



Otrzymano: 16 października 2016  
Zaakceptowano: 15 grudnia 2016  
Udostępniono online: 19 grudnia 2016

## Wpływ procedury przeprowadzania próbki do roztworu na ilościowe oznaczenia talu w minerałach rud cynkowo-ołowiowych z rejonu śląsko-krakowskiego

### Impact of the digestion procedure to quantitative determination of thallium in minerals of the zinc and lead ores from Silesian-Cracow Area

Iwona JONCZY,<sup>1,\*</sup> Beata CHWEDOROWICZ,<sup>1</sup> Bartosz KOWALSKI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instytut Geologii Stosowanej, Wydział Górnictwa i Geologii, Politechnika Śląska, 44-100 Gliwice, Akademicka 2, Polska;

<sup>2</sup> Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, 44-100 Gliwice, M. Strzody 7, Polska

**Streszczenie:** Tal jest pierwiastkiem znajdującym duże zastosowanie gospodarcze, w związku z tym stale poszukuje się nowych źródeł jego pozyskiwania. Na obszarze śląsko-krakowskim tal w postaci domieszek izostrukтурalnych występuje w minerałach siarczkowych rud Zn-Pb. Wykonano eksperyment polegający na zastosowaniu różnych metod przeprowadzania próbek minerałów rudnych (sfalerytu, galeny i markasytu) do roztworu w celu odpowiedzi na pytanie, w jakim stopniu sposób ich roztwarzania wpływa na oznaczalność talu. Badania wykazały, że największa koncentracja talu występuje w markasycie i również w przypadku tego minerału odnotowano największe różnice oznaczalności talu pomiędzy zastosowanymi procedurami roztwarzania próbki. Najkorzystniejsze efekty uzyskano przy zastosowaniu mieszaniny: kwas azotowy, kwas solny i nadtlenek wodoru; najgorsze przy użyciu wody królewskiej.

**Słowa kluczowe:** tal, rudy Zn-Pb, procedura roztwarzania

**Abstract:** Thallium is an element of a high possibility of commercial use, scientists are constantly looking for new sources of its acquisition. Thallium accompanied by sulphide minerals Zn-Pb ores in the form of iso-structural admixtures in the area of Silesia - Cracow. We performed an experiment involving the use of different digestion methods for the ore minerals sample (sphalerite, galena, and marcasite) to see what extent the manner of their digestion affects the determination of thallium. Experience have shown that the largest concentration of thallium occurs in marcasite and in the case of this mineral also recorded the biggest differences between the determination of thallium applied sample digestion procedures. The most preferred results were obtained using the solvent of nitric acid, hydrochloric acid, and hydrogen peroxide, while the worst with aqua regia.

**Keywords:** thallium, Zn-Pb ores, digestion procedure

#### 1. Wstęp

Złoża rud cynkowo-ołowiowych rejonu śląsko-krakowskiego rozprzestrzeniają się od Bytomia i Tarnowskich Gór na zachodzie, Olkusz i Krzeszowice na wschodzie po Chrzanów na południu. Z punktu widzenia geologii złóż Zn-Pb najważniejsze znaczenie mają utwory triasowe dolnego wapienia muszlowego wykształcone na tym terenie, jako dolomity kruszczone. Minerale kruszczowe w złożach Zn-Pb reprezentowane są przez siarczki: cynku (sfaleryt ZnS, rzadziej w urcyt, brunki), ołowiu (galena PbS) i żelaza (piryt, markasyt FeS<sub>2</sub>). Zawartość głównych metali w rudzie siarczkowej wynosi średnio 3% Zn i 0.8% Pb [1]. Wg danych z 2015 roku, Paulo i Wnuk [2] podają, że w złożu Kopalni Pomorzany w wybranych przodkach łączna zawartość Zn+Pb w wynosi 2–10%. W skrajnych przypadkach stwierdzono 40% Zn lub 30% Pb. Złoża re-

prezentują typ MVT – Mississippi Valley charakteryzujący się prostym składem mineralnym [3–5].

Cechą charakterystyczną minerałów rudnych jest bogaty zestaw domieszek metali oraz metaloidów. Niektóre z nich tworzą podstawienia w strukturze wewnętrznej siarczków, np. Cd występuje w sieci krystalicznej ZnS, ale jednocześnie może tworzyć własny minerał CdS izostrukтурalny ze sfaleritem.

Sfaleryt może zawierać: Cd, Pb, As, Tl, Ge, Ag, Mn, Cu (sporadycznie Ga, Sb, Ni, Mo, Sn, Bi, In, Hg); galena: Ag, As, Sb, Cu, Zn, Te, Ni, Mn oraz Mo, Sn, Bi, Cd, Gd; natomiast pirit i markasyt: As, Te, Ni, Mo, Cu, Mn oraz Co, Ag, Zn, Cr, Cd. Wg Hubickiej-Ptasińskiej i in. (1985) [4] sfaleryt ze złoża Pomorzany zawiera domieszki: Cd (210–2 150 ppm), Ge (15–260 ppm), Mn (5–80 ppm), Tl (10–80 ppm), Sb (< 10–120 ppm), As (< 100–1 350 ppm), Ag (5–35 ppm), Fe (180–34 000 ppm), Pb (20–10 000 ppm), natomiast galena: Ag (5–20 ppm), As (< 100–2 800 ppm), Tl (5–80 ppm), Sb (10–180 ppm), Fe (20–2 100 ppm) oraz Zn (120–78 000 ppm).

Spośród wszystkich wymienionych pierwiastków stanowiących domieszki, wartość przemysłową mają przede

\* Autor korespondencyjny.  
Adres e-mail: [iwona.jonczy@polsl.pl](mailto:iwona.jonczy@polsl.pl) (I. Jonczy).

wszystkim: Cd pozyskiwany ze sfalerytu, Ag otrzymywane z galeny i sfalerytu, oraz Tl pochodzący z siarczków cynku [1,6,7].

Tal jest pierwiastkiem, który ma duże znaczenie gospodarcze i chociaż nie jest zaliczany do grupy tzw. surowców krytycznych, których pozyskiwanie stanowi obecnie jeden z priorytetowych aspektów gospodarki surowcami nieenergetycznymi w krajach Unii Europejskiej, ciągle poszukuje się źródeł jego pozyskiwania [8,9]. W związku z tym, że pierwiastek ten rzadko tworzy własne minerały i zazwyczaj występuje w postaci domieszek izostrukuralnych, np. w siarczkach metali, podczas jego pozyskiwania istotne jest precyzyjne oznaczenie jego koncentracji. W tym zakresie stale prowadzone są badania, zarówno w Polsce, jak i świecie [10–12].

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad zawartością talu w minerałach rud Zn-Pb. Przyjęto hipotezę, że sposób przygotowania próbki analitycznej związanej z przeprowadzeniem jej do roztworu ma kluczowe znaczenie dla precyzyjnego określenia zawartości talu w poszczególnych minerałach rud Zn-Pb.

## 2. Charakterystyka geochemiczna talu

Tal (Tl) wykazuje podobne właściwości jak potas i rubid, z którymi ma zbliżony promień jonowy. Gromadzi się przede wszystkim w górnej części kontynentalnej skorupy ziemskiej, gdzie jego zawartość osiąga 0.6 ppm [13].

W skałach magmowych zawartość talu w zrasta w granodiorytach i granitach, w których jest pierwiastkiem rozproszonym, zwłaszcza w biotycie, będącym jednym z głównych minerałów tych skał.

Pod względem geochemicznym tal, oprócz właściwości oksyfilnych, wykazuje również właściwości sulfofilne i stanowi domieszkę w różnych siarczkach; podaje się, że galena PbS związana ze złożami epitermalnymi może zawierać do  $1-3 \cdot 10^{-10}$  % talu. Domieszki talu są również znane w innych siarczkach: piryocie FeS<sub>2</sub>, markasyocie FeS<sub>2</sub>, chalkopiryocie CuFeS<sub>2</sub>, sfalerycie ZnS, w urycie ZnS, antymonicie Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, realgarze As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> i aurypigmentcie As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Dotyczy to zwłaszcza siarczków powstałych w niskich temperaturach środowisk hydrotermalnych, w których tal wykazuje skłonność do wchodzenia w struktury wewnętrzne siarczków i cechuje go asocjacja geochemiczna z Pb, Zn, Fe, Sb, As i Ag. Ze śląsko-krakowskich złóż cynku i ołowiu znane są asocjacje talu z arsenem – siarczki bogatsze w tal zawierają także więcej arsenu [13, 14].

W niskotemperaturowych paragenezach kruszcowych mogą powstać minerały talu: lorandyt TlAsS<sub>2</sub>, vrbait Tl<sub>4</sub>Hg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>As<sub>8</sub>S<sub>20</sub>, hutchinsonit (Pb,Tl)<sub>2</sub>As<sub>5</sub>S<sub>9</sub> oraz crookesyt (Cu,Tl,Ag)<sub>2</sub>Se. Są one jednak bardzo rzadkie i nie mają praktycznego znaczenia [14]. W środowisku hipergenicznym tal jest silnie sorbowany przez minerały ilaste, wodorotlenki Fe i Mn oraz substancję organiczną [13]. Związki talu mogą się również koncentrować w glebie zwłaszcza z okolic występowania rud Zn-Pb [15]; przykładów o glebie z rejonu olkuskiego zawartość talu może dochodzić do 50 mg/kg [16].

Tal jest pierwiastkiem silnie toksycznym, zarówno na I i III stopniu utlenienia; uważa się, że jego oddziaływanie na organizmy może być bardziej niebezpieczne niż rtęci, kadmu czy ołowiu. Związki talu mogą powodować uszkodzenia tkanki nerwowej, gruczołów skórnych, korzeni włosów, nerek i wątroby [17–20].

Pomimo swoich toksycznych właściwości jest to ceniony pierwiastek w przemyśle znajdujący zastosowanie, jako składnik stopów odpornych na korozję, do produkcji szkła optycznych, elementów półprzewodnikowych, fotoogniw, termometrów do pomiaru niskich temperatur oraz w syntezach organicznych, np. przy produkcji środków grzyźniobójczych [21–24].

## 3. Zakres i metodyka badań

Badania przeprowadzono dla 3 reprezentatywnych próbek minerałów rudnych: sfalerytu ZnS, galeny PbS oraz markasytu FeS<sub>2</sub> pobranych z obecnie eksploatowanej, przez Kopalnię Pomorzany w Olkuszu, partii złoża Klucze I, z I oddziału.

Do opróbowania wytypowano odsłoniętą partię złoża w jednym z chodników, próbki pobrano punktowo ze ściany w kilkunastu miejscach w odstępach nieregularnych; założono, że mają one reprezentować różne typy rudy. Masa każdej, z pobranych próbek, wносиła około 2 kg.

Próbki poddano kruszeniu, a następnie, przy użyciu lupy binokularnej, z pobranych próbek wyseparowano minerały siarczkowe. Do badań laboratoryjnych przygotowano odpowiednio dla galeny, sfalerytu i markasytu próbkę, na którą składało się kilkanaście ziaren danego minerału. Badania przeprowadzono na Politechnice Śląskiej, w Laboratorium Chemicznym Instytutu Geologii Stosowanej na Wydziale Górniczym i Geologii oraz Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii na Wydziale Chemicznym, przy współpracy z Parkiem Przemysłowo-Technologicznym Revita Park w Katowicach.

Proces przeprowadzania próbek (sfalerytu, galeny i markasytu) do roztworu wykonano w układzie zamkniętym przy użyciu ciśnieniowego mineralizatora Uniclever ze wspomaganie promieniowania mikrofalowego w czterech wariantach, przy wykorzystaniu:

- wody królewskiej (HCl:HNO<sub>3</sub>; 3:1; v/v);
- odwrotnej wody królewskiej (HCl:HNO<sub>3</sub>; 1:3; v/v);
- mieszaniny kwasów: solnego, azotowego i siarkowego (HCl:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 1.5:1.5:1; v/v/v);
- mieszaniny kwasów solnego i azotowego oraz nadtlenu wodoru (HCl:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 1.5:1.5:1; v/v/v).

Oznaczenia zawartości talu w roztworach wykonano techniką optycznej spektrometrii emisji z plazmą sprzężoną indukcyjnie, przy wykorzystaniu spektrometru ICP-OES OPTIMA 8000. Badania przeprowadzono w trzykrotnym powtórzeniu, a następnie obliczono średnią zawartość talu w każdej próbce. Do stosowanej metody obliczono parametry walidacyjne, takie jak LOD i LOQ.

## 4. Część eksperymentalna

Wyniki oznaczeń talu w sfalerycie, galenie i markasyocie zależnie od wybranej procedury przeprowadzania próbki do roztworu przedstawiono w Tabeli 1 oraz na Rysunku 1.

Wyznaczone granice wykrywalności oraz oznaczalności [25–27] dla analizowanych wyników wynoszą odpowiednio: LOD = 2.5 ppm; LOQ = 7.5 ppm.

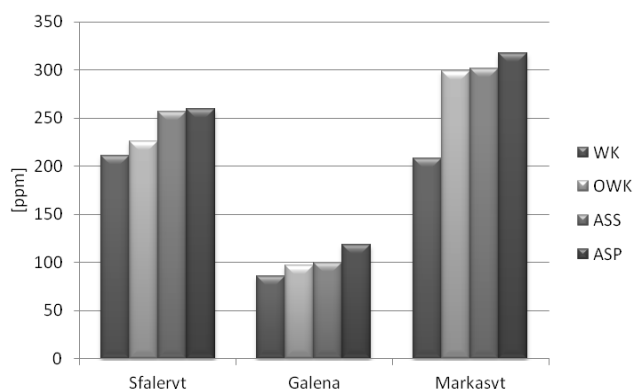
Rozpatrując koncentrację talu niezależnie od stosowanej procedury rozwarzania próbki, a jedynie porównując jego zawartość w danym mineralu rudnym wykazano, że najbogatszy w tal jest markasyt, nieco niższą zawartością charaktery-

**Tabela 1.** Koncentracja talu w minerałach rudnych zależnie od rodzaju w wybranej metody przeprowadzenia próbki do roztworu. *Objaśnienia: WK – woda królewska; OWK – odwrócona woda królewska; ASS – kwasy: solny, azotowy, siarkowy; ASP – kwasy: solny, azotowy i nadtlenek wodoru.*

| Procedura                 | Zawartość talu w kolejnych powtórzeniach<br>ppm |        |        | Średnia zawartość talu<br>ppm |
|---------------------------|---|--------|--------|-------------------------------|
|                           | 1   | 2      | 3      |                               |
| Sfaleryt ZnS              |   |        |        |                               |
| WK                        | 206.6   | 209.62 | 217.7  | 211.31                        |
| OWK                       | 227.34  | 221.58 | 228.32 | 225.75                        |
| ASS                       | 252.1   | 245.86 | 272.51 | 256.82                        |
| ASP                       | 255.07  | 278.56 | 244.41 | 259.35                        |
| Galena PbS                |   |        |        |                               |
| WK                        | 80.93   | 84.06  | 93.16  | 86.05                         |
| OWK                       | 88.11   | 90.15  | 111.27 | 96.51                         |
| ASS                       | 99.39   | 104.6  | 96.3   | 100.1                         |
| ASP                       | 109.68  | 131.36 | 113.25 | 118.1                         |
| Markasyt FeS <sub>2</sub> |   |        |        |                               |
| WK                        | 171.21  | 223.67 | 229.19 | 208.02                        |
| OWK                       | 335.95  | 333.4  | 227.34 | 298.9                         |
| ASS                       | 286.07  | 282.58 | 336.98 | 301.88                        |
| ASP                       | 317.64  | 308.11 | 326    | 317.25                        |

zuje się sfaleryt, natomiast najniższą ilość talu stwierdzono w galenie (Rys. 1). Potwierdza to opisywaną w literaturze tendencję talu, który wykazuje silny związek geochemiczny z siarczkami żelaza [28]. W przypadku tego zestawienia, sposób przeprowadzenia próbki do roztworu nie miał znaczenia z uwagi na dość wyraźnie zaznaczające się różnice w koncentracji talu w poszczególnych minerałach rudnych. We wszystkich powtórzeniach, jak również w przypadku wartości średniej, przy zastosowaniu metod rozwarzania OWK, ASS i ASP, zawartość talu była najwyższa w markasycie. Wyjątek stanowiło pojedyncze oznaczenie w wodzie królewskiej, gdzie ilość talu była wyższa w sfalerycie.

