

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Analiza zanieczyszczeń Zn i Pb w profilu glebowym Sztolni Ponikowskiej

Analysis of Zn i Pb contamination of the soil profile of the Ponikowska Adit

Kamila Kornaś, Karolina Ostrowska, Ilona Sarnecka, Magda Skoczeń

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: W niniejszej pracy została przeprowadzona analiza zawartości zanieczyszczeń Zn i Pb w profilu glebowym na terenie Sztolni Ponikowskiej. Oznaczenie stężenia Zn wykonano wykorzystując metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA), natomiast stężenie Pb oznaczono przy użyciu metody anodowej woltamperometrii strippingowej (DP-ASV). Pobrano 8 próbek pochodzących z odpowiednich warstw gleby. Przed wykonaniem oznaczenia stężeń, próbki zostały odpowiednio przygotowane na drodze mineralizacji przy użyciu kwasu azotowego i roztworu nadtlenku wodoru. Stężenia zanieczyszczeń wyznaczono metodą kalibracyjną (ASA) oraz dodatku wzorca (woltamperometria strippingowa). W przypadku obliczenia stężenia Pb użyto programu komputerowego EAQt. W pracy ocenie poddano zawartość metali ciężkich w glebie, porównując je z normami, które określają ich dopuszczalne granice. Przeprowadzone badania nie wykazały przekroczenia dopuszczalnych stężeń Zn i Pb w profilu glebowym. Najwyższe wartości stężeń obu pierwiastków obserwowane są w próbkach gleby pobranych z głębokości 40 cm.

ABSTRACT: In this study, analysis of the content of Zn and Pb impurities in the soil profile at the Ponikowska Adit was carried out. Determination of Zn concentration was carried out using the atomic absorption spectrometry (ASA) method, while Pb concentration using the anode stripping voltammetry (DP-ASV) method. Each of the 8 samples came from the respective soil layers. Prior to the concentration determination, the samples were properly prepared by mineralization using nitric acid and hydrogen peroxide. Contaminants' concentrations were obtained from the interpretation of constructed calibration curves. In the case of Pb concentration, EAlab computer software was used. The study evaluated the content of heavy metals in soil, comparing them with norms that set their acceptable limits. The researches did not show exceeded concentrations of Zn and Pb in soil layers. The highest concentrations of both, Zn and Pb, were observed in samples taken from 40 cm depth.

Słowa kluczowe: profil glebowy, Sztolnia Ponikowska, ołów, cynk, woltamperometria, absorpcyjna spektrometria atomowa

1. Wstęp

Obszar powiatu olkuskiego i chrzanowskiego to tereny, którym grozi degradacja środowiska. W celu ich ochrony, zostały utworzone parki i rezerваты. W połowie XX wieku, na tych terenach intensywnie rozwijał się przemysł ciężki, który pozostawił po sobie duże lokalne zanieczyszczenie środowiska oraz hałdy odpadów poprodukcyjnych. Istotne przemiany tego obszaru przypadają na okres „wielkich lokacji”, kiedy to powstały granice do dziś istniejących miast i wsi. W tym czasie rozwinęło się kopalnictwo kruszców – głównie rud ołowiu. Największe zmiany nastąpiły w ciągu ostatnich 200 lat. Szybki rozwój gospodarczy, nie szedł w parze z poszanowaniem środowiska naturalnego. Do dnia dzisiejszego skutki tych działań obserwujemy w postaci zanieczyszczenia powietrza, gleby i wód.

Istotną rolę w przewidywaniu zagrożeń, jakie niesie za sobą obecność metali ciężkich w środowisku naturalnym pełni oznaczanie ich zawartości w próbkach środowiskowych. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badania zawartości oraz rozmieszczenia dwóch metali ciężkich, ołowiu i cynku, w profilu glebowym Sztolni Ponikowskiej.

Ołów występuje w środowisku zarówno w formie nieorganicznej jak i organicznej, gdzie forma organiczna jest bardziej szkodliwa. W glebie metal ten pochodzi w głównej mierze z zanieczyszczeń przemysłu hutniczego oraz bliskiej obecności ruchliwych dróg. Wysypiska śmieci z akumulatorami i bateriami również mają wpływ na przenikanie tego metalu do gleb. Obserwowana jest często wtedy podwyższona jego zawartość w powierzchniowych warstwach gleby w stosunku do naturalnej zawartości w glebie. Ołów negatywnie wpływa na zdrowie człowieka uszkadzając przede wszystkim komórki nerwowe, zwiększając zachorowalność na choroby serca, a przede wszystkim jest czynnikiem kancerogennym [1].

Cynk jest występującym w glebie mikroelementem, w niewielkiej ilości niezbędnym do prawidłowego wzrostu organizmów. Niedobór tego pierwiastka w roślinach powoduje zaburzenia wielu procesów biochemicznych, a w konsekwencji wpływa na obniżenie plonów. Natomiast nadmiar tego metalu szkodzi organizmom roślinnym i zwierzęcym. Cynk występujący w nadmiarze w glebie powoduje ograniczenie nitrifikacji i zahamowanie procesów mikrobiologicznych. Zawartość cynku w glebach wynosi zazwyczaj kilkadziesiąt mg/kg. Obserwuje się mniejszą jego ilość w glebach piaszczystych, niż w ciężkich i organicznych.

2. Część teoretyczna

2.1. Olkusz

Olkusz to miasto w województwie małopolskim, w powiecie olkuskim, położone na zachodnich rubieżach Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej, nad rzeką Babą. Olkusz to jeden z ośrodków górnictwa rud cynkowo-ołowiowych w Polsce. Szybkie wyczerpanie płytko położonych zasobów spowodowało, że górnicy w celu dalszej eksploatacji zaczęli używać odwadniarek, służących do osuszania terenów bogatych w złoża. Wysoki koszt takiego sprzętu zmusił władze do budowy sztolni odwadniających, które robią to w sposób grawitacyjny [2].

2.2. Sztolnia Ponikowska

Sztolnia Ponikowska powstała w celu odprowadzania wody z olkuskich kopalń rud ołowiu. Została ona wybudowana w latach 1563 - 1621. Składa się z dwóch części: podziemnego korytarza i kanału na powierzchni. Ta druga część sztolni jest widoczna do dzisiaj. Całkowita długość sztolni wynosiła około 10 km i przeważającą jej część stanowiły podziemne chodniki. Obszar sztolni rozciągał się od wsi Hutki, aż do obecnych terenów miasta Olkusz. Budowa była dużym przedsięwzięciem, które wspierał król Zygmunt August. W budowę zaangażowanych było wielu ludzi, w tym górników, którzy najlepiej orientowali się w miejscowych warunkach. Odwodnienie kopalń przy pomocy sztolni doprowadziło do rozkwitu górnictwa pod koniec XVI i XVII wieku. Zakończenie funkcjonowania sztolni datuje się na początek XVII wieku, kiedy w wyniku wylewów rzeki Baby, sztolnia została zamulona [3].

2.4. Profil glebowy

Gleba jest powierzchniową warstwą skorupy ziemskiej. Składa się z substancji mineralnych, gazów, wody i substancji organicznych. W wyniku procesów glebotwórczych, w których uczestniczą czynniki takie jak woda, organizmy żywe, klimat, ukształtowanie powierzchni, czas i czynnik ludzki tworzą się gleby o różnych profilach. Profilem glebowym nazywamy pionowy przekrój, który odsłania budowę danej gleby. Budowę gleby można scharakteryzować uwzględniając jej rodzaj, miąższość oraz wzajemny układ poziomów genetycznych. Migracje i koncentracje składników organicznych i mineralnych powodowane są procesami glebotwórczymi, które doprowadzają do tworzenia się poziomów gleb. Możemy wyróżnić profile glebowe: wykształcone i niewykształcone. Wykształcone w przeciwieństwie do niewykształconych mają dobrze rozróżnialne poziomy. Profile glebowe również

mogą być całkowite lub niecałkowite, co związane jest z występowaniem materiału mineralnego z tej samej skały macierzystej na głębokości nie mniejszej niż 1.5 m lub utworzenie się skał macierzystych, których miąższość jest mniejsza niż 1.5 m. Profil glebowy oznaczany jest podczas badań terenowych przy użyciu odkrywki glebowej (wykopu), na którego ścianie jest możliwość zaobserwowania morfologii i układu różnych poziomów genetycznych [4].

2.3. Anodowa Woltamperometria Stripingowa

Woltamperometria jest techniką analityczną. Jej podstawą jest pomiar natężenia prądu w zależności od potencjału elektrycznego, w układzie złożonym z elektrody pracującej oraz elektrody odniesienia zanurzonych w badanym roztworze. Roztwór ten zawiera substancję oznaczaną oraz elektrolit podstawowy. Wynikiem pomiaru jest woltamperogram, na którym obserwujemy piki, których wysokość i położenie służą do analizy ilościowej i jakościowej analitu.

