

Alicja Kicińska*

**FORMY WYSTĘPOWANIA ORAZ MOBILNOŚĆ CYNKU, OŁOWIU
I KADMU W GLEBACH ZANIECZYSZCZONYCH PRZEZ PRZEMYSŁ
WYDOBYWCZO-METALURGICZNY**

**OCCURRENCE AND MOBILITY OF ZINC, LEAD AND CADMIUM IN
SOILS POLLUTED BY MINING AND METALLURGICAL INDUSTRIES**

Słowa kluczowe: cynk, ołów, kadm, gleby, przemysł wydobywczo-metalurgiczny.

Key words: zinc, lead, cadmium, soils, mining and metallurgical industries.

The total contents were measured of Zn, Pb and Cd in topsoil samples which were taken at various distances from mining and metallurgical plants located in Bukowno and Miasteczko Śląskie. The analytical results demonstrated the following ranges of metal contents in Bukowno area: Zn from 2.0 to 8.2 wt. % of soil mass, Pb from 0.08 to 0.6 wt. % and Cd from 46 to 215 mg/kg. In samples collected from the Miasteczko Śląskie total contents of analyzed metals were significantly lower: Zn from 0.2 to 2.8 wt. %, Pb from 0.06 to 1.2 wt. %, and Cd from 9 to 188 mg/kg.

The scanning electron microscopy of soils collected from both the study areas allowed the author to identify the following mineral phases: clay minerals, zincite, anglesite, hemimorphite, lepidocrocite, gypsum and carbonates – mainly calcite and smithsonite. The 6–step sequential chemical extraction enabled the author to determine percentages of Zn, Pb and Cd ions located at the exchangeable positions and associated with carbonates (i.e. mobile forms). In contaminated soils from the Bukowno area the mobile forms shared up to 48.5 % of Zn, up to 38 % of Pb and 60 % of Cd total concentrations. Comparison of the results from Bukowno and Miasteczko Śl. areas revealed the lower concentrations of mobile Zn forms (about 43% of total metal content) in Bukowno but higher concentrations of mobile Pb (56.9 %) and Cd (66.5 % of total contents of metals). The significant bioavailability of analyzed metals in soils was confirmed by their quantities extracted with EDTA solution: up to 85 % of

* *Dr inż. Alicja Kicińska – Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Geologii Ogólnej, Ochrony Środowiska i Geoturystyki, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; tel.: 12 617 33 70; e-mail: kicinska@geol.agh.edu.pl*

the total contents of Zn and Cd and up to 95 % of the total content of Pb. An additional value of the following study was determination of the mobility of metals released due to acidification of soil environment.

1. WPROWADZENIE

Występowanie pierwiastków w glebie jest ściśle związane z rodzajem podłoża skalnego i jego mineralno-chemicznym charakterem oraz antropopresją, rozumianą jako emisja zanieczyszczeń, produkcja i składowanie odpadów, wytwarzanie oraz zrzuty ścieków [Adriano i in. 1997, Kabata-Pendias i Pendias 1999]. Przekształcenia gleb w bliskim sąsiedztwie przemysłu wydobywczo-metalurgicznego obejmują nie tylko zmiany chemiczne, ale i hydrologiczne oraz geomechaniczne, powodujące naruszenie równowagi jonowej, wprowadzenie nadmiaru lub wyjąławiania składników pokarmowych roślin oraz nadmierną alkalizację bądź zasolenie środowiska glebowego [Dobrzański i Zawadzki 1995, Verner i in. 1996, Dworak i Czubak 1990]. Ma to z kolei niekorzystny wpływ na organizmy glebowe oraz mobilność składników fitotoksycznych [Kabata-Pendias i Mukherjee 2007, Turnau i Wenhryniewicz 1997].

Zanieczyszczenia przemysłowe, różnymi kanałami dystrybucyjnymi, na które mają wpływ uwarunkowania klimatyczne, docierają do poszczególnych elementów środowiska przyrodniczego [Gruszczyński i in. 1990]. Ich forma występowania oraz właściwości fizyczno-chemiczne gleb (tj. odczyn, potencjał redox, skład granulometryczny, pojemność sorpcyjna oraz zawartość materii organicznej) determinują stopień zagrożenia tych elementów, m.in. bioty i wód, a w efekcie końcowym – człowieka [Godzik 1991, Kabata-Pendias i Mukherjee 2007, Kicińska-Świdarska 2004].

W sąsiedztwie historycznych ośrodków górniczo-hutniczych, zlokalizowanych na obszarze Polski Południowej, wykonano badania mające określić stopień degradacji środowiska glebowego terenów, znajdujących się pod długotrwałym wpływem przemysłu wydobywczo-metalurgicznego.

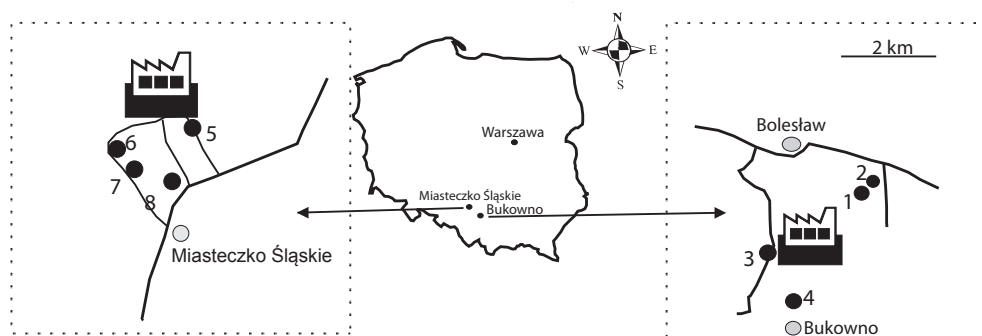
Celem podjętych badań było określenie:

- 1) zawartości całkowitej cynku, ołowiu i kadmu w powierzchniowych próbkach gleb;
- 2) form wiązania metali za pomocą 6-stopniowej chemicznej ekstrakcji sekwencyjnej, w tym obliczenie udziału tzw. form mobilnych;
- 3) faz mineralnych zawartych w glebach za pomocą mikroskopii skaningowej;
- 4) części całkowitej zawartości, która może być wymywana roztworem wodnym z gleb i dynamiki uwalniania Zn, Pb i Cd wskutek stopniowego zakwaszania gleb;
- 5) ilości metali ekstrahowalnych roztworem EDTA, odpowiadających ilościom biodostępnym.

2. MIEJSCA POBORU PRÓBEK I METODY BADAŃ

Rejon olkuski jest nazywany kolebką polskiego górnictwa. Wydobywanie rud Zn–Pb i ich przetwarzanie datuje się od XII wieku. Obecnie w ZGH „Bolesław”, będących jednym z trzech zakładów górniczo-hutniczych w tym rejonie, produkuje się: cynk elektrolityczny, stopy ocynkowane (z niklem i bez), stopy ciśnieniowe, koncentrat Pb, kwas siarkowy i inne poboczne produkty, m.in. kamień dolomityczny. Produkcja cynku elektrolitycznego wynosi rocznie ok. 75 tys. t. To tu zlokalizowano 4 miejsca badań (numery 1–4), różniące się odległością od głównego emitora zanieczyszczeń, jak również usytuowaniem względem kierunków wiatru (rys.1).

Drugim niezmiernie istotnym ośrodkiem produkcji cynku, ołowiu i kadmu rafinowanego jest huta cynku w Miasteczku Śląskim. Roczna produkcja Zn wynosi ok. 85 tys. ton, co stanowi ok. 40% krajowej produkcji. W zakładzie tym wytwarza się również niemal 50% krajowej produkcji ołowiu (dane GUS za rok 2010). W bliskim sąsiedztwie huty cynku zlokalizowano kolejne 4 miejsca poboru próbek (rys. 1).



Rys. 1. Miejsca poboru próbek (odległość od zakładu: próbka nr 1 – 2200 m, 2 – 2250 m, 3 – 50 m, 4 – 750 m, 5 – 50 m, 6 – 490 m, 7 – 480 m, 8 – 450 m)

Fig. 1. Map of the sampling area (distance form smelter: sample nr 1 – 2200 m, 2 – 2250 m, 3 – 50 m, 4 – 750 m, 5 – 50 m, 6 – 490 m, 7 – 480 m, 8 – 450 m)

Powierzchniowe próbki glebowe pobrano zgodnie z normami BN–78/9180–02 oraz BN–75/9180–03. Po uzyskaniu średniej próbki laboratoryjnej, wykonano ekstrakcję całkowitą mieszaniną kwasów (HClO_4 :HF:HCl w stosunku 3:7:10). W celu oznaczenia zawartości Zn, Cd i Pb użyto aparatu ICP-ES, w którym granica oznaczalności badanych metali wynosi 0,01 mg/dm³. Wyciągi wodne wykonano przy stosunku fazy stałej do roztworu 4:10. Właściwości buforowe oraz zdolność uwalniania metali z gleb mierzono zwiększając dodatek 1 M kwasu HNO_3 każdorazowo o 20 mmoli, w kolejnych 7 dawkach (od 0 do 120 mmoli), przy stosunku fazy stałej do roztworu 1:10. W celu oznaczenia ilości biodostępnej użyto 0,05 M roztworu EDTA, w stosunku 1:10. Sekwencyjną ekstrakcję 6-stopniową wykonano wg Cal-

mano [1989]. Do określania form metali w glebach wykorzystano mikroskop skaningowy TESLA BS-340 wraz z rentgenowskim spektrometrem dyspersji energii EDX, typ PV-9800.

