Badania nad zawartością cyny w roślinach i glebie Sudetów

Observations sur le contenu de l'étain dans les plantes et le sol des Soudètes

J. SAROSIEK i B. KŁYS

WSTĘP

W ostatnich latach w Polsce i na całym świecie przebiegają intensywne badania poszukiwawcze rudy cynowej. Cyna jest jednym z najrzadziej spotykanych białych metali o wielkiej użyteczności, a zasoby jej są niewielkie (J. Zwierzycki 1957). Punktem zainteresowania nie tylko geologów, ale i geobotaników, stały się biogeochemiczne metody poszukiwania różnych rud, w tym i cyny (Brundin i Palmquist 1939, D. Carlisle i G. B. Cleveland 1958). Jak wykazali w swych badaniach nad biogeochemią uranu J. Sarosiek i A. Kaczmarek (1960) biogeochemiczne metody prospekcji rud winne nie tylko bazować na badaniach geobotanicznych, ale przede wszystkim na szczegółowych badaniach ekologicznych.

Planowane prace poszukiwawcze rudy cynowej w obrębie Gór Izerских i ich Pogórza przez P.I.G. w Warszawie wymagają zastosowania również biogeochemicznej metody. Powodzenie jej zależne będzie jednak od uwzględnienia wyników wstępnych badań geobotanicznych i ekologicznych.

Praca niniejsza zawiera analizę związku między koncentracją cyny w glebie a jej zawartością w popiele roślin z różnego podłoża. Analizę przeprowadzono w zakresie chemicznej ekologii roślin uwzględniając postulaty tego kierunku badań ekologicznych (J. Sarosiek 1955). W tym zakresie dotychczas nie przeprowadzono badań nad biogeochemią cyny, a dane literatury o cynie w roślinach są bardzo skąpe.

DOTYCHCZASOWE BADANIA

Według V. M. Goldschmidta i Cl. Petersa (1933a, 1933b) występowanie cyny wiąże się z takimi kwaśnymi skałami, jak gabbro, granit i nefelinowe sienity oraz z ilastymi łupkami. W Sudetach, w krystalicznym obramowaniu Karkonoszy, występowanie cyny wiąże się

z łupkami serycytowo-mikowymi (R. Krajewski 1948). Zwiększoną zawartość cyny (0,01—0,05‰) stwierdził Cornec (1919) w popiele węgla kamiennego. Według J. Peliška (1942) cyna występuje również w niektórych wodach mineralnych.

Według A. P. Winogradowa (1950) średnia normalna zawartość cyny w glebach wynosi $n \times 10^{-30}\%$. Specjalne badania nad zawartością cyny w bielcowych glebach znad granitów i pegmatytów Zachodnich Moraw przeprowadził J. Pelišek (1942). Autor ten stwierdził akumulację cyny w powierzchniowych warstwach badanych profili glebowych zarówno z piaszczystego eluwium, jak i z piaszczysto-gliniastego deluwium. Gleby piaszczysto-gliniaste wykazały dziesięć razy więcej cyny aniżeli granit jako skała macierzysta tych gleb. Zawartość cyny w granitach miejscowości Rožné wynosi 0,01‰ SnO_2 , a w warstwie próchnicznej gleby znad tych granitów wynosi od 0,05 do 0,1‰ SnO_2 . Według J. Peliška cyna w badanych przez niego glebach pochodzi ze zwietrzenia takich minerałów, jak szpat polny, muskowił i turmalin. Akumulację cyny w powierzchniowej warstwie gleby można wiązać jedynie z udziałem roślin na zasadach biogeochemicznej wymiany, tak jak i innych pierwiastków, aczkolwiek cyna w glebie występuje w postaci słabo rozpuszczalnych połączeń trudno pobieranych przez rośliny. Uwolniona cyna z rozkładu resztek roślinnych podlega silnej sorpcji koloidów glebowych.

W syntetycznych pracach poświęconych ogólnym zagadnieniom roli mikroelementów w życiu roślin (M. J. Szkolnik 1950, A. P. Winogradow 1952, W. Krause 1958) nie spotyka się bliższych danych o roli cyny. Nie znajdujemy w tych pracach średniej normalnej zawartości tego mikroelementu w popiele roślin. M. J. Szkolnik (1950) cynę zalicza do grupy mikroelementów indyferentnych, a więc ani do grupy edaficznej, ani do grupy toksycznej. J. G. Forchhammer (1855) wykazał małe ilości cyny w popiele takich drzew, jak buk, dąb, brzoza, sosna, a także w torfie. P. Krusch (1914) w swych badaniach geobotanicznych wskazał na *Trientalis europaea* L. i *Semprevivum soboliferum* Sims. jako na rośliny wskaźnikowe dla dużej koncentracji cyny w podłożu. Oba te gatunki były charakterystyczne dla terenów starych hałd kopalniano-hutniczych cyny w Górach Rudohori. Z pracy P. Kruscha nie wiemy jednak, czy obie te rośliny były koncentratorami cyny. Podobne uwagi z pracy Beka podaje A. P. Winogradow (1954) o *Gnaphalium qualea* Ast. i *Gnaphalium snaveoleus* Mass. występujących na hałdach „cynowych” w Saksonii i na naturalnych glebach w Brazylii. Biogeochemiczną metodę w poszukiwaniu złóż rudy cyny w oparciu o ekologię roślin zastosowali Brundin i Palmquist (1939) w Kornwalii. Przeprowadzili oni analizę