Anodowa woltamperometria stripingowa (ASV) jest procesem elektrolizy, podczas której następuje elektrochemiczna redukcja substancji oznaczanej, przy stałej wartości potencjału. Gromadzenie przebiega zgodnie z reakcją poniżej:



Metal w zależności od charakteru oraz materiału elektrody, ulega rozpuszczeniu w rtęci lub tworzy warstwę (film) na powierzchni elektrody. Po procesie zatężania, elektroda jest poddana polaryzacji w kierunku anodowym, a wydzielony metal przechodzi do roztworu:

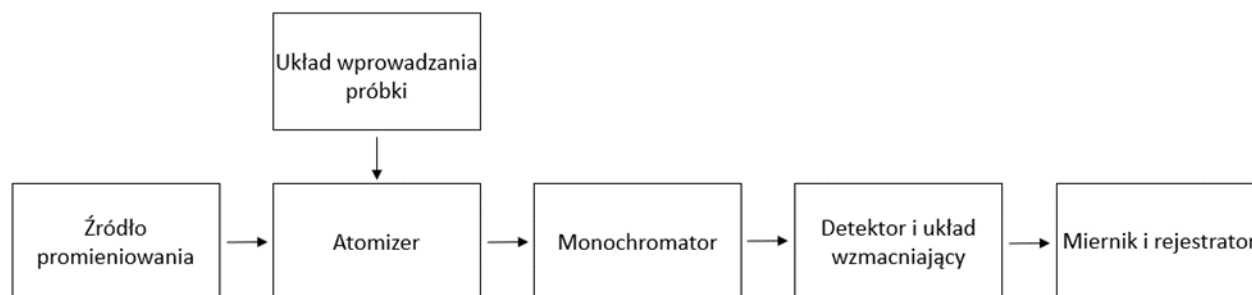


Przy użyciu tej metody możliwe jest oznaczenie metali tworzących amalgamaty w szerokim zakresie stężeń. Cechują ją: niska granica oznaczalności, a także wysoka czułość, co pozwala na wykorzystanie jej w analizie próbek naturalnych i przemysłowych [5].

2.4. Atomowa Spektrometria Absorpcyjna

Atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA) - analityczna technika, której celem jest w głównej mierze oznaczenie śladowych zawartości pierwiastków (metali ciężkich) w próbkach w stanie ciekłym, gazowym lub stałym. Wolne atomy pierwiastka absorbują promieniowanie o specyficznej długości fali, proces ten stanowi zasadę pomiaru metody ASA. Głównym zastosowaniem ASA jest analiza składu, wykorzystywana w ochronie środowiska oraz podczas badań biologicznych, biochemicznych i medycznych. Schemat blokowy spektrometru absorpcji atomowej przedstawiono na **Rysunek 1**.

Procedura pomiaru przebiega w następujący sposób: należy wprowadzić próbkę do aparatu przy pomocy atomizera, kolejno następuje pomiar absorbancji, a następnie obliczenie na jej podstawie stężenia. Metoda ta wymaga wykonania krzywej wzorcowej, przed właściwymi pomiarami oraz wyposażenia się w odpowiedni rodzaj lampy dla każdego z oznaczanych pierwiastków [6, 7].



Rysunek 1. Schemat blokowy spektrometru absorpcji atomowej.

3. Część doświadczalna

3.1. Aparatura

Mineralizacja

- Mineralizator mikrofalowy Multiwave 3000 (Anton Paar, Niemcy)
- Suszarka laboratoryjna SML 32/250 ZALMED

Anodowa woltamperometria strippingowa:

- Analizator elektrochemiczny M161E (mtm anko)
- Statyw elektrodowy typ M164 (mtm anko)
- Elektroda rtęciowa o kontrolowanym wzroście kropli (CGMDE) - elektroda pracująca
- Elektroda chlorosrebrowa z podwójnym płaszczem - elektroda odniesienia
- Drut platynowy - elektroda pomocnicza
- Naczynko ze szkła borokrzemowego o objętości 10 ml
- Element mieszający pokryty teflonem
- Doprowadzenie gazu obojętnego (argonu o klasie czystości 5n)

Atomowa spektroskopia absorpcyjna:

- Spektrometr absorpcji atomowej model 3110 (PerkinElmer, USA)

3.2. Odczynniki

Mineralizacja:

- 30% roztwór nadtlenu wodoru, czystość Suprapur (Merck, Niemcy)
- 65% kwas azotowy (V) Suprapur (Merck, Niemcy)
- Woda redestylowana

Anodowa woltamperometria strippingowa:

- 2M roztwór KNO_3
- Wzorec ołowiu 1000 mg/l, czystość Suprapur
- Woda destylowana

Atomowa spektroskopia absorpcyjna:

- Wzorce cynku o stężeniu 0.25; 0.5 i 0.75 mg/l
- Woda redestylowana

3.3. Pobór próbek

Przy użyciu metalowej łopaty, na terenie Sztolni Ponikowskiej wykopano otwór na głębokość 80 cm (**Rysunek 2**). Próbkę pobrano z głębokości: 15, 30, 40 i 50 cm, umieszczono w plastikowych pojemnikach i odpowiednio opisano.



Rysunek 2. Miejsce poboru próbek z różnych głębokości z widocznymi warstwami profilu glebowego.

3.4. Przygotowanie i przechowywanie próbek

Glebę wysuszone, pozostawiając ją na 48h w suszarce laboratoryjnej, a następnie rozdrobniono w młynku. Sporządzono 8 próbek, po dwie z każdej pobranej głębokości. Masy próbek wraz z uwzględnieniem głębokości z jakiej zostały pobrane przedstawiono w **Tabeli 1**. Glebę przeniesiono do odpowiednich pojemników (wyposażenie mineralizatora), a następnie do każdego z nich dodano 2 ml 30% roztworu H_2O_2 oraz 6 ml stężonego HNO_3 . Próbkę umieszczono w mineralizatorze na okres 110 min. Po wyjęciu z mineralizatora, próbki przesączono. Otrzymane roztwory umieszczono w kolbach o pojemności 25 ml i przechowywano w lodówce.

Tabela 1. Masy próbek gleby pobranych do mineralizacji.

Numer próbki	Głębokość pobrania [cm]	Masa naważki [g]
1	15	0.4961
2	15	0.6723
3	30	0.5049
4	30	0.5023
5	40	0.4959
6	40	0.4906
7	50	0.4839
8	50	0.4983

3.5. Procedura pomiarowa

3.5.1. Oznaczenie ołowiu

Do oznaczenia stężenia Pb wykorzystano anodową woltamperometrię strippingową.

Przygotowanie aparatury pomiarowej

Złożono zestaw aparatury do wykonania pomiarów. W pokrywie naczynia pomiarowego umieszczono trzy elektrody: pracującą, odniesienia i pomocniczą. Doprowadzono gaz obojętny oraz umieszczono element mieszający w naczyniu pomiarowym. Za pomocą programu ustawiono parametry instrumentalne, które przedstawiono w **Tabeli 2**. Zastosowano technikę impulsową różnicową, pomiar pojedynczy, próbkowanie podwójne.

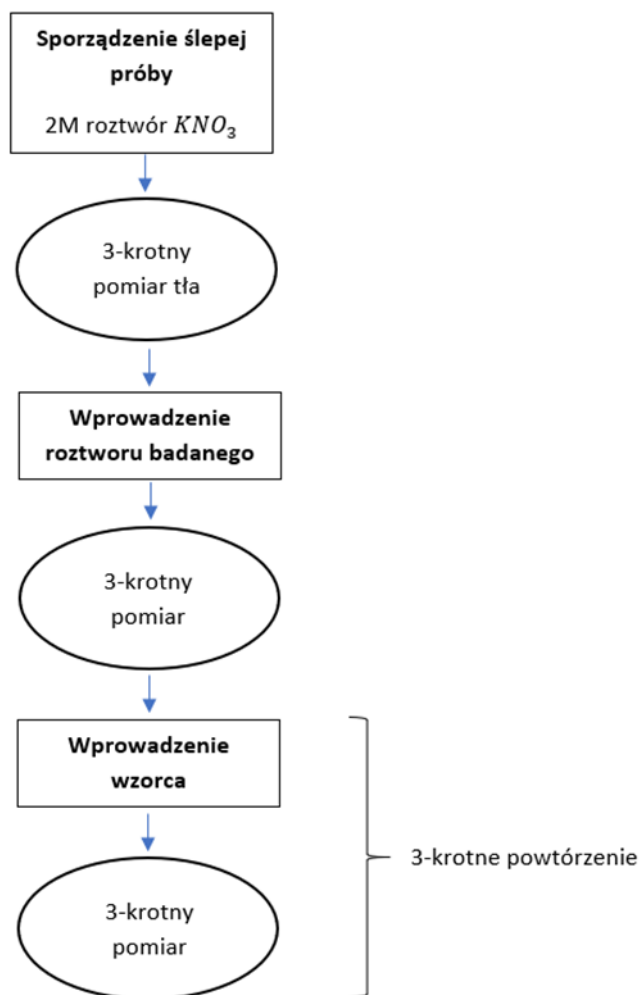
Tabela 2. Zestawienie parametrów instrumentalnych

Parametr	Wartość
Zakres prądowy	100 nA
Potencjał początkowy	- 800 mV
Potencjał końcowy	- 200 mV
Potencjał schodka	2 mV
Amplituda impulsu	40 mV
Czas próbkowania	10 ms
Czas wyczekiwania	10 ms
Potencjał zatężania	- 800 mV
Czas zatężania	15 s

Przebieg oznaczenia

Oznaczenie wykonano metodą dodatku wzorca, przy pomocy metody DP-ASV. Sporządzono roztwory wzorcowe ołowiu o stężeniach 100 mg/l, 10 mg/l, 1 mg/l poprzez rozcieńczenie wzorca ołowiu 1000 mg/l wodą destylowaną. W celu usunięcia zanieczyszczeń, które mogłyby spowodować błędy pomiarowe, naczynie pomiarowe kilkakrotnie przemyto wodą destylowaną. Przygotowano

roztwór tła będący 5 ml 0.05M roztworem KNO_3 , poprzez rozcieńczenie 125 ml 2M KNO_3 w 4.880 ml wody destylowanej. Roztworem napełniano naczynko woltamperometryczne. Układ odtleniano przez 3 minuty i prowadzono pomiar (ślepa próba). Następnie do naczynka woltamperometrycznego wprowadzano kolejno badaną próbkę i roztwór wzorcowy. Dla każdego pomiaru zarejestrowano krzywe woltamperometryczne. Czynności powtarzano dla każdej z badanych próbek. Schemat wykonywania pomiarów przedstawia **Rysunek 3**.



Rysunek 3. Schemat kolejno wykonanych czynności przy oznaczaniu Pb metodą dodatku wzorca.

3.5.2. Oznaczenie cynku

Do oznaczenia stężenia Zn wykorzystano atomową spektrometrię absorpcyjną (ASA).

Przygotowanie aparatury pomiarowej

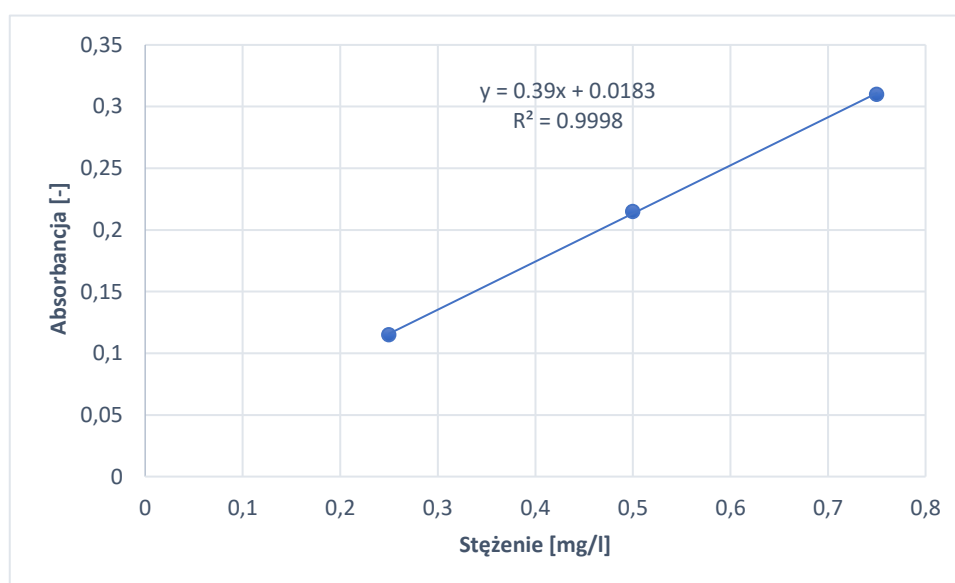
Do oznaczenia cynku w próbce wykorzystano technikę płomieniową (acetylen-powietrze). Parametry pomiaru przedstawia **Tabela 3**.

Tabela 3. Zestawienie parametrów pomiaru stężenia Zn metodą ASA.

Parametr	Wartość
Długość fali	213.9 nm
Szczelina monochromatora	0.70 nm
Prąd zasilania lampy HCL	15 mA

Przebieg oznaczenia

Wyznaczono krzywą kalibracyjną (**Rysunek 4**), przedstawiającą zależność absorbancji w funkcji stężenia cynku zawartego w roztworach wzorcowych. Użyto 3 roztworów wzorcowych o stężeniach 0.25, 0.5 oraz 0.75 mg/l. Badane roztwory rozcieńczono, by ich stężenia mieściły się w zakresie liniowości metody. Następnie oznaczono zawartości cynku w badanych próbkach.

**Rysunek 4.** Krzywa kalibracyjna dla pomiaru stężenia Zn.**4. Wyniki i dyskusja**

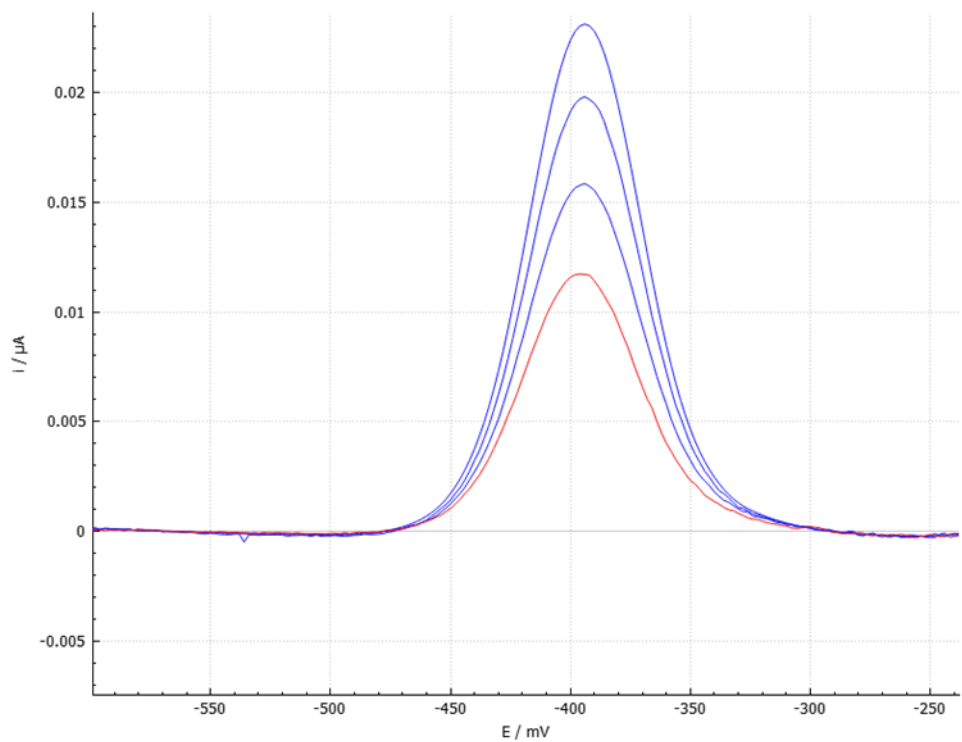
Gleba poddana analizie zaliczana jest do III grupy zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska [8]. Otrzymane zawartości metali ciężkich porównano do dopuszczalnych ich ilości zawartych w rozporządzeniu, określonych dla głębokości 0-0.25 m pod poziomem terenu (ppt) oraz przekraczającej 0.25 m ppt, podanych w mg/kg suchej masy gleby (**Tabela 4**).

Tabela 4. Dopuszczalne stężenie cynku i ołowiu w glebie z uwzględnieniem głębokości.

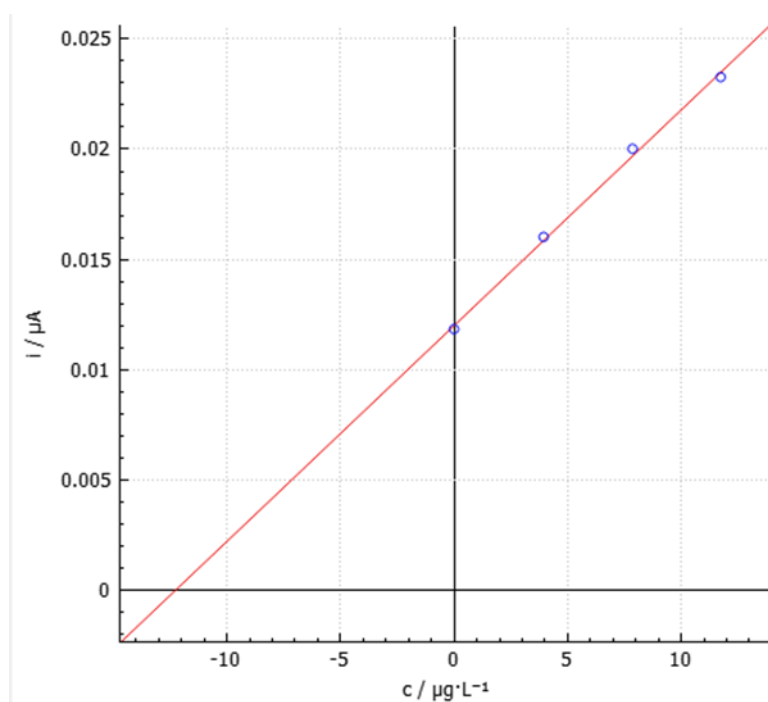
Głębokość	Stężenie ołowiu [mg/kg]	Stężenie cynku [mg/kg]
0 - 0.25 m ppt	500	1000
> 0.25 m ppt	100	300

4.1. Oznaczanie ołowiu w próbkach metodą anodowej woltamperometrii strippingowej.

Dla każdej badanej próbki otrzymano krzywe woltamperometryczne, które poddano obróbce w programie EAQt. Przykładowe woltamperogramy przedstawiono na **Rysunku 5**. Sposób wyznaczenia stężenia metodą dodatku wzorca widoczny jest na **Rysunku 6**.



Rysunek 5. Woltamperogram uzyskany przy oznaczaniu ołowiu w próbce numer 6 pobranej z głębokości 40 cm. Czerwona krzywa przedstawia sygnał pochodzący od próbki, kolejne nad nią z 20 μl , 40 μl , 60 μl dodatkiem wzorca.



Rysunek 6. Krzywa dodatku wzorca dla pomiaru stężenia Pb w próbce numer 6 pobranej z głębokości 40 cm.

Woltamperogramy posłużyły do wygenerowania wykresów zależności uzyskanego sygnału od stężenia, z których odczytano wartości stężeń ołowiu w poszczególnych próbkach. Stężenia przeliczono, biorąc pod uwagę ich rozcieńczenia. Następnie stężenia ołowiu wyrażono w mg/kg suchej masy gleby pobranej do badań, wykorzystując do obliczeń dane z **Tabeli 1**. Wyniki przedstawiono w **Tabeli 5**.

Tabela 5. Wyniki oznaczenia ołowiu w poszczególnych próbkach.

Numer próbki	Stężenie ołowiu [mg/l]	Stężenie ołowiu w suchej masie gleby [mg/kg]
1	5 ± 5	244 ± 200
2	1.9 ± 0.8	73 ± 30
3	0.29 ± 0.07	14 ± 3
4	0.36 ± 0.04	18 ± 2
5	1.28 ± 0.06	65 ± 3
6	1.2 ± 0.2	64 ± 9
7	0.32 ± 0.03	16 ± 1
8	0.44 ± 0.04	22 ± 2

Wyniki oznaczenia ołowiu wskazują na najwyższą jego zawartość w próbkach 1 i 2, pochodzących z głębokości 15 cm. Jednakże ze względu na wysokie odchylenie standardowe wyniki te należy odrzucić. Najwyższe wiarygodne stężenia ołowiu wykryto w próbkach 5 i 6, pochodzących z głębokości 40 cm. Nie zauważono wyraźnej tendencji spadkowej ani wzrostowej stężenia ołowiu w profilu glebowym. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. otrzymane wartości stężeń ołowiu nie przekraczają dopuszczalnych zawartości w glebie.

4.2. Oznaczanie cynku w próbkach metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

Wyniki pomiarów oraz obliczone stężenia Zn w próbkach przedstawia **Tabela 6**. Analogicznie jak w przypadku obliczania stężenia ołowiu, wyniki przeliczono na kilogram suchej masy próbki gleby.

Tabela 6. Wyniki oznaczenia cynku w poszczególnych próbkach.

Numer próbki	Wynik pomiaru [mg/l]	Stężenie cynku [mg/l]	Stężenie cynku w suchej masie gleby [mg/kg]
Ślepa próba	0.034 ± 0.001	-	-
1	0.240 ± 0.002	0.206 ± 0.002	10.3 ± 0.1
2	0.537 ± 0.002	0.504 ± 0.002	18.73 ± 0.08
3	0.190 ± 0.002	0.154 ± 0.002	7.6 ± 0.1
4	0.172 ± 0.001	0.139 ± 0.001	6.89 ± 0.01
5	0.523 ± 0.003	0.490 ± 0.003	29.2 ± 0.3
6	0.126 ± 0.002	0.092 ± 0.002	47 ± 1
7	0.181 ± 0.001	0.147 ± 0.001	7.60 ± 0.02
8	0.140 ± 0.001	0.105 ± 0.001	5.28 ± 0.03

Wyniki stężeń cynku wskazują, że największa zawartość cynku znajduje się w próbkach 5 i 6, pochodzących z głębokości 40 cm. Podwyższony wynik stężenia otrzymano również w próbce pobieranej z głębokości 15 cm. Może to być związane z faktem, że ściółka stanowi obszar nasypowy, gdzie czynniki zewnętrzne powodują ciągłą zmianę składu. Wyznaczone wartości stężeń cynku w pozostałych próbkach nie różnią się zbyt od siebie. Nie zauważono wyraźnej tendencji spadkowej, ani wzrostowej stężenia cynku. Otrzymane wyniki mogą być spowodowane zbyt płytkim wykopem w danym miejscu. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. otrzymane wartości stężeń cynku nie przekraczają dopuszczalnych zawartości w glebie.

5. Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdzają obecność cynku i ołowiu w glebie na terenie Sztolni Ponikowskiej. Po wykopaniu dołu na głębokość 80 cm ukazały się warstwy profilu glebowego, charakteryzujące się różnym zabarwieniem, co świadczy o ich odmiennych właściwościach takich jak skład chemiczny czy mineralny. Ze względu na brak możliwości poboru próbek z dużych głębokości, przebadano glebę z głębokości do 50 cm. Wyznaczone stężenia pierwiastków Pb i Zn pochodzące z próbek gleby z określonych warstw profilu glebowego zawarte odpowiednio w **Tabeli 5** i **6** mieszczą się w przedziale dopuszczalnych zawartości stężeń tych metali określonych Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. Największa wartość stężenia ołowiu wykryta została w najpłycej położonej warstwie, czego przyczyną mogą być czynniki zewnętrzne. Podwyższone stężenie zarejestrowano też w glebie położonej na głębokości 40 cm. Próbką pobrana z tej głębokości wykazuje również największe stężenie cynku, co świadczy o zwiększonej akumulacji metali ciężkich w tym miejscu. Stężenie ołowiu w profilu glebowym Sztolni Ponikowskiej jest większe niż stężenie cynku, co może mieć związek z faktem, że Sztolnia służyła do odprowadzania wody z kopalń rud ołowiu.

Literatura

- [1] <http://www.olkusz.katowice.lasy.gov.pl/> (strona odwiedzona 10.11.2019)
- [2] <http://www.umig.olkusz.pl/index.php?lang=pl> (strona odwiedzona 10.11.2019)
- [3] <https://malopolska.szlaki.pttk.pl/2408-pttk-malopolska-sztolnia-ponikowska> (strona odwiedzona 10.11.2019)
- [4] Redakcja Naukowa A. Mocek, *Gleboznawstwo*, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, WARSZAWA 2015
- [5] R. Piech, W. W. Kubiak *Woltamperometria stripingowa*, AGH Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Chemii Analitycznej, Kraków
- [6] E. Bulska, A. Krata *Instrumentalne metody spektralne stosowane w analizie próbek środowiskowych*, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Warszawa
- [7] W.W. Kubiak, J. Gołaś *Instrumentalne Metody Analizy*, Skrypt uczelniany Kraków 2005
- [8] Dziennik ustaw Rzeczypospolitej Polskiej, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi