

BADANIA ZWIĄZKÓW KORELACYJNYCH METALI CIĘŻKICH W GLEBACH REJONU RADZIMOWIC W SUDETACH

UKD [550.84.09:631.42]:550.423/.424:546.73/(438.26—191.2:234.57 Radzimowice-rejon)

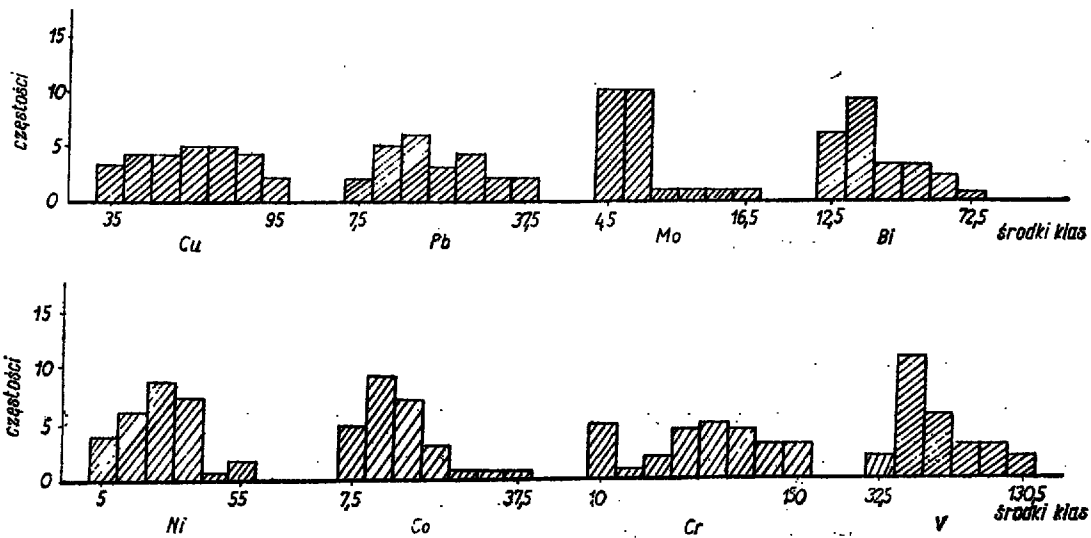
Znałe od dawna przejawy mineralizacji polimetalicznej rejonu Radzimowic w Sudetach budziły zainteresowanie specjalistów różnych dziedzin nauk geologicznych, ostatnio także geochemików (7). Żyły rudne tego rejonu tworzą siarczki miedzi, żelaza i arsenu, a w mniejszych ilościach także cynku i ołowiu. Akcesorycznie występują tu związki cyny, złota, kobaltu i bizmutu. Wymienione kruszce wypełniają szczeliny dyslokacyjne tnące zmetamorfizowane warstwy radzimowickie (o dyskusyjnej jeszcze przynależności stratygraficznej), a także staropaleozoiczne porfiry. Spotyka się je również na kontaktach warstw radzimowickich z porfirami. Przegląd poglądów na wiek i budowę złoża znajdzie czytelnik w pracy H. Pendiasa (7), który zajął się zbadaniem sposobu odzwierciedlenia omawianych żył kruszcowych w glebowych anomaliach geochemicznych asocjacji pierwiastków wskaźnikowych, do których zaliczył: Cu, Ag, Sn, Co, Ni, Cr, V, Mo, Bi, Pb. Zawartości wyżej wymienionych metali ciężkich określono w próbkach glebowych pobranych wzdłuż profilu usytuowanych mniej więcej prostopadle do rozciągłości tych żył. Wspomniany autor wykazał zależności stężeń omawianych metali w glebach tego rejonu od stopnia mineralizacji skał podłoża oraz stwierdził pełną przydatność geochemicznych zdjęć glebowych do poszukiwań złóż kruszców w Sudetach.

Zadaniem niniejszych rozważań jest wykazanie współzależności występowania tych pierwiastków od-

zwierciedlających się m.in. istnieniem silnych związków prostej korelacji liniowej między nimi oraz zbadanie typów rozkładów częstości metali w strefie hipergenezy rejonu Radzimowic. Do interpretacji wyników posłużono się oznaczeniami o wartości zbliżonych do zawartości tła geochemicznego dla badanego rejonu (dla populacji tła — ryc. 1), a przeliczenia wykonano według schematu omówionego w pracach A. Jaworskiego (3, 5).

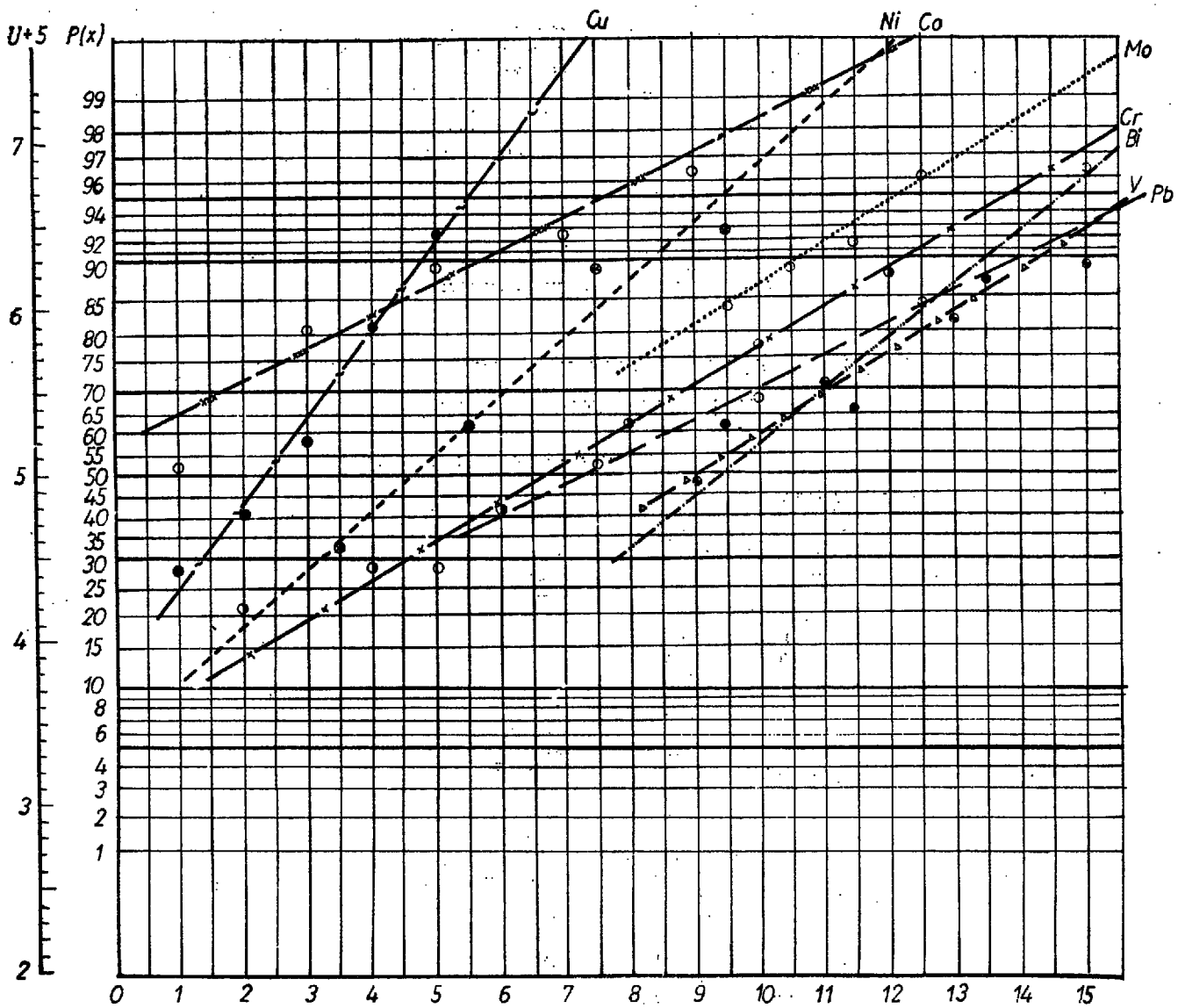
Średnie zawartości metali ciężkich w glebach omawianego rejonu przedstawia tab. I. Dla porównania zamieszczono w niej wartości standardowe cytowane za A. P. Winogradowem (8) i H. E. Hawkesem oraz J. S. Webbem (1).

Analiza danych z tab. I wykazuje, że w glebach rejonu Radzimowic koncentracje miedzi są blisko 6-krotnie większe od danych standardowych strontu jest dwa razy więcej, kobaltu dwukrotnie, bizmutu i ołowiu przeszło dwa razy więcej. Zawartości cyny, niklu i wanadu są mniejsze od średnich standardowych. Stosunek niklu do kobaltu w omawianych glebach wynosi 2, gdy dla analogicznych danych standardowych wyraża się liczbą 5. Trudno ustosunkować się do zawartości bizmutu w badanych osadach (brak danych standardowych). Wyniki poszukiwań pierwiastków śladowych wykonane przez autora w glebach nad granitami karkonoskimi i gnejsami izerskimi (6) nie wykazały w tych osadach nawet śladów Bi.