ilościową zawartości cyny w glebie i popiele *Calluna vulgaris*, w roślinie, która była dominującą i charakterystyczną w zbiorowiskach roślinnych tego okręgu. Na podstawie analitycznych badań zmienności koncentracji cyny w glebie i w popiele *Calluna vulgaris* autorzy ci odkryli rudonośne żyły cyny i wolframu. Ponadto stwierdzili, że większe ilości cyny występują w roślinach z podłoża granitów, aniżeli w roślinach z podłoża innych skał. Porównawcze badania nad zawartością cyny w liściach i pędach *Quercus marilandica* w Stanach Zjednoczonych przeprowadził J. W. Harbaugh (1950). Zawartość cyny w popiele badanej rośliny była największa w obrębie żyły rudonośnej, najmniejsza zaś poza obrębem zalegania rudy.

Dotychczas nie zbadano dokładnie fizjologicznej i biochemicznej roli cyny w życiu rośliny. H. Michiels i D. Heen (1905) badali wpływ koloidalnego roztworu cyny na kiełkowanie i wzrost grochu, owsa i pszenicy. Przy zwiększonej ilości cyny kiełkowanie i wzrost były zahamowane. R. S. Young (1935) w polowych doświadczeniach stwierdził korzystne działanie 100‰ Sn w glebie na rozwój roślin, natomiast dawki Sn 0,002—10‰ g hamowały już rozwój roślin. R. V. Allison, O. C. Bryan i J. H. Hunter (1927) wyrazili pogląd o nieprzydatności cyny w uprawie roślin. Hamujący wpływ soli cynowych wykazali na rozwój *Aspergillus niger* K. Pirsche (1934, 1935), a na rozwój *Penicillium glaucum* J. Boeseken i H. J. Waterman (1912). H. Haen i H. Schweigart (1923) stwierdzili, że obecność soli cynowej powoduje hamowanie hydrolizy skrobi. Natomiast A. v. May (1923) stwierdził zwiększone tworzenie się acetaldehydu w obecności $n/200$ SnCl_2 . C. Voegtlin, J. M. Johnson i S. N. Rosenthal (1931) wykazali, że cyna, tak jak i mangan, nikiel, chrom, arsen i ołów, nie jest aktywna w utlenianiu glutationu.

METODYKA BADAŃ

Przy wyborze terenu badań wzięto pod uwagę przesłanki geochemiczne rozmieszczenia cyny w Sudetach. Ponieważ występowanie cyny w Sudetach wiąże się z występowaniem łupków serycytowo-mikowych, przeto jako teren dla przeprowadzenia niniejszych badań wybrano miejsca, w których stosunkowo płytko zalegają łupki serycytowo-mikowe.

Badaniami objęto następujące tereny:

1. Miejscowość Pobiedna k. Czerniawy Zdroju; teren zalegania łupków serycytowo-mikowych, który porasta roślinność podgórskich łąk i lasu świerkowego.

2. Miejscowość Pobiedna k. Czerniawy Zdroju; teren zalegania granito-gnejsów na strefie kontaktowej, który porasta roślinność łąkowa.

3. Miejscowość Gierczyn k. Kwieciszowic; teren starych, nieczynnych już kopalń cyny, której występowanie tu jest związane z łupkami sercytowo-mikowymi.

Wybór gatunków roślinnych do analizy

Do analiz wybrano te gatunki roślinne, które były przede wszystkim wspólne dla wybranych terenów. Nie zawsze były one dominujące w zbiorowiskach roślinnych, nie zawsze też decydowały o fizjonomii szaty roślinnej. Listę uzupełniono gatunkami charakterystycznymi dla zbiorowisk roślinnych starych kopalnianych hałd „cynowych”.

Celem przeprowadzenia porównawczej analizy gatunków roślinnych, występujących na hałdach „cynowych”, zebrano również rośliny spoza terenów objętych specjalną analizą. Ogółem przeprowadzono analizę 42 gatunków roślin (Tabele 3 i 4).

Metoda ilościowego oznaczania cyny w glebie i w roślinach

Do ilościowego oznaczenia cyny w roślinach i glebie zastosowano, zgodnie z N. L. Allportem (1956), najlepszą metodę R. E. D. Clarka (1936, 1937), polegającą na użyciu 4-metylo-1-dwumerkaptobenzenu, znanego pod nazwą „ditiol”. Metodę tę z powodzeniem zastosowali D. Dickinson i R. Holt (1954) do oznaczenia cyny w artykułach spożywczych, a M. Farnsworth i J. Pekola (1954) oraz N. H. Law (1942) do oznaczenia cyny w materiale biologicznym. Szczegółowy tok oznaczenia podany jest w podręczniku F. D. Snell, C. T. Snell i Ch. A. Snell, 1959.

Przygotowanie prób:

Rośliny zielne do analiz chemicznych zbierano w całości z uwagi na konieczność uzyskania dużych ilości popiołu zgodnie z wymaganiami metody „ditiolowej”. Z drzew i krzewów pobierano tegoroczne pędy lub całe siewki. Następnie rośliny wielokrotnie przemywano z jak największą dokładnością w wodzie podwójnie destylowanej, po czym określano ich suchą masę. Spalano 20 g s.m. rośliny w piecu muflowym w temperaturze 600°C.

W ten sam sposób oznaczano cynę w próbach glebowych. 5 g próby p.s.m. gleby spalano w piecu muflowym w temperaturze 600°C.

Pomiarów kolorymetrycznych po toku analizy dokonywano w fotometrze Pulfricha. Celem znalezienia poprawki dla dodatkowej barwy żółtej otrzymaną uprzednio krzywą kalibracyjną z ekstynkcji fotometru Pulfricha porównano ze skalą dla tintometru Lovibonda.

Tabela 1
Zawartość cyny w badanych glebach

Podłoże	Poziom.	Głębokość, z której pobrano próbę w cm	Procentowa zawartość Sn w powietrznym s.m. gleby				Sn w mg/100 g s.m. gleby			
			1	p r ó b y		wartość średnia	1	p r ó b y		wartość średnia
				2	3			2	3	
Pobiedna k/Czerniawy Zdroju — podłoże grani- to-gnejsów	Próchnica	5—10	0,00032	0,00031	0,00035	0,00032	0,32	0,31	0,35	0,32
	Podglebie	40—50	0,00015	0,00015	0,00015	0,00015	0,15	0,15	0,15	0,15
Pobiedna k/Czerniawy Zdroju — podłoże łup- ków serycytowo-miko- wych	Próchnica	5—10	0,0072	0,0071	0,0073	0,0072	7,2	7,1	7,3	7,2
	Podglebie	35—45	0,0035	0,0033	0,0023	0,0030	3,5	3,3	2,3	3,0
Hałdy „cynowe” w Gier- czynie — podłoże łupków serycytowo-mikowych	Próchnica	5—10	0,0079	0,0081	0,0086	0,0082	7,9	8,1	8,6	8,2
	Zwietrzelnia skalna	30—40	0,038 0,180	0,065 0,053	0,087 0,107	0,088	38 180	65 53	87 107	88

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

a. Cyna w glebie.

Wyniki analiz ilościowych zawartości cyny w badanych glebach zebrane są w tabeli 1. Spośród badanych gleb, sztuczne gleby hałd kopalnianych w Gierczynie posiadają najwyższą koncentrację cyny, której ilość jest w tych glebach bardzo zmienna w poszczególnych próbach i waha się w szerokich granicach od 0,0079 do 0,180‰. Duża zmienność w zawartości cyny w poszczególnych próbach gleby z terenu hałd pozostaje zarówno w związku z niejednorodnym materiałem zwietrzelinowym hałd „cynowych”, jak i z różnym stopniem zwietrzenia minerałów budujących łupki serycytowo-mikowe, z którymi jest związane okruszcowanie cyną.

Gleba w Pobiednej k. Czerniawy Zdroju (siedlisko 1) z podłoża łupków serycytowo-mikowych zawiera większą ilość cyny aniżeli gleba z tej samej miejscowości z podłoża granito-gnejsów (siedlisko 2), jakkolwiek porównane tu gleby pod względem zawartości w nich cyny reprezentują ten sam typ gleby pod względem genetycznym i strukturalnym. Zawartość cyny w poszczególnych próbach glebowych z obu siedlisk z Pobiednej jest zbieżna i nie ma dużych granic wartości. Zawartość cyny w glebie podłoża łupków serycytowo-mikowych wynosi średnio 0,0051‰ p.s.m. gleby, natomiast w glebie z podłoża granito-gnejsów wynosi średnio 0,00023‰. Zwiększona procentowa zawartość cyny w naturalnej glebie z podłoża łupków serycytowo-mikowych pozostaje w prostym związku z typem mineralizacji metalicznej tych skał, w której bierze udział cyna. W obu badanych glebach łukowych z Pobiednej można zauważyć wyraźną różnicę w zawartości cyny między poziomem próchniczym a warstwą podglebia. Wszystkie próby tych gleb wykazały większą zawartość cyny w poziomie akumulacyjnym tych gleb, w stosunku do dolnych warstw profilu glebowego. Jest to zgodne z J. P e l i ś k i e m (1942), który w glebach bielicowych stwierdził akumulację cyny w wierzchnich warstwach gleby. W zwietrzelinowych glebach hałd „cynowych” w Gierczynie tej prawidłowości nie znajdujemy, ponieważ akumulacja substancji organicznej jest tu jeszcze znikoma. Nawet na najstarszych hałdach, gdzie powstały już zarośla krzewiaste z udziałem *Betula verrucosa*, *Salix caprea*, *Fraxinus excelsior*, *Quercus sessilis* i *Viburnum opulus* poziom próchniczy jest słabo zaznaczony. Dlatego też największą ilość cyny w tych zwietrzelinowych glebach stwierdzono na głębokości 30—40 cm od powierzchni, a więc w próbach prawie całkowicie pozbawionych substancji organicznej.

