie-Verlag*, Berlin.
- WMS GEOPORTAL – Usługa WMS: <http://mapy.geoportal.gov.pl/wss/service/img/guest/TOPO/MapServer/WMSserver>; <http://mapy.geoportal.gov.pl/wss/service/img/guest/CIEN/MapServer/WMSserver>.

SUMMARY

The analysis of chemical composition using the X-ray fluorescence spectrometer (p-XRF) is recently rapidly developing instrumental research method. The portable size and low weight combined with high efficiency make this device very useful for both the lab work and in the field. The p-XRF spectrometer has been successfully used in many fields of science, *e.g.* archeology (Wachowiak, Sawczak, 2010; Conrey *et al.*, 2014); environmental sciences (Dzierżanowski, Gawroński, 2011); geological exploration and geochemical prospecting (Cheng, 2014; Ross *et al.*, 2014; Simandl *et al.*, 2014; Migaszewski *et al.*, 2015; Mikulski *et al.*, 2015; Pańczyk *et al.*, 2015a; Pańczyk *et al.*, 2015b).

This paper presents application of the p-XRF method in analysis of the chemical composition of soil samples from the Strużna Mountain region (Krajno near Kielce, Holy Cross Mountains). This locality was chosen for this investigation because of its geological setting in the Holy Cross Dislocation Zone (also referred to as the Holy Cross Nappe or Thrust). It is the area of juxtaposition of two main geological structures of the Holy Cross Mountains, namely: the Łysogóry Region and the Kielce Region. In this area Paleozoic bedrock is well-exposed and Quaternary cover is very thin.

The samples were collected from the subsoil (the “B” layer of soil profile), in a 50 × 50 m grid and then dried, crushed, averaged and pulverized. The Olympus Delta Premium p-XRF spectrometer was used for the investigation. The parameters of a single analysis were as follows: 4 W Ta anode X ray tube, 40 kV, 200 µA current beam, “soil”

mode and time of analyses 135 seconds in 3 beam procedures. Prior to analysis the soil samples the NIST 2710a and NIST 2711a standards were investigated in order to calibrate as well as standardize the p-XRF spectrometer. The results of K, Ca, Fe, Mn, Cu, Zn, As and Pb analyses were used to construct the distribution maps of these elements in the studied soils. The maps were obtained using the SURFER 7.0 software with kriging procedure.

The results of the analyses were plotted on maps of the Strużna Mountain region. They exhibit numerous anomalies of elements as well as good correlation of arithmetic means with the mean contents in soils of the Holy Cross Mountains known from previous works obtained using classical methods of chemical analysis. Good correlation coefficients of analyzed elements (Cu, Fe, Zn and partially K and Pb) indicates a probable presence of polymetallic mineralization in parent rocks of the studied soils, while poor correlation coefficients (*e.g.* for As and Pb) may indicate an anthropogenic source for these elements. Elements distribution has also good correlation with geological structure of the Strużna Mountain.

The obtained results show arithmetic means similar to the previously obtained using traditional methods of chemical analysis for the soils of Holy Cross Mountains. These results combined with the high accuracy of measurements obtained by using the p-XRF Olympus Delta X spectrometer proved this device to be the effective tool for environmental and geochemical studies.