Ryc. 1. Histogramy zawartości metali ciężkich w glebach Radzimirice.

Fig. 1. Diagrams of content of heavy metals in Radzimirice soils.



Ryc. 2. Wykresy rozkładów częstości metali ciężkich w glebach Radzimirice na siatce Laplace'a.

Fig. 2. Diagrams of frequency distributions of heavy metals in Radzimirice soils, given on Laplace net.

Tabela I

SREDNIE ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH
W GLEBACH RADZIMOWIC

Pierwiastek	zakres oznaczeń w ppm średnia zawartość w ppm wg H. Pen- diasa (7)	Standardowe zawar- tości metali w gle- bach (1,8)
Cu	20-800 118,5	2-100 20
Ag	0-12 1,1	0,1
Sn	0-20 2,5	10
Co	7-85 15,8	1-40 8
Ni	6-400 32,3	5-500 40
Cr	5-450 133,1	5-1000 200
V	40-225 89,5	20-500 100
Mo	0-75 4,5	0,2-5 2
Bi	0-40 4,2	brak danych
Pb	5-650 27,7	2-200 10

Wyniki badań statystycznych zawartości metali ciężkich w glebach Radzimowic zestawiono w tab. II.

Stwierdzono istnienie silnych związków korelacyjnych między niklem i kobaltem oraz niklem i chromem. Z prawdopodobieństwem rzędu 76% określono związek niklu z kobaltem. Ta nieco słabsza więź Ni i Co wydaje się zupełnie zrozumiała, biorąc pod uwagę fakt, że w badanych glebach kobalt jest wyraźnie podkoncentrowany (tab. I), natomiast zawartość niklu jest mniejsza od średniej standardowej. Zatem zachwianiu uległ stosunek: Ni do Co, stąd osłabienie więzi korelacyjnej tych pierwiastków. Podobne, sporadyczne przypadki spotkał autor przy interpretacji wyników badań geochemicznych wykonanych na obszarze Ziemi Krakowskiej i w Sudetach (2, 3) oraz w Górach Świętokrzyskich (5). Niemniej rezultaty przedstawionych tu rozważań statystycznych potwierdzają wyniki analogicznych rozważań autora poczynione dla pierwiastków grupy żelaza w glebach Polski południowej i południowo-zachodniej (2). Dotyczy to również wyliczenia sumarycznego współczynnika korelacji wielorakiej dla: Ni, Co i Cr, które wykazały, że w omawianych glebach wszystkie trzy wymienione pierwiastki charakteryzują się silną więzią korelacyjną ($R_{Ni, Co, Cr} = 0,91$, $t = 45,5$). Nie jest możliwy natomiast związek niklu i kobaltu omawianych osadach przy pominięciu obecności chromu w omawianym środowisku geochemicznym, gdyż współczynnik korelacji cząstkowej $r_{Ni, Co (Cr)}$ ma wartość ujemną, obecność niklu w glebach Radzimowic nie wpływa na powstanie związku kobaltu i chromu ($r_{Co, Cr (Ni)} = 0,88$, $t = 6,5$) a brak kobaltu w glebie nie warunkuje powstania więzi korelacyjnej między chromem i niklem ($r_{Ni, Cr (Co)} = 0,73$, $t = 4,3$).

Omawiane zależności można także prześledzić, analizując równanie regresji ułożone dla kobaltu, które ma następującą postać:

$$C_{Co} = 0,18 C_{Cr} - 0,04 C_{Ni} - 18,5.$$

Ujemny znak przy wartości bezwzględnej C_{Ni} świadczy (2,4) o znacznie mniejszym powiązaniu kobaltu z niklem niż z chromem, co uzasadnia wyżej omówiona proporcja Ni:Co w glebach Radzimowic

Tabela II

TABELA KORELACYJNA METALI CIĘŻKICH
W GLEBACH RADZIMOWIC

t r	Cu	Pb	Mo	Bi	Ni	Co	Cr	V
Cu						0,65	0,61	1,2
Pb								
Mo			1,03	1,2	1,4			
Bi			0,22					
Ni			0,29			2,3	4,5	
Co	0,14				0,47		3,7	
Cr	0,12				0,77	0,68		
V	0,3							t r

(tab. I). Ujemny znak i wysoka wartość bezwzględna wyrazu wolnego sugeruje wyraźny wpływ na powstanie związku Ni i Co szeregu innych czynników, jak geneza badanego środowiska, jego skład itp.