Gleby z innych terenów Dolnego Śląska wzięte do analizy porównawczej, między innymi z podłoża bazaltów, porfirów, wapieni, pias-

Tabela 2
Procentowa zawartość cyny w badanych glebach innych podłożu

Lp.	Podłoże	Miejsce	Poziom	Procentowa zawartość cyny w powietrznie s.m. gleby			wartość średnia
				1	2	3	
				próby			
1	Bazalt plagio- klazowy	Góra Szeroka k/Strzegomia	zwietrzelnina skalna	0,00009	0,00007	0,00006	0,00007
2	Porfir felzytowy	Góra Wielisławka k/Świeżawy	zwietrzelnina skalna	ślady	ślady	ślady	ślady
3	Wapień krystaliczny	Góra Połom k/Wojcieszowa	zwietrzelnina skalna	—	—	—	—
4	Piaskowiec	Jarzmanice Zdrój	Próchnica	0,00004	0,00004	0,00004	0,00004
5	Amfibole	Góra Kościuszki k/Ślęży	Próchnica	0,00003	0,00005	0,00002	0,00003
6	Łupki filitowe	Miedzianka	Próchnica	0,00004	0,00005	0,00003	0,00004

kowców, łupków filitowych i amfiboli wykazują bardzo małą zawartość cyny, a nawet całkowity jej brak (Tabela 2) i pod tym względem bardzo różnią się od gleb podłoża łupków serycytowo-mikowych z Pogórza Gór Izerskich. Większą nieco zawartość cyny w glebie podłoża bazaltów można wiązać z typem wietrzenia tych skał, dającym duże ilości frakcji pyłowych. Z tą frakcją J. Pelišek (1942) wiąże większą zawartość cyny w badanych glebach bielcowych.

b. Cyna w roślinach.

Procentowa zawartość cyny w popiele roślin z podłoża hałd „cynowych” w Gierczynie jest bardzo różna u poszczególnych gatunków roślinnych (Tabele 3 i 4). Wśród 42 zbadanych gatunków tylko 6 wykazuje specjalnie dużą koncentrację cyny w popiele, a mianowicie stokrotnie zwiększoną zawartość cyny w stosunku do zawartości tego mikroelementu u tych samych gatunków roślinnych wyrosłych na innym podłożu niż podłoże łupków serycytowo-mikowych. Selektownymi koncentratorami cyny z terenu hałd kopalnianych okazały się *Calluna vulgaris*, *Gnaphalium silvaticum*, *Sempervivum soboliferum*, *Tanacetum vulgare*, *Quercus sessilis* i *Silene inflata*. *Silene inflata* wykazuje również bardzo wysoką koncentrację cyny poza terenem hałd, a więc w Pobiednej zarówno na podłożu łupków serycytowo-mikowych, jak i na podłożu granito-gnejsów.

Tabela 3

Procentowa zawartość cyny w popiele roślin z terenu hałd „cynowych” i z innego podłoża

Lp.	Nazwa rośliny	Procentowa zawartość cyny w popiele roślin										Uwagi (podłoże)
		Podłoże hałd „cynowych” (Gierczyn)					Inne podłoże					
		1	p r ó b y			wartość średnia	1	p r ó b y			wartość średnia	
			2	3	3			2	3	3		
1	<i>Aegopodium podagraria</i>	$3,3 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	granit	
2	<i>Aspidium filix-mas</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	granit	
3	<i>Carum carvi</i>	$2,2 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-5}$	—	—	—	—	piaskowiec	
4	<i>Calluna vulgaris</i>	$8,6 \times 10^{-3}$	$8,5 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	porfiry	
5	<i>Crepis biennis</i>	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	—	—	—	—	gleba uprawna	
6	<i>Deschampsia flexuosa</i>	$3,6 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	—	$1,0 \times 10^{-5}$	łupki filitowe	
7	<i>Galium verum</i>	$3,3 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	porfiry	
8	<i>Gnaphalium silvaticum</i>	$6,3 \times 10^{-3}$	$5,8 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	bazalt	
9	<i>Heracleum sphondylium</i>	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	—	—	—	—	granit	
10	<i>Knautia arvensis</i>	$3,8 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	bazalt	
11	<i>Linaria vulgaris</i>	$4,8 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-4}$	$4,6 \times 10^{-4}$	$4,6 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	bazalt	
12	<i>Mutellina purpurea</i>	$2,2 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	—	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	piaskowiec	
13	<i>Nardus stricta</i>	$4,1 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	piaskowiec	
14	<i>Odonites rubra</i>	$5,6 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-5}$	$5,7 \times 10^{-5}$	$5,7 \times 10^{-5}$	$5,7 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	—	$1,0 \times 10^{-5}$	piaskowiec	
15	<i>Scrophularia nodosa</i>	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	—	—	—	—	granit	
16	<i>Sempervivum sobiliferum</i>	$8,4 \times 10^{-3}$	$8,7 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-3}$	$8,4 \times 10^{-3}$	$8,4 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$	bazalt	