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. Zawartość całkowita Zn, Pb i Cd w glebach

Ekstrakcja z wykorzystaniem stężonych kwasów umożliwiła określenie całkowitej zawartości badanych metali w powierzchniowych próbkach gleb. W rejonie Bukowna stwierdzono bardzo duże ilości cynku – od 2,0 do 8,2% wag., ołowiu – od 0,08 do 0,6% wag. i kadmu – od 46 do 215 mg/kg. W próbkach pobranych w rejonie Miasteczka Śląskiego całkowita zawartość badanych metali była znacząco mniejsza i wynosiła: Zn – 0,2–2,8% wag., Pb – 0,06–1,2% wag. oraz Cd – 9–188 mg/kg.

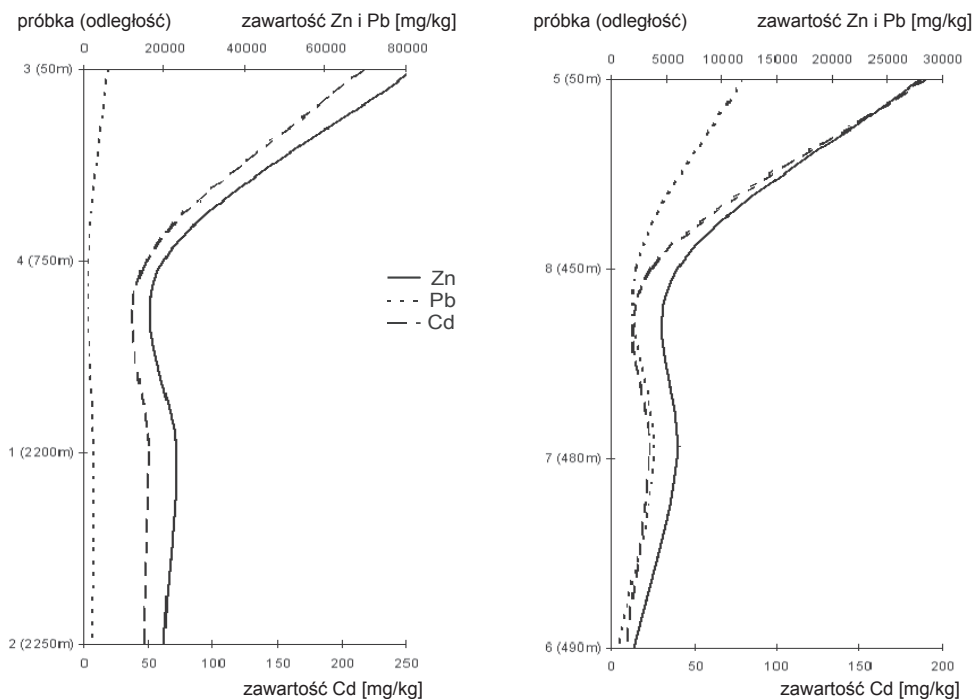
Stwierdzone zawartości Zn, Pb i Cd jednoznacznie wskazują na duży stopień zanieczyszczenia (degradacji) gleb w obu rejonach. Znacznie przewyższają one zawartości podawane przez innych autorów jako naturalne dla zróżnicowanych pod względem genetycznym gleb w Polsce (tj. Zn – 35–80 ppm, Pb – 22–44 ppm, Cd – 0,05–0,8 ppm).

Wszystkie badane próbki gleby zostały zdyskwalifikowane do ewentualnych upraw rolnych, ponieważ dopuszczalne graniczne zawartości (ppm) badanych metali w glebach użytkowanych rolniczo wynoszą: Zn – 300, Pb – 100 oraz Cd – 5 [Kabata-Pendias i Pendias 1999].

Widoczny jest ścisły związek między ilością oznaczonych metali w glebie a odległością pobrania próbki od emitora zanieczyszczeń (rys. 2). Największe koncentracje metali zanotowano w próbkach pobranych z jego najbliższego sąsiedztwa. Uwagę zwraca również duże podobieństwo przebiegu linii cynku i kadmu. Świadczy to o geochemicznym podobieństwie tych pierwiastków.

