

**INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków**

www.ifj.edu.pl/publ/reports/2008/

Kraków, marzec 2008

RAPORT NR 2012/C

**Przestrzenny rozkład zawartości Zn oraz Cr w próbkach
gleby pobranej w Tatrach Wysokich**

M. Stobiński¹, B. Kubica^{1,2}, R. Misiak¹, W.M. Kwiatek¹,
J. Gołaś², W. Reczyński², R. Hajduk¹, E. Dutkiewicz¹,
M. Bartyzel¹, P. Fleischer³, Z. Krzan⁴

¹ *Instytut Fizyki Jądrowej PAN im. Henryka Niewodniczańskiego
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków, Polska*

² *Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska*

³ *Research Centre of Tatra National Park; 059 60, Tatranska Ľomnica, Słowacja*

⁴ *Tatrzański Park Narodowy, ul. Chałubińskiego 42a, 34-500 Zakopane, Polska*

Streszczenie

Celem prezentowanej pracy było przedstawienie przestrzennego rozkładu metali ciężkich, takich jak cynk oraz chrom w próbkach gleb pobranych w Tatrach Wysokich po obydwu stronach granicy Polsko-Słowackiej. Analizy wykonano za pomocą różnych technik analitycznych, takich jak absorpcyjna spektrometria atomowa (atomic absorption spectrometry – AAS), oraz mikro-PIXE (Proton Induced X-ray Emission). Zaprezentowano wyniki pomiarów tak z próbek pobranych z wierzchniej warstwy gleby (10cm) jak i z pełnych profili głębokościowych. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono iż zawartości chromu i cynku są zbliżone do stężeń podawanych przez innych autorów dla terenów górskich, i są raczej pochodną ich zawartości w skale macierzystej. Stwierdzono także tendencję do kumulacji cynku w powierzchniowych, zasobnych w substancję organiczną poziomach glebowych.

Abstract

The basic issue of presented report is showing the spatial heavy metals (Zn and Cr) distribution in soil samples taken from High Mts area. The expertise was done using two analytical techniques: AAS (atomic absorption spectroscopy) and micro-PIXIE (proton induced X-ray emission). Given heavy metals concentration were originated either from soil surface (10 cm depth) or from the whole soil profile. Our evaluation indicates that the Zn and Cr levels measured for mountains region were comparable to the data presented by other authors. Furthermore, the amount of heavy metals is strongly correlated with its natural concentration in parental rock. We also observed that zinc was prone to accumulate in surface, rich in organic matter, soil levels.

Wstęp

Od szeregu lat w Pracowni Chemii i Radiochemii prowadzone są badania związane z określeniem zawartości antropogenicznego cezu 137 i naturalnego potasu 40 w próbkach gleby pobranej z terenu Tatr. Wydaje się bardzo istotne określenie niektórych metali ciężkich w rejonie obu Parków Narodowych (TPN i TANAP) i znalezienie korelacji pomiędzy pierwiastkami antropogenicznymi, gęstością gleby i ukształtowaniem terenu z jakiego próbki były pobierane.

Celem niniejszej pracy było przedstawienie przestrzennego rozkładu stężeń Zn, Cr w próbkach gleby pobranej z terenu Tatr Wysokich, a dokładnie z czterech dolin Tatrzańskich:

Doliny Suchej Wody - teren TPN, Doliny Mięgoszowieckiej - TANAP, Doliny Staroleśnej - TANAP, Doliny Wielickiej - TANAP.

Metodyka poboru, materiał badawczy, przygotowanie próbek

Miejsce poboru próbek.

Tatry należą do alpidów, i mimo że są od innych alpidów zdecydowanie niższe, to stanowią najwyższy masyw w całym łuku Karpat. Pod względem wielkości Tatry są porównywalne z jedną średnią doliną alpejską lub obszarem Warszawy [1]. Tatry są pasmem granicznym, z czego 75% leży po stronie Słowackiej – powstał tam w 1949 r. Tatransky Narodny Park (TANAP), a 25% należy do Polski, gdzie w 1955r rozpoczął działalność Tatrzański Park Narodowy (TPN).

Próbki gleby z 32 punktów pomiarowych były pobrane w Polskiej części Tatr z rejonu Doliny Suchej Wody, a ze Słowackiej części z Dolin: Mięgoszowieckiej, Wielickiej i Staroleśnej.

Metodyka poboru próbek gleby.

Poboru gleby dokonywano do głębokości 10 cm za pomocą cylindra z tworzywa sztucznego o długości 10 cm (i średnicy 10 cm). Pobrany „walec” glebowy był następnie dzielony na trzy warstwy, oznaczone jako a, b oraz c, po ok. 3 cm grubości, w ten sposób że warstwa „a” była warstwą powierzchniową, a warstwa „c” stanowiła dolny poziom pobranej próbki gleby. Próbki pobierane były w latach 2006 - 2007 w okresie od czerwca do października. Położenie oraz wysokość każdego punktu pomiarowego była dokładnie określana poprzez system nawigacji satelitarnej GPS. Używano do tego celu odbiornika marki Garmin GPSMAP 76CSx.

Przygotowanie próbek do pomiarów metodą PIXE i AAS.

Próbki suszono w 105° Celsjusza i przesiewano przez sito o średnicy oczek 2 mm. Tak przygotowane próbki stanowiły materiał wyjściowy do szeregu analiz. Do pomiarów PIXE oraz AAS pobierano z próbki wyjściowej materiał o granulacji poniżej 0,8 mm, i łączono dla każdego punktu pomiarowego równowagowe ilości próbek pobranych z warstw a, b oraz c. Do pomiarów AAS, próbki mineralizowano w mineralizatorze mikrofalowym UniClever firmy Plazmatronika. Proces przebiegał pod ciśnieniem ok. 45 atm. przy temperaturze ok. 260°C. Masa mineralizowanej próbki wahała się od 0,6 do 0,9 g, proces mineralizacji prowadzono w objętości 5cm³ stężonego kwasu azotowego z dodatkiem kwasu fluorowodorowego.

Przeprowadzono także dodatkowo analizę dwóch profili głębokościowych (90 cm) gleby pobranej z Przełęczy Krzyżne oraz w Dolinie Suchej Wody (początek). Dzielono je na warstwy wg istniejących poziomów genetycznych. Po wysuszeniu i przesianiu próbek z każdego poziomu genetycznego zostały one poddane analizie PIXE.

Techniki analityczne

Wyniki otrzymano za pomocą dwóch różnych technik analitycznych : AAS oraz PIXE.

Absorpcyjna spektrometria atomowa (atomic absorption spectrometry – AAS) jest metodą analityczną opartą na zjawisku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez wolne atomy. Podstawy tej metody można ująć w trzech punktach:

- a) źródłem linii absorpcyjnych w widmie są wolne atomy (nie ich związki)
- b) wolne atomy absorbują promieniowanie przy długościach fali przy których mogą je również emitować
- c) otrzymane widmo absorpcyjne jest charakterystyczne dla danego rodzaju atomów.

W metodzie AAS badając absorpcję promieniowania przez wolne atomy stosujemy tzw. plazmę niskotemperaturową o temperaturze ok. 1000 - 4000K. W tej temperaturze większość substancji ulega dysocjacji w wyniku której powstają wolne atomy.

Badane atomy wprowadza się do plazmy (środowiska absorbującego) w postaci roztworu, absorbancja jest zależna od liczby wolnych atomów w środowisku absorbującym, czyli jest proporcjonalna do całkowitego stężenia analizowanego pierwiastka w próbce. Można powyższą zależność wyrazić za pomocą wzoru:

$$A = (\varepsilon_{\lambda})_{\max} \cdot r \cdot c \cdot b,$$

gdzie:

A - absorbancja

$(\varepsilon_{\lambda})_{\max}$ - wartość współczynnika absorpcji w maksimum linii spektralnej

$r \cdot c$ - liczba wolnych atomów w plazmie

b - długość drogi optycznej.

Przykładowe granice detekcji opisywanej metody wynoszą 1 ppb dla cynku i 9 ppb dla ołowiu [2].

Podstawowymi elementami budowy spektrometru absorpcji atomowej są: źródło promieniowania liniowego, atomizer, monochromator, detektor, wzmacniacz, wskaźnik (rejestrator, komputer).

Badania wykonano w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, używając spektrometru absorpcyjnego firmy Hitachi model Z - 8200.

Do analizy składu pierwiastkowego została zastosowana także metoda: mikro-PIXE (Proton Induced X-ray Emission), Wymieniona metoda analityczna polega na naświetleniu próbek mikrowiązką protonową (mikro-PIXE). Emisja charakterystycznego promieniowania X następuje pod wpływem bombardowania atomu cząstkami naładowanymi, zwykle protonami. Naświetlanie próbek powoduje wzbudzenie charakterystycznego promieniowania X emitowanego z atomów na skutek ich jonizacji na wewnętrznych powłokach elektronowych [3].

W naszych badaniach wykorzystano aparaturę znajdującą się w IFJ PAN, w Krakowie. Tarcze wykonano przez sprasowanie próbki pod wysokim ciśnieniem (po jej wcześniejszym zhomogenizowaniu), była ona następnie naświetlana wiązką protonów o energii 2,5 MeV, pochodzącą z akceleratora typu Van de Graaff'a. Rejestrowanie charakterystycznych widm promieniowania X odbywało się przy użyciu detektora krzemowego domieszkowanego litem Si(Li) marki Canberra o zdolności rozdzielczej 160 eV dla energii 5,9 keV. W czasie jednego pomiaru przy zastosowaniu tej metody można było określić szerokie spektrum różnych pierwiastków śladowych od Z = 17 do Z = 48. [4].

Rezultaty i dyskusje

Z terenu TPN-u pobrano próbki gleby z 7 punktów pomiarowych (Tab. 1). Wysokość miejsca poboru zawierała się w granicach od 1200 m n.p.m. w Kuźnicach do 2112 m n.p.m. na Przełęczy Krzyżne. Gęstość warstwy powierzchniowej pobranych próbek wynosiła odpowiednio od 0,17 g/cm³ dla Kuźnic oraz Myślenickich Turni do 0,57 g/cm³ dla gleby ze Świnickiej Przełęczy. Wartości stężeń badanych metali otrzymane przy zastosowaniu Atomowej Spektrometrii Absorpcyjnej przedstawiono na wykresach. Na Rys. 1 zostały one uszeregowane wg wysokości miejsca poboru, a na Rys. 2 wg wzrastającej gęstości warstwy powierzchniowej gleby (warstwy „a”). Jak widać na wykresie pierwszym (Rys. 1) stężenia cynku wraz ze wzrostem wysokości nieznacznie maleją, natomiast zawartość chromu utrzymuje minimalną tendencję wzrostową. Na wykresie drugim (Rys. 2) obserwowana jest tendencja wzrostowa koncentracji zarówno Zn jak i Cr ze wzrostem gęstości objętościowej próbki gleby. W przypadku profili głębokościowych (Tab. 2) (dla Krzyżnego – Rys. 3, zaś dla punktu pomiarowego usytuowanego na początku Doliny Suchej Wody – Rys. 4) stężenia Zn i Cr utrzymują się na stałym poziomie (z wyłączeniem drobnych fluktuacji dla warstw bogatych w materię organiczną) lub wykazują tendencję wzrostową wraz z głębokością. Fakt ten może wskazywać na zawartość tych pierwiastków w skale macierzystej.

Z obszaru TANAP-u materiał badawczy stanowiły próbki gleby pobrane z 18 punktów pomiarowych (Tab. 3). Wysokość miejsca poboru zmieniała się w granicach od 1486 m n.p.m. dla próbki pobranej w drodze z Popradzkiego Stawu do 2134 m n.p.m. dla próbki z pod Polskiego Grzebienia, a gęstość od 0,28 g/cm³ dla gleby pobranej poniżej Chaty pod Rysami do 1,01 g/cm³ dla próbki pobranej przy zejściu z Hinczowego Stawu. Stężenia Zn i Cr oznaczane były tylko przy zastosowaniu techniki PIXE.

Na wykresach (Rys. 5 oraz 6) przedstawiono rozkład stężeń Zn i Cr uszeregowanych odpowiednio wg wysokości miejsca poboru lub gęstości warstwy „a” (powierzchniowej), z tym że wprowadzono nadrzędny podział na trzy doliny: Mięgoszowiecką, Staroleśną oraz Wielicką, zaznaczony na wykresie odpowiednio literami M, S, W.

W dolinie Mięgoszowieckiej stężenia chromu maleją wraz z wysokością (odwrotnie jak w Dolinie Suchej Wody).

Z Doliny Staroleśnej pobrano tylko trzy próbki w których stężenie Cr utrzymywało się na niskim poziomie.

W Dolinie Wielickiej, tak jak w Dolinie Suchej Wody stężenia Cr i Zn posiada tendencję wzrostową wraz z wysokością miejsca poboru próbki.

Tab. 1 Zawartość Cr i Zn w próbkach gleby pobranej z terenu TPN.