17	<i>Senecio Fuchsii</i>	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	piaskowiec
18	<i>Stellaria pallida</i>	$2,2 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-5}$	—	—	—	—	—	piaskowiec
19	<i>Tanacetum vulgare</i>	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	bazalt
20	<i>Urtica urens</i>	$1,7 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	—	—	—	—	—	bazalt
21	<i>Vicia sepium</i>	$3,2 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^{-4}$	$8,1 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	łupki filitowe
22	<i>Acer platanoides</i> (liście)	$6,6 \times 10^{-5}$	$6,6 \times 10^{-5}$	$6,6 \times 10^{-5}$	$6,6 \times 10^{-5}$	—	—	—	—	—	bazalt
23	<i>Acer pseudoplatanus</i> (liście)	$6,5 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^{-5}$	$6,2 \times 10^{-5}$	—	—	—	—	—	bazalt
24	<i>Fraxinus excelsior</i> (liście)	$5,3 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-5}$	$5,7 \times 10^{-5}$	—	—	—	—	—	bazalt
25	<i>Quercus sessilis</i> (liście)	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	bazalt
26	<i>Tilia platyphyllos</i> (liście)	$4,1 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$	—	—	—	—	—	bazalt
27	<i>Viburnum opulus</i> (liście)	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	—	—	—	—	—	bazalt

Uwaga: „—” oznacza próbę, w której nie stwierdzono obecności cyny.

Tab

Procentowa zawartość cyny w popiele roślin z podłoża łupków se

Lp.	Nazwa rośliny	Pobiedna k/Czerniawy Zdroju — podłoże granito-gnejsów				Procentowa
						Pobiedna łupków
		1	2	3	wartość średnia	1
		p r ó b y				p r ó b y
1	<i>Achillea millefolium</i>	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-5}$
2	<i>Agrimonia eupatoria</i>	—	—	—	—	$1,1 \times 10^{-5}$
3	<i>Campanula patula</i>	—	—	—	—	$1,2 \times 10^{-5}$
4	<i>Campanula rotundifolia</i>	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$
5	<i>Festuca ovina</i>	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$6,8 \times 10^{-5}$
6	<i>Galium mollugo</i>	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$
7	<i>Hypericum perforatum</i>	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-4}$
8	<i>Lathyrus pratensis</i>	$1,5 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-5}$
9	<i>Leontodon hispidus</i>	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-5}$
10	<i>Pimpinella saxifraga</i>	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$7,1 \times 10^{-5}$
11	<i>Rumex acetosa</i>	—	—	—	—	$1,3 \times 10^{-5}$
12	<i>Scabiosa columbaria</i>	$2,2 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$
13	<i>Silene inflata</i>	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-4}$
14	<i>Trifolium pratense</i>	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$6,8 \times 10^{-5}$
15	<i>Veronica chamaedrys</i>	—	—	—	—	$1,1 \times 10^{-5}$

Wykazanie zwiększonej koncentracji cyny w popiele *Calluna vulgaris* we wszystkich badanych przypadkach potwierdza badania i wnioski Brundina i Palmquista (1939) o słuszności posługiwania się tym gatunkiem, jako testowym w biogeochemicznej metodzie poszukiwania rudy cyny. W naszych warunkach siedliskowych i przy stosunkach geobotanicznych Zachodnich i Środkowych Sudetów ten gatunek można wykorzystać przy stosowaniu biogeochemicznej metody prospekcji rud cyny.

Podobnie jak *Gnaphalium snaveoleus* Mass. i *Gnaphalium qualea* A st. wykazywały zwiększoną koncentrację cyny w Niemczech i Brazylii, badany przez nas gatunek *Gnaphalium silvaticum* wykazał rów-

ela 4

rycytowo-mikowych, z podłoża granito-gnejsów i hałd „cynowych”

zawartość cyny w popiele roślin

k/Czerniawy Zdroju — podłoże sercytowo-mikowych			Podłoże hałd „cynowych” w Gierczynie — łupki sercytowo-mikowe			
2	3	wartość średnia	1	2	3	wartość średnia
p r ó b y			p r ó b y			
$3,6 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$
—	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$
$1,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-5}$
$2,6 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{-5}$
$7,2 \times 10^{-5}$	$6,1 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$
$1,3 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$
$1,2 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$
$4,3 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$
$3,1 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-5}$
$8,8 \times 10^{-5}$	$8,6 \times 10^{-5}$	$8,1 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$
$1,3 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-5}$
$1,4 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-4}$	$6,3 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$
$5,6 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$
$7,3 \times 10^{-5}$	$7,6 \times 10^{-5}$	$7,2 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$
$1,0 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-5}$

niez wysoką koncentrację cyny w popiele. Na podstawie tych trzech gatunków występujących w różnych warunkach ekologicznych i na różnym podłożu, a w wypadku wyższej koncentracji cyny w glebie koncentrujących ten mikroelement w swych tkankach, można wnioskować o selektywnym gromadzeniu cyny przez rodzaj *Gnaphalium*.

Według P. K r u s c h a (1914) *Sempervivum soboliferum* jako gatunek wskaźnikowy dla rud cyny wykazuje zwiększoną koncentrację cyny w popiele przy zwiększonej koncentracji tego mikroelementu w glebie. Gatunek ten na podłożu bazaltów Góry Szerokiej k. Strzegomia już przy nieco zwiększonej koncentracji cyny w glebie wyraźnie zwiększa koncentrację cyny w swych tkankach. Znaczne zwiększenie koncentrac-

cji cyny w tkankach *Tanacetum vulgare* na podłożu wzbogaconym w ten mikroelement wskazuje, że gatunek ten jako ruderalny ma duże możliwości zmian w swym elementarnym składzie. Dużej koncentracji cyny w popiele tej rośliny, jak i w roślinach poprzednio omówionych nie towarzyszą żadne ekofeniczne objawy chorobowe. Tak jak *Quercus marilandica* w Stanach Zjednoczonych (J. W. Harbaugh 1950), tak i w badanym terenie w Sudetach *Quercus sessilis* wykazuje wyraźną zależność koncentracji cyny w popiele liści i pędów od koncentracji tego mikroelementu w podłożu. *Quercus sessilis* obok *Calluna vulgaris* może być wykorzystany w metodzie biogeochemicznej prospekcji rud cyny w Sudetach. *Silene inflata* jako gatunek dość często spotykany na różnych zwałach kopalniano-hutniczych wykazuje wysoką koncentrację cyny w swych tkankach na hałdach „cynowych”. J. Dobrzańska (1955) wykazała wysoką koncentrację cynku w popiele tej rośliny na podłożu galmanowym.

Większość badanych gatunków roślinnych z podłoża hałd „cynowych” wykazuje średnio normalną zawartość cyny w popiele. Tylko jedna roślina z badanych 27 gatunków z terenu hałd „cynowych”, a mianowicie *Aspidium filix-mas* wykazuje ślady cyny, których bliżej nie można było oznaczyć pomimo bardzo czułej metody ditiolowej. Wiele z badanych gatunków, które na hałdach wykazują średnio $n \times 10^{-50}\%$ cyny w popiele na innym podłożu wykazują zaledwie ślady tego mikroelementu.

Dziesięciokrotnie zwiększoną koncentrację cyny wykazują w swym popiele następujące gatunki roślin z podłoża badanych hałd: *Achillea millefolium*, *Deschampsia flexuosa*, *Festuca ovina*, *Galium mollugo*, *Galium verum*, *Hypericum perforatum*, *Knautia arvensis*, *Lathyrus pratensis*, *Linaria vulgaris*, *Nardus stricta*, *Pimpinella saxifraga*, *Scabiosa columbaria*, *Senecio Fuchsii*, *Trifolium pratense* i *Vicia sepium*.

Zwiększoną koncentrację cyny w popiele wykazują również rośliny z podłoża łupków serycytowo-mikowych z Pobiednej w stosunku do roślin tych samych gatunków z podłoża granito-gnejsów (Tabela 4). Z podłoża łupków serycytowo-mikowych następujące gatunki wykazują dziesięciokrotnie zwiększoną koncentrację cyny: *Galium mollugo*, *Hypericum perforatum*, *Scabiosa columbaria* i *Silene inflata*. Dwukrotnie zwiększoną koncentrację cyny na podłożu łupków serycytowo-mikowych wykazują *Achillea millefolium*, *Campanula rotundifolia*, *Leontodon hispidus* i *Lathyrus pratensis*. Natomiast *Festuca ovina*, *Pimpinella saxifraga* i *Trifolium pratense* mają trzy do czterokrotnie zwiększoną zawartość procentową cyny w popiele na podłożu łupków serycytowo-mikowych w stosunku do roślin tych samych gatunków z tej samej miejscowości z podłoża granito-gnejsów. U takich roślin, jak *Agrimo-*

nia *eupatoria*, *Campanula patula*, *Rumex acetosa* i *Veronica chamaedrys* z siedlisk na podłożu granito-gnejsów stwierdzono tylko ślady cyny.

Stwierdzonej wysokiej koncentracji cyny w popiele badanych roślin nie towarzyszą żadne nietypowe zmiany ekofeniczne, które można byłoby wiązać z wysoką koncentracją cyny, o której szkodliwym wpływie na rozwój roślin wiadomo dotychczas niewiele.

WNIOSKI

1. Spośród badanych gleb najwyższą zawartość cyny posiadają sztuczne gleby kopalnianych hałd „cynowych” w Gierczynie k. Kwieciszowic, średnio 0,0481‰ Sn. Znacznie mniejszą zawartość cyny, lecz zwiększoną w stosunku do średniej normalnej zawartości tego pierwiastka w glebie wykazują naturalne gleby z podłoża łupków serycytowo-mikowych w Pobiednej k. Czerniawy Zdroju, średnio 0,0051‰ Sn. Najmniejszą zawartość cyny wykazują gleby z podłoża wapieni krystalicznych z Wojcieszowa i z podłoża porfirów z Góry Wielisławki k. Świeżawy. We wszystkich przypadkach, w glebach naturalnych stwierdzono wyższą zawartość cyny w poziomie próchnicznym.