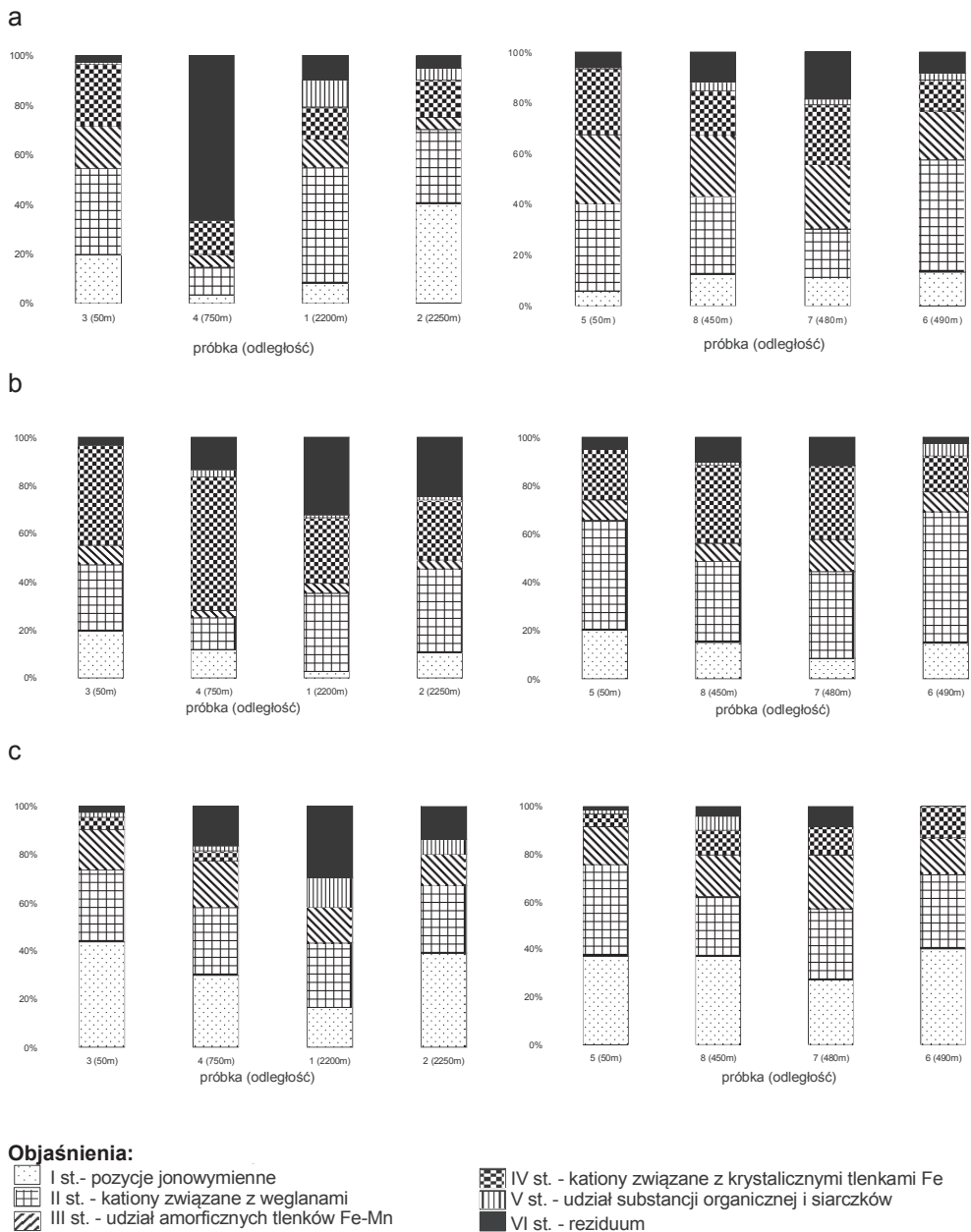
3.2. Formy występowania Zn, Pb i Cd w glebach

Udział wydzielonych w analizie specjacyjnej frakcji wiążących Zn w glebach z Bukowna jest mocno zróżnicowany (rys. 3a). Na pozycjach wymiennych znajduje się od 3 do 40% oznaczonego cynku, węglany wiążą od 11 do 46% omawianego metalu. Obliczono, że średnio 48,5% cynku jest związane z formami mobilnymi. Krystaliczne tlenki Fe wiążą 5–17% cynku, a substancja organiczna i siarczki – zaledwie 0,2–10%. Reziduum (rozumiane jako formy krystaliczne) stanowi od 3 do 66%. W glebach pobranych z Miasteczka Śl. stwierdzono od 6 do 13% cynku znajdującego się na pozycjach wymiennych, natomiast związane go z węglanami – od 19 do 44% (średni udział form mobilnych wynosi niecałe 43%). Około 20% całkowitej zawartości cynku jest związane z amorficznymi tlenkami Fe, kilka procent stanowi frakcja organiczna i siarczkowa (0,6–3,4%), a w sieć krystaliczną minerałów wbudowanych jest 6–18% całkowitej ich ilości.