Wykresy częstości omawianych pierwiastków na siatce Laplace'a wykazują jednoznacznie, że badane metale charakteryzują się normalnym typem rozkładu w glebach. Stąd wypływa wniosek o rozprężeniu ich w omawianym środowisku geochemicznym w wielu związkach chemicznych i minerałach o różnorodnej odporności na warunki panujące w strefie hipergenez. Normalne typy rozkładów tych metali wskazują jednocześnie na zróżnicowany skład mineralny i chemiczny gleb, w których występują badane koncentracje pierwiastków śladowych oraz na złożoną, wieloetapową genezę osadów strefy hipergenez (2, 4, 5).

LITERATURA

- Hawkes H. E., Webb J. S. — Geochemistry in mineral exploration. New York, 1962.
- Jaworski A. — Geochemia pierwiastków grupy żelaza w strefie wietrzenia skał ultrazasadowych i zasadowych Polski południowej i południowo-zachodniej. Maszynopis rozprawy doktorskiej w Katedrze Mineralogii UJ. Kraków, 1970.
- Jaworski A. — Przyczynek do znajomości geochemii strefy wietrzenia krakowskich skał magmowych. Prz. geol. 1970, nr 1.
- Jaworski A. — Interpretacja statystyczna w zastosowaniu badań geochemicznych. Kwart. geol. 1971, nr 2.
- Jaworski A. — Metale ciężkie w glebach Gór Świętokrzyskich. Ibidem. 1971, nr 4.
- Jaworski A. — Geofizyczne i geochemiczne anomalie rejonu Szklarskiej Poręby w Sudetach. Techn. Poszuk. 1973, nr 45/46.
- Pendias H. — Geochemiczne profile w okolicy Radzimowic. Biul. Inst. Geol., nr 120, 1965.
- Winogradów A. P. — Średnie sodierżanie chemicznych elementów w głównych typach lzwierżennych górnych porod. Gieochmija, 1962, nr 7.

SUMMARY

The results of geochemical studies carried out on soils from the Radzimowice area are statistically analysed. Simple linear correlations are found between Ni and Co, Ni and Cr, and Co and Cr in the examined soils (Table 2) and strong correlative relation is found between Ni, Co and Cr ($R_{Ni, Co, Cr} = 0,91$; $r = 44,5$).

It is found that the presence of cobalt in soils does not cause the formation of correlative relationship between nickel and chromium ($r_{Ni, Cr (Co)} = 0,73$; $t = 4,3$), similarly as nickel does not condition the formation of a relationship between chromium and cobalt ($r_{Cr, Co (Ni)} = 0,88$; $t = 6,5$). Whereas, a rela-

tionship between nickel and cobalt in the studied soils appears to be impossible without co-occurrence of chromium, because $r_{Ni, Co (Cr)}$ has a negative value.

Analysis of the form of the regression equation for cobalt:

$$C_{Co} = 0.18 C_{Cr} - 0.04 Ni - 18.5$$

shows a stronger relationship of cobalt with chromium than with nickel in the studied soils.

All the elements examined (Ni, Co, Cr, V, Cu, Pb, Mo, Bi) are characterized by a normal type of frequency distribution in the Radzimowice soils (Fig. 2). Results of the analysis of geochemical data confirm earlier results of studies carried out by the present author on migration of metals in different environments of the hypergenesis zone in Poland (2, 5, 6).

РЕЗЮМЕ

В статье описаны результаты статистической интерпретации данных геохимической съемки в районе Радзимовице. Выявлена прямая линейная корреляция Ni и Co, Ni и Cr, Co и Cr в почвах

(табл. 2) и сильная корреляционная связь между Ni, Co и Cr ($R_{Ni, Co, Cr} = 0,91$, $\tau = 44,5$).

Констатировано, что присутствие в почве кобальта не оказывает влияния на корреляционную связь никеля и хрома ($r_{Ni, Cr/Co} = 0,73$, $\tau = 4,3$), также как и никель не обуславливает связи хрома с кобальтом ($r_{Cr, Co/Ni} = 0,88$, $\tau = 6,5$). В то же время, невозможна связь никеля с кобальтом в исследованных осадках без присутствия хрома, так как ($r_{Ni, Co/Cr}$) приобретает отрицательную величину.

Анализ уравнения регрессии, составленного для кобальта:

$$C_{Co} = 0,18 C_{Cr} - 0,14 Ni - 18,5$$

указывает на более сильную связь кобальта с хромом, чем с никелем в исследованных почвах.

Все изученные элементы (Ni, Co, Cr, V, Cu, Pb, Mo, Bi) характеризуются нормальным распределением частоты в почвах района Радзимовице (фиг. 2). Результаты представленной интерпретации геохимических данных подтверждают ранее проведенные исследования по миграции металлов в разных условиях зоны гипергенеза на территории Польши (2, 5, 6).