2. Nie wszystkie z badanych gatunków roślinnych wykazują zwiększoną koncentrację cyny w popiele w warunkach wysokiej lub zwiększonej koncentracji cyny w glebie. Te rośliny, które koncentrują cynę w swych tkankach, wykazują wyraźną zależność między ilością cyny w ich popiele a koncentracją cyny w glebie. Większej koncentracji cyny w glebie u tych roślin odpowiada wyższa koncentracji cyny w ich popiele.

3. Wybitnymi koncentratorami selektywnymi cyny w badanym terenie są: *Calluna vulgaris*, *Gnaphalium silvaticum*, *Sempervivum soboliferum*, *Silene inflata*, *Tanacetum vulgare* i *Quercus sessilis*. Średnia zawartość cyny w popiele tych roślin wynosi $4,6 \times 10^{-3}$ ‰.

4. W mniejszym stopniu koncentrują cynę w swych tkankach *Achillea millefolium*, *Deschampsia flexuosa*, *Festuca ovina*, *Galium mollugo*, *Galium verum*, *Hypericum perforatum*, *Nardus stricta*, *Knautia arvensis*, *Lathyrus pratensis*, *Linaria vulgaris*, *Pimpinella saxifraga*, *Scabiosa columbaria*, *Senecio Fuchsii*, *Trifolium pratense* i *Vicia sepium*.

Wpłynęło dn. 14.5.1962 r.

RÉSUMÉ

Cet ouvrage comprend l'analyse du contenu de l'étain dans les plantes et dans le sol du terrain cristallique de l'encadrement des Karkonosze (Soudètes). Les observations ont été exécutées comparativement dans le sol et dans les plantes du fondement d'ardoise séricide-mica. Dans le terrain observé se lient avec eux la présence du minerai d'étain du fondement granit-gnejs. Elle se trouve près des ardoises séricide-mina et le fondement des anciens gisements dans les mines d'étain déjà inactives. Au surplus, on a observé le contenu de l'étain dans les plantes, et le sol d'autres fondements rocheux comme les basaltes, les calcaires et les porphyres des Monts Kaczawskie et de leur Pogórze.

Les résultats des observations ci-présentes peuvent être résumés dans les conclusions suivantes:

1. Parmi les sols observés, le plus grand contenu d'étain se trouve dans les gisements artificiels des mines d'étain à Gierczyn près de Kwieciszowice, en moyen normal de l'étain dans le sol caractérise les sols naturels du fondement des ardoises séricide-mina à Pobiedna près de Czerniawy Zdrój, moyenne 0,0051‰Sn. Le plus petit contenu d'étain se trouve dans, les sols du fondement des calcaires cristalliques de Wojcieszów et du fondement des porphyres dans les Monts Wielisławki près de Świeżawa. Dans tous ces cas, on a constaté un contenu d'étain supérieur dans les sols naturels, dans le niveau de humus.

2. Entre les espèces végétales observées, pas toutes démontrent une augmentation de la concentration de l'étain dans la cendre, dans les conditions d'une haute concentration, ou bien augmentante de cet élément dans le sol. Les plantes qui concentrent l'étain dans leur tissu démontrent distinctement la dépendance entre la quantité de l'étain dans leur cendre, et la concentration de l'étain dans le sol. La concentration supérieur de l'étain dans le sol correspond chez ces plantes avec la concentration supérieur dans la cendre.

3. Dans le terrain observé de Soudètes, les plantes suivantes concentrent sélectivement et remarquablement l'étain: *Calluna vulgaris*, *Gnaphalium silvaticum*, *Sempervivum soboliferum*, *Silene inflanta*, *Tanacetum vulgare*, et *Quercus sessilis*. Le contenu moyen de l'étain dans la cendre de ces plantes revient à $4,6 \times 10^{-30}\%$.

4. *Achillea millefolium*, *Deschampsia flexuosa*, *Festuca ovina*, *Galium mollugo*, *Galium verum*, *Hypericum perforatum*, *Nardus stricta*, *Knautia arvensis*, *Lathyrus pratensis*, *Linaria vulgaris*, *Primipinella saxifraga*, *Scabiosa columbaria*, *Senecio Fuchsii*, *Trifolium pratense* et *Vicia sepium*, concentrent l'étain d'une manière plus restreinte.

Faculté d'Ecologie et de Géographie des Plantes
à l'Université de Wrocław, Pologne

LITERATURA

- Allison R. V., Bryan O. C. et Hunter J. H., 1927, The stimulation of plant response on the raw peat soils of the Florida, agric. exp. Stat. Bull. 190.
Allport N. L., 1956, Analiza kolorymetryczna. P.Z.W.L. W-wa, s: 382.
Boeseken J. und Waterman H. J., 1912, Über die Wirkung der Borsäure

- und einiger anderer Verbindungen auf die Entwicklung von *Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger*, *Fol. microbiol.* 1.
- Brundin a. Palmquist, 1939, Swedish Prospecting Co., P.M. angående vär geokemiska prospekterings-method, Molmö, Sweden.
- Clark R. E. D., 1936, *Analyst* 61: 242.
- Clark R. E. D., 1937, *Analyst* 62: 661.
- Cornec R., 1919, Étude spectrographique des cendres de plantes marines, *Compt. r. Acad. Sci., Paris*, 168.
- Dickinson D. i Holt R., 1954, *Analyst* 79: 104—106.
- Dobrzańska J., 1955, Badania florystyczno-ekologiczne nad roślinnością galmanową okolic Bolestawia i Olkusza, *Acta Soc. Bot. Pol.* 14 (2): 357—416.
- Farnsworth M. i Pekola J., 1954, *Anal. Chem.* 26: 735—737.
- Forchhammer J. G., 1855, Über den Einfluss des Kochsalzes auf die Bildung der Mineralien, Poggendorffs. *Ann. Phys. u. Ch.*, 95.
- Goldschmidt V. M. u. Peters Cl., 1933, Zur Kenntnis der Troilit-Knollen der Meteoriten, ein Beitrag zur Geochemie von Chrom, Nickel und Zinn. *Nachricht. v. d. Wissenschaftl. Gesel. zu Göttingen, Mathem. naturwis. Kl.*
- Goldschmidt V. M. u. Peters Cl., 1933. Über die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlen, *Nachricht. v. d. Wissenschaftl. Gesel. zu Göttingen, Mathem. natuwis. Kl.*
- Haen H. u. Schweigart H., 1923, Zur Kenntnis der Kartoffel-amylase, *Biochem.* 143.
- Harbaugh J. W., 1950, Biochemical investigations in the Tristate District, *Econ., geol.* 45: 549.
- Krajewski R., 1948, Złoża rud na Dolnym Śląsku, *Oblicze Ziemi Odzyskanych I. Dolny Śląsk*, 34—45.
- Krause W., 1958, Pflanzendecke und Standort im Bereich vulkanischer, schwefelführender Quellen (Solfataren), *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 798—806.
- Krusch P., 1914, Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien, Stuttgart, II Aufl., s. 237.
- Law N. H., 1942, *Analyst.* 67: 283.
- May A., 1923, Über die Einwirkung von Metallsalzen auf den Verlauf der alkoholischen Gärung, *Biochem.* 143.
- Micheels H. u. Heen D., 1905, Wirkung kolloidaler Zinnlösungen auf keimende Samenkörner, *Bull. Acad. Roy. Bel.*, 310—318.
- Pelišek J., 1942, K výskytu mikroelementu sinu v půdách západní Moravy, *Sborník České Akademie Zemědělské. R. XVII, z. 1*: 46—49.
- Pirsche K., 1934, Vergleichende Untersuchungen über die physiologische Wirkung der Elemente nach Wachstumsversuchen mit *Aspergillus niger* (Stimulation und Toxizität), *Planta* 23.
- Pirsche K., 1935, *Planta* 24.
- Sarosiek J., 1955, Nowy kierunek badań ekologicznych — chemiczna ekologia, *Kosmos Ser. A.R. IV, z. 2(13)*: 265—273.
- Sarosiek J. i Kaczmarek A., 1960, Możliwości zastosowania biogeochemicznej metody w poszukiwaniu rud uranowych w Polsce, *Ref. Polsko-Jugosłowiańskiej Konf. Geol. Belgrad—Kowary*, 42—49.
- Snell F. D., Snell C. T. and Snell Ch. A., 1959, *Colorimetric Methods of Analysis, Including Photometric Methods. Vol. II* A. D. van Nostrand Company, Inc. Princeton, New Jersey, Toronto, New York, London. p. 793.

- Szkolnik M. J., 1950, Znaczenie mikroelementów w żywności roślin i w glebie, Izd. A.N.S.S.S.R., Moskwa s. 512.
- Voegtlin C., Johnson J. M. and Rosenthal S. M., 1931, The oxidation catalysis of reference to copper, Journ. Biol. Chem. 93: 435—453.
- Winogradow A. P., 1950, Geochimija redkich i rassejanych chemicznych elementów w poczwach, Izd. A.N.S.S.S.R., s. 35.
- Winogradow A. P., 1952, Osnownyje zakonomiernosti w raspredelenii mikroelementów między roślinami i środowiskiem. Sb. Trudy Konf. po Mikroelementom. Izd. A.N.S.S.S.R., 7—20.
- Winogradow A. P., 1954, Poiski rudnych miastorożdżenii po roślinach i poczwach, Trudy Biogeochemicznej Laboratorii 10: 141—159.
- Young R. S., 1935, Certain rarer elements in soil and fertilizers and their role in plant growth, N. Y., Cornell agric. exper. Stat. Mem. 174.
- Zwierzycki J., 1957, Cyna. Prace Wrocław. Tow. Naukowego 84: 70.