Rozpatrując natomiast pojedyncze minerały oraz rodzaj zastosowanej procedury rozwarzania próbek można zauważyć znaczące różnice w oznaczeniach talu. Należy zazna-



**Rysunek 1.** Średnia zawartość talu zależnie od rodzaju minerału rudnego i procedury przeprowadzenia próbki do roztworu. *Objaśnienia: WK – woda królewska; OWK – odwrócona woda królewska; ASS – kwasy: solny, azotowy, siarkowy; ASP – kwasy: solny, azotowy i nadtlenek wodoru.*

czyć, że tę samą tendencję, co do oznaczalności talu w zależności od wyboru procedury przygotowania próbki, stwierdzono we wszystkich trzech rozpatrywanych minerałach.

Oznaczona zawartość talu w przygotowanych roztworach wzrastała zależnie od przyjętej procedury rozwarzania od wody królewskiej, przez odwróconą wodę królewską do mieszaniny kwasów i wreszcie mieszaniny kwasów i nadtlenu wodoru.

Najniższą oznaczalność talu stwierdzono w próbkach, gdy były one rozwarzane w wodzie królewskiej, najwyższą natomiast w mieszaninie kwas solny, kwas azotowy i nadtlenek wodoru. Średnie różnice zawartości talu pomiędzy tymi dwoma procedurami wyniosły dla: sfalerytu 48.04 ppm, galeny 32.05 ppm oraz markasytu 109.23 ppm. Jak widać, największe rozbieżności oznaczeń stwierdzono w przypadku markasytu.

Kolejne procedury rozwarzania w odwróconej wodzie królewskiej i w mieszaninie kwasów: solnego, azotowego i siarkowego, w przypadku galeny i markasytu wykazały zbliżoną zawartość talu, różnice pomiędzy tymi metodami można było zaobserwować dla sfalerytu.

Odrębnym zagadnieniem jest powtarzalność uzyskanych wyników w obrębie danej procedury. Analizując oznaczone zawartości talu w 3 powtórzeniach w danej procedurze stwierdzono, że dla sfalerytu najlepszą powtarzalnością charakteryzują się wyniki w przypadku zastosowania procedury przy użyciu odwróconej wody królewskiej (różnica maksymalnie wynosi 6 ppm), najgorszą natomiast wyniki przy zastosowaniu procedury z mieszaniną kwasów i nadtlenu wodoru. Dla galeny najkorzystniej pod tym względem wypadła procedura z mieszaniną kwasów: solnego, azotowego i siarkowego (różnice maksymalnie do 8 ppm), dość słabą powtarzalność wyników stwierdzono w przypadku procedury z zastosowaniem wody królewskiej i mieszaniny kwasów z nadtlenu wodoru.

Wydaje się, że najlepszy wynik uzyskano dla markasytu. W tym przypadku zarówno oznaczona zawartość talu, jak również powtarzalność wyników są najkorzystniejsze dla procedury z zastosowaniem mieszaniny kwasów: solnego i azotowego oraz nadtlenu wodoru. Najgorszą natomiast powtarzalność stwierdzono w przypadku zastosowania procedury z odwróconą w ody królewską.

## 5. Dyskusja wyników badań

Dobór odpowiedniej procedury rozwarzania próbki ma kluczowe znaczenie przed przystąpieniem do dalszych analiz chemicznych. Szczególną uwagę należy zwrócić na rodzaj próbki, która ma być przeprowadzona do roztworu. W zależności od tego, czy jest to materiał nieorganiczny, czy organiczny, faza krzemianowa, stop metaliczny itp., ważne jest dobranie odpowiedniej procedury rozkładu na mokro. Również ważny jest wybór metody analitycznej. W przypadku talu ciągle trwają prace nad opracowaniem wiarygodnej metodyki jego oznaczeń, szczególnie w próbkach o złożonej matrycy. W analizie tego pierwiastka zazwyczaj stosuje się atomową spektrometrię absorpcyjną, spektrofotometrię, ICP-MS, a także różnicową woltamperometrię strippingową [19,29].

W przypadku analizowanych próbek wykorzystano technikę optycznej spektrometrii emisji z plazmą sprzężoną indukcyjnie, ponadto stwierdzono, że przy oznaczaniu koncentracji talu w minerałach rudnych (sfalerycie, galenie i markasycie) najlepszy efekt uzyskuje się przez zastosowanie do rozwarzania próbki mieszaniny kwasu solnego i azotowego oraz nadtlenu wodoru. Kwas azotowy jest uniwersalnym odczynnikiem procesu rozkładu i najczęściej stosowanym, podstawowym utleniaczem, a w połączeniu z nadtlakiem wodoru i kwasem solnym zwiększa się siła utleniająca odczynnika rozwarzającego, co poprawia efektywność rozkładu [30]. Ze względu na dużą moc utleniającą nadtlenu wodoru, powinno się dodawać go w niewielkich ilościach, co z kolei gwarantuje ograniczenie objętości roztworu po procesie rozkładu i możliwość prowadzenia oznaczeń na niższych poziomach stężeń [31].

Najmniej efektywne było zastosowanie rozkładu przy użyciu w ody królewskiej. Matusiewicz [31], w przypadku rozwarzania minerałach rudnych, proponuje sporządzić mieszaninę w ody królewskiej z kwasem fluorowodorowym – HF. Jednak stosowanie tego kwasu wymaga zachowania szczególnej ostrożności i użycia wyłącznie naczyń teflonowych lub platynowych. Przy stosowaniu do rozwarzania kwasu HF niezbędnym jest jego usunięcie z roztworu, gdyż może on uszkodzić elementy optyki w spektrometrze. W celu jego usunięcia stosuje się kompleksowanie HF z kwasem  $H_3BO_3$ , a to jest dodatkowy etap analizy wydłużający czas analizy, zwiększa się znacznie ilość roztworu po mineralizacji i istnieje możliwość dodatkowych kontaminacji [10].

## 6. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono:

- Minerale siarczkowe (sfaleryt, galena, markasyt) charakteryzują się różnicowaną zawartością domieszki talu; najbogatszy w ten pierwiastek jest markasyt.
- Rodzaj procedury przeprowadzania próbki do roztworu w zdecydowany sposób wpływa na oznaczalność talu.

- Dla oznaczenia koncentracji talu w minerałach rud Zn-Pb najskuteczniejsze okazało się rozwarzanie próbki w mieszaninie: kwas solny, kwas azotowy i nadtlenu wodoru, natomiast najgorszy efekt uzyskano przy zastosowaniu w ody królewskiej; dla markasytu różnica średniej zawartości talu pomiędzy tymi metodami wyniosła 109.23 ppm (WK 208.02 ppm TI, ASP 317.25 ppm TI).
- Pod względem powtarzalności wyników uzyskanych w danej procedurze dla sfalerytu najlepiej wypadła procedura z zastosowaniem odwróconej w ody królewskiej, dla galeny – z zastosowaniem mieszaniny kwasów: solnego, azotowego i siarkowego, natomiast dla markasytu – mieszaniny: kwas solny, kwas azotowy i nadtlenu wodoru.

## Literatura

- [1] W. Gabzdyl, *Geologia złóż*, Skrypty uczelniane Politechniki Śląskiej, nr 1891, Gliwice, **1995**.
- [2] A. Paulo, R. Wnuk, *Prz. Gór.*, **2015**, 12, 1483–1490.
- [3] W. Heijlen, P. Muchez, D.A. Banks, J. Schneider, H. Kucha, E. Keppens, *Econom. Geol.*, **2003**, 98, 911–932.
- [4] A. Hubicka-Ptasińska, K. Mochnacka, M. Sass-Gustkiewicz, *Rocznik PTG*, **1985**, 53, 127–142.
- [5] J.G. Viets, D.L. Leach, F.E. Lichte, R.T. Hopkins, C.A. Gent, J.W. Powell, *Prace PIG*, **1996**, 154, 51–71.
- [6] T. Galkiewicz, S. Śliw irski, *Ann. Soc. Geol.*, **1983**, 53, 63–90.
- [7] R. Ney (red.), *Surowce metaliczne. Cynk, ołów*, Wydawnictwo Centrum PPGSMiE, **1997**.
- [8] I. Jonczy, B. Chwedorowicz, *Prz. Tech. – Gazeta Inż.*, **2016**, 13, 36–39.
- [9] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów z dnia 26.05.2014 r. w sprawie przeglądu wykazu surowców krytycznych dla UE i wdrażania inicjatywy na rzecz surowców, Bruksela.
- [10] K. Jakimowicz-Hnatuszak, S. Rubel, *Prz. Geol.*, **1998**, 9, 903–909.
- [11] H.D. Revanasiddappa, T.N. Kiran Kumar, *Turk. J. Chem.*, **2005**, 29, 265–272.
- [12] L.G. Twidwell, C. Williams-Beam, *Eur. J. Miner. Process. Environ. Protect.*, **2002**, 2, 1–10.
- [13] M.J. Małuszyński, *Ochr. Środ. Zasob. Natur.*, **2009**, 40, 31–38.
- [14] A. Polański, *Geochemia i surowce mineralne*, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa, **1988**.
- [15] B. Karbowska, W. Zembrzusi, M. Jakubowska, T. Wojtkowiak, A. Pasieczna, Z. Lukaszewski, *J. Geochem. Explor.*, **2014**, 143, 127–135.
- [16] A. Vaněk, V. Chrástný, M. Komárek, V. Penížek, L. Teper, J. Cabała, O. Drábek, *J. Geochem. Explor.*, **2013**, 124, 176–182.
- [17] P. Cvjetko, I. Cvjetko, M. Pavlica, *Arch. Ind. Hyg. Toxicol.*, **2010**, 61, 111–119.
- [18] Ch. LaCoste, B. Robinson, R. Brooks, *J. Plant. Nutr.*, **2001**, 24, 1205–1215.
- [19] R. Michalski, S. Szopa, M. Jabłońska, A. Łyko, *LAB Laboratoria, Aparatura, Badania*, **2012**, 17, 26–33.
- [20] T. Xiao, J. Guha, D. Boyle, C.-Q. Liu, B. Zheng, G.C. Wilson, A. Rouleau, J. Chen, *Environ. Int.*, **2004**, 30, 501–507.
- [21] K. Dmowski, A. Kozakiewicz, M. Kozakiewicz, *KOSMOS Probl. Nauk Biol.*, **2002**, 51, 151–163.

- [22] A.R. Jacobson, S. Klitzke, M.B. McBride, P. Baveye, T.S. Steenhuis, *Water Air Soil Pollut.*, **2005**, *160*, 41–54.
- [23] B. Muszyńska, J. Rojowski, K. Dobosz, W. Opoka, *MIR*, **2015**, *26*, 180–185.
- [24] J. Surgiewicz, *Podst. Met. Ochr. Środ. Pracy*, **2015**, *85*, 143–156.
- [25] J. Namieśnik, P. Konieczka, B. Zygmunt, ***Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych***, Wydawnictwo WNT, **2014**.
- [26] R. Schmidt, D. Michna, ***Walidacja metod analitycznych, chemicznych i mikrobiologicznych***, [http://ros.edu.pl/images/roczniki/archive/pp\\_2007\\_017.pdf](http://ros.edu.pl/images/roczniki/archive/pp_2007_017.pdf) [odczyt: 17.10.2016].
- [27] P. Konieczka, ***Walidacja metodyk analitycznych***, <http://www.pg.gda.pl/chem/Dydaktyka/Analityczna/STAT/walidacja.pdf> [odczyt: 17.10.2016].
- [28] J. Cabała, ***Metale ciężkie w środowisku glebowym olkuskiego rejonu eksploatacji***, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, **2009**.
- [29] M. Jakubowska, A. Pasieczna, Z. Łukaszewski, *Mat. Poznańskiego Konserwatorium Analitycznego i IX Szkoły Naukowej w Poznaniu*, **2008**, [http://www2.fct.put.poznan.pl/KsiazkaKonwersatorium2008\\_wersja\\_internetowa.pdf](http://www2.fct.put.poznan.pl/KsiazkaKonwersatorium2008_wersja_internetowa.pdf) [odczyt: 13.12.2016].
- [30] H. Matusiewicz, ***Metody rozkładu próbek na mokro***, [http://www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM\\_ksiazka\\_polska/Rozdzialy/rozdzial\\_016.pdf](http://www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM_ksiazka_polska/Rozdzialy/rozdzial_016.pdf) [odczyt: 17.10.2016].
- [31] M. Kozak, *Nafta-Gaz*, **2012**, *11*, 859–867.