Rys. 2. Zawartość całkowita Zn, Pb i Cd w powierzchniowych próbkach gleb Bukowna (numery 1–4) i Miasteczka Śl. (numery 5–8) jako funkcja odległości od zakładów metalurgicznych
Fig. 2. Content of Zn, Pb and Cd in surface soils samples form Bukowno (no 1–4) and Miasteczko Śl. (5–8) due to distance form Zn-smelters

Udział ołowiu na pozycjach wymiennych w obu regionach wynosi ok. 11–14% zawartości całkowitej, z substancją organiczną i siarczkami związane jest najmniej, bo ok. 1,6–1,8% ołowiu (rys. 3b). Największe różnice zauważono w przypadku frakcji związanej z węglanami. W rejonie Bukowna średni udział tych form wynosi 27%, a w rejonie Miasteczka Śl. jest znacznie większy – ponad 42%. Udział kationów Pb związanych w formie krystalicznych tlenków Fe był większy w glebie z Bukowna (od 25 do 55%). W sieć krystaliczną wbudowanych jest tam 18% zawartości całkowitej. W glebach pobranych z rejonu Miasteczka Śl. frakcja krystalicznych tlenków Fe stanowiła od 15 do 32% (średnio 24%), podczas gdy reziduum stanowiło od 2,5 do 11,5% całkowitej zawartości Pb w glebach. Niepokojący jest fakt, że udział form mobilnych ołowiu w rejonie Miasteczka Śląskiego wynosi od 44 do 69% (średnia w rejonie Miasteczka Śląskiego – 57%, a Bukowna – 38%).



Rys. 3. Udział (%) frakcji a) Zn, b) Pb, c) Cd w powierzchniowych próbkach gleb z Bukowna (1–4) i Miasteczka Śl. (5–8)

Fig. 3. Percent of a) Zn, b) Pb, c) Cd fraction in surface soils samples form Bukowno (no. 1–4) and from Miasteczko Śl. (no. 5–8)

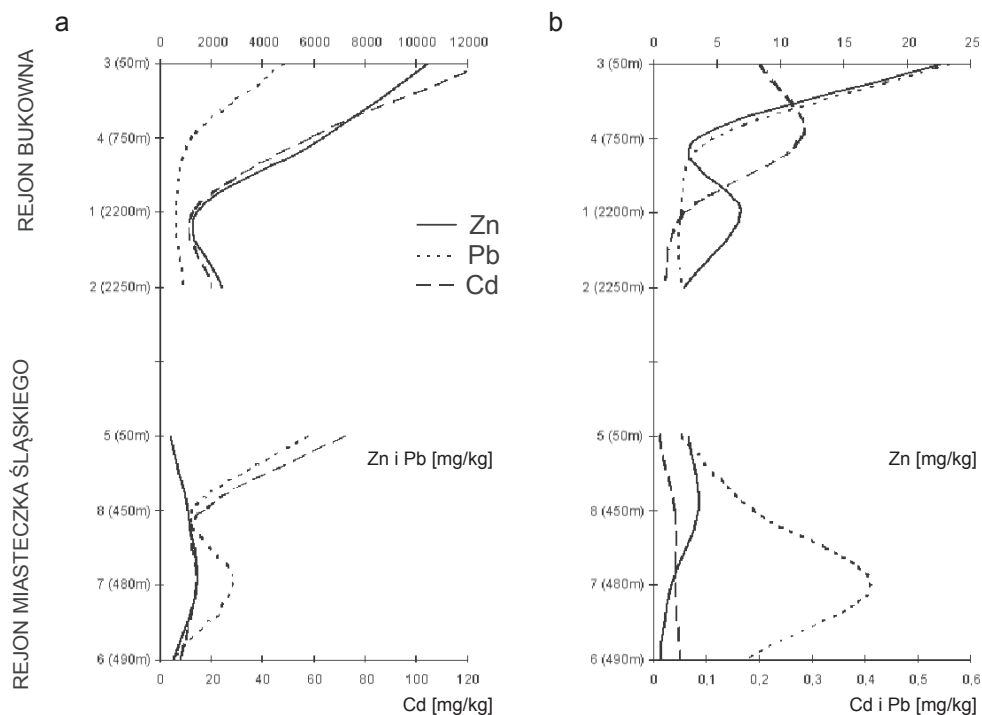
W przypadku ostatniego z analizowanych metali – kadmu sytuacja jest jeszcze mniej korzystna. Udział frakcji wymiennej w glebach Bukowna waha się od 16 do 44% (średnio 32%), z węglanami związane jest od 26 do 30% całkowitej zawartości tego pierwiastka (rys. 3c). Formy mobilne w rejonie Bukowna stanowią aż 60% całkowitej zawartości kadmu, a w rejonie Miasteczka Śląskiego jeszcze więcej, bo 66,5%. Średnia zawartość Cd znajdującego się na pozycjach wymiennych w obu regionach to 35%, a związanych z węglanami jest średnio 31%. Po kilkanaście procent wiąże frakcja amorficznych tlenków Fe–Mn, krystaliczne tlenki Fe oraz sieć krystaliczna minerałów. Najmniejszy jest udział Cd w frakcji organicznej i siarczkowej (średnia dla Bukowna 5,6%; dla Miasteczka 1,9%).

Za pomocą skaningowej mikroskopii elektronicznej w badanym materiale glebowym pobranym z rejonu Bukowna stwierdzono występowanie cynkitu (ZnO), wodorotlenków Fe oraz minerałów ilastych. Z analizy składu chemicznego wynika, że ołów występujący w postaci siarczku (prawdopodobnie anglezyt) może być częściowo zastępowany kationem Zn. W analizowanych obrazach widoczne były drobne (2–20 μm) formy, w większości kuliste. Dominują minerały ilaste, którym towarzyszą siarczany ołowiu. Stwierdzono obecność mocno zasiarzczonej cząstki gleby, w której dominującą fazą są minerały ilaste oraz, najprawdopodobniej, skupienia gipsu. Próbkę gleby pobraną w rejonie Miasteczka Śląskiego poddano analizie składu chemicznego, jak również obserwacji morfologii ziaren wchodzących w jej skład. Z przeprowadzonych badań wynika, że obecne są następujące fazy mineralne: minerały ilaste, prawdopodobnie illit ($\text{KAl}_4(\text{Si}_7\text{AlO}_{20})(\text{OH})_4$); węglan wapnia (kalcyt CaCO_3); wodorotlenki żelaza (lepidokrokit FeOOH); siarczan ołowiu (anglezyt PbSO_4) oraz krzemian cynku (hemimorfit $\text{Zn}_4[(\text{OH})_2\frac{1}{2}\text{Si}_2\text{O}_7]\cdot\text{H}_2\text{O}$).

3.3. Biodostępność Zn, Pb i Cd w glebach rejonu Bukowna i Miasteczka Śl.

Ilości metali wyekstrahowane roztworem EDTA są określane jako dostępne dla roślin [Kabata-Pendias i Pendias 1999]. Z próbki gleby pobranej najbliżej zakładu metalurgicznego z rejonu Bukowna wyekstrahowano ponad 1% wag. biodostępnego Zn, a z gleb Miasteczka Śl. – od 414 do 1451 mg/kg tego pierwiastka (rys. 4). Niemałe również były ilości biodostępnego Pb, średnio 58% w rejonie Bukowna i 75% w rejonie Miasteczka Śl. zawartości całkowitej (tj. 1900 i 2587 mg/kg). W glebach Bukowna stwierdzono średnio 55 mg/kg biodostępnego kadmu, tj. ok. 55% zawartości całkowitej. W glebach pobranych z Miasteczka Śl. 27% zawartości ogólnej Cd może być przyswajane przez rośliny.

Kabata-Pendias i Pendias [1999] podają, że zawartości (w mg/kg): Zn – 100–400, Pb – 30–300 oraz Cd – 5–30 są uznawane za szkodliwe dla roślin, przy czym kadm i cynk są łatwo pobierane z gleby przez rośliny, bez względu na właściwości gleby, ołów natomiast jest pobierany biernie, proporcjonalnie do ilości form rozpuszczalnych występujących w siedlisku. Jego biodostępność można ograniczyć przez zwiększenie pH i spadek temperatury.



Rys. 4. Ilości Zn, Pb i Cd wyekstrahowane z powierzchniowych próbek gleb z Bukowna (1–4) i Miasteczka Śl. (5–8) roztworem: a – EDTA, b – wodnym

Fig. 4. Contents of Zn, Pb and Cd in extraction from soils samples form Bukowno (no. 1–4) and from Miasteczko Śl. (no. 5–8) by: a – EDTA solution and b – water solution

3.4. Właściwości buforowe i mobilność Zn, Pb i Cd z gleb

W kolejnym etapie zbadano właściwości buforowe pobranych gleb, dodając w kolejnych 7 stopniach coraz większe ilości kwasu (w porcjach od 0 do 140 mmoli HNO_3). Mierzono również ilości metali uwalniane w kolejnych stopniach zakwaszania.

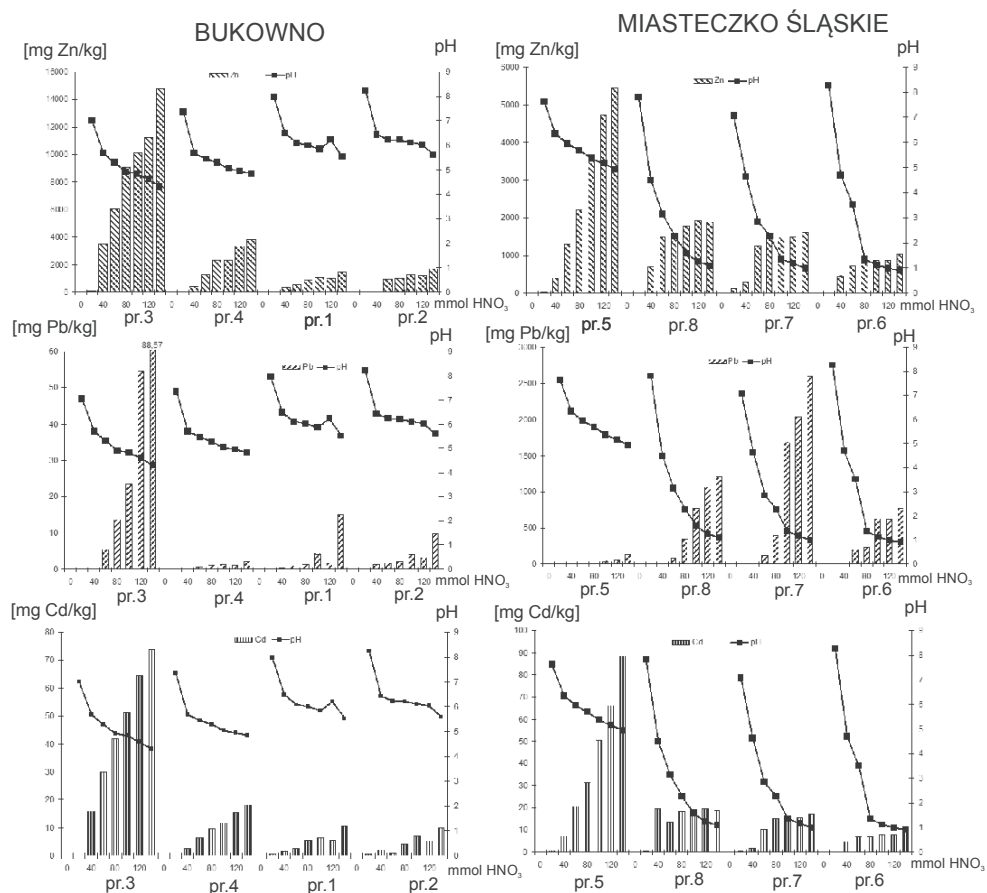
Najgorsze właściwości buforowe wykazały próbki z rejonu Miasteczka Śląskiego. Odnotowano drastyczne spadki pH po dodaniu maksymalnej dawki kwasu, tj. 140 mmoli HNO_3 . W próbce nr 6 pH z wartości 8,26 zmniejszyło się do wartości 0,9, a w próbce nr 7 – z wartości 7,06 do 0,98 (rys. 5). Podobną sytuację odnotowano w przypadku próbki nr 8.

W glebach z rejonu Bukowna nie odnotowano tak dużych spadków pH. Najbardziej zanieczyszczona próbka (nr 3) wykazała się względnie dobrymi właściwościami buforowymi. Po maksymalnym jej zakwaszeniu pH zmniejszyło się z wartości początkowej 7,02 do wartości 4,3 i była to największa obliczona różnica. W pozostałych próbkach Δ pH (obliczana

jako różnica między wartością pH gleby bez dodatku kwasu i wartością pH po maksymalnym zakwaszeniu) wynosiła od 2,44 do 2,53, przy czym największe spadki pH odnotowano po pierwszych, najmniejszych dodatkach kwasu (tj. 20 i 40 mmoli HNO_3).

W glebach pobranych z rejonu Miasteczka Śląskiego Δ pH wyniosła w przypadku próbki nr 5 – 2,69, próbki nr 6 – 7,36; próbki nr 7 – 6,08 oraz próbki nr 8 – 6,7. Świadczy to o złych właściwościach buforowych gleb rejonu Miasteczka i względnie dobrych z rejonu Bukowna.

Niepokojąco duże ilości metali zostały wyekstrahowane wskutek zakwaszania gleb. Po dodaniu największej dawki kwasu w roztworach oznaczono: od 10 do 74 ppm Cd (rejon Bukowna), co stanowi ok. 30% całkowitej zawartości tego metalu. Po maksymalnym zakwaszeniu stwierdzono od 1444 ppm do nawet 1,5% wag. cynku, ołowiu zaś – od 10 do powyżej 88 ppm.



Rys. 5. Zmiany pH oraz mobilności Zn, Pb i Cd wskutek zakwaszania gleb z Bukowna (1–4) i Miasteczka Śl. (5–8)

Fig. 5. Changes of pH and mobility of Zn, Pb and Cd by acid addition to soils samples form Bukowno (no. 1–4) and from Miasteczko Śl. (5–8)

W rejonie Miasteczka Śl. oprócz słabych właściwości buforowych, stwierdzono bardzo duże ilości (od 133 do 2593 ppm) Pb uwolnionego wskutek największego zakwaszenia. W roztworze z maksymalną dawką kwasu stwierdzono od 1022 do 5443 ppm cynku, a kadmu – od 9 do 88 ppm.

Badanie to potwierdziło duże zwiększenie mobilności metali zawartych w glebach, wskutek niewielkich zmian (obniżania) pH.

4. WNIOSKI

Materiał pobrany do badań był w niezwykle dużym stopniu zanieczyszczony Zn, Pb i Cd. Określono stopień degradacji środowiska glebowego s , stosując klasyfikację zaproponowaną przez Trafas i in. [1990], gdzie: $s = [(Zn/200)^2 + (Pb/50)^2 + (Cd/3)^2]^{1/2}$. W rejonie Bukowna wskaźnik ten wynosi od 109 do 433, a w rejonie Miasteczka Śląskiego – 16–284. Wartość $s > 5$ należy uznać za wskaźnik dużego skażenia, dlatego obliczone wartości potwierdzają bardzo duży stopień degradacji środowiska glebowego w najbliższym otoczeniu zakładów metalurgicznych.

Niepokojące jest istnienie upraw na działkach oraz w ogródkach przydomowych w obu miejscach.

Niewielkie zakwaszenie gleb może spowodować duży spadek pH (zwłaszcza w rejonie Miasteczka Śląskiego) i uwalnianie się niebezpiecznych dla roślin i człowieka ilości metali, zwłaszcza toksycznego kadmu i ołowiu. Zostało to również potwierdzone badaniem ilości tych metali biodostępnej dla roślin, przez ekstrakcję roztworem EDTA.

Istnieje ścisły związek między całkowitą zawartością metali w glebach i ich ilością biodostępną a odległością od zakładów metalurgicznych.

Stwierdzone w badaniach mikroskopowych fazy mineralne świadczą o tym, że znaczącym źródłem zanieczyszczenia są pyły przemysłowe opadające bezpośrednio na strukturę glebowo-roślinną.

Ekstrakcja chemiczna wykazała długotrwałe i silne przekształcenie pierwotnych form metali wydobywanych z rud Zn-Pb w rejonie Bukowna. Niewielka ich część jest związana z siecią krystaliczną minerałów, duża natomiast znajduje się na pozycjach wymiennych i jest związana z węglanami, czyli stanowi formy mobilne, porównywalne z biodostępnymi.

Praca jest finansowana z badań statutowych AGH w Krakowie nr 11. 11. 140.447.

PIŚMIENICTWO

- ADRIANO D. C., ZUENG-SANG CH., SHANG-SHYNG Y., ISKANDAR I. K., 1997. Biogeochemistry of trace metals. Science Reviews, Northwood.
- CALMANO W. 1989. Schwermetallen in kontaminierten Feststoffen. Verlag TÜV Rheinland, GmbH, Köln: 237.

- DOBRZAŃSKI B., ZAWADZKI S. (red.) 1995. Gleboznawstwo. PWRiL, Warszawa: 562.
- DWORAK T. Z., CZUBAK J. 1990. Stan zanieczyszczenia środowiska rejonu olkuskiego w świetle interpretacji obrazów satelitarnych. Zeszyty Naukowe AGH Sozologia i Sozotechnika 32, 1368: 21–31.
- GODZIK S. 1991. Zanieczyszczenia powietrza i ich skutki dla roślin. Materiały Konf. Zanieczyszczone środowisko a fizjologia roślin. Warszawa: 25–30.
- GRUSZCZYŃSKI S., TRAFAS M., ŻUŁAWSKI C. 1990. Charakterystyka gleb w rejonie Olkusza. Zeszyty Naukowe AGH Sozologia i Sozotechnika 32, 1368: 110–122.
- JĘDRZEJCZYK B. M., SIKORA W. 1996. Mobilność metali ciężkich z odpadów Zakładów Górniczo-Hutniczych „Bolesław”. Materiały Konf. Dynamika zmian środowiska geograficznego pod wpływem antropopresji. Atmosfera-Hydrosfera-Litosfera-Człowiek, Kraków: 49–50.
- KABATA-PENDIAS A., MUKHERJEE A. B. 2007. Trace elements from soil to human. Springer-Verlag, Heidelberg: 550.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa: 176–177.
- KICIŃSKA-ŚWIDERSKA A. 2004. Wpływ składu mineralnego i geochemicznego na uwalnianie metali z pyłów przemysłowych z ZGH „Bolesław” w Bukownie. Geologia 30(2): 191–205.
- TRAFAS M., GRUSZCZYŃSKI S., GRUSZCZYŃSKA J., ZAWODNY Z. 1990. Zmiany właściwości gleb wywołane wpływami przemysłu w rejonie olkuskim. Zeszyty Naukowe AGH, Sozologia i Sozotechnika 32, 1368: 143–162.
- TURNAU K., WENHRYNOWICZ O. 1997. Mechanizmy obronne roślin i grzybów w siedliskach skażonych ołowiem. W: A. Kabata-Pendias, B. Szteke (red.) Ołów w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne. Wydaw. PAN, Warszawa: 15.
- VERNER J. F., RAMSEY M. H., HELIOS-RYBICKA E., JĘDRZEJCZYK B. 1996. Heavy metal contamination of soils around Pb-Zn smelter in Bukowno, Poland. Applied Geochemistry 11: 11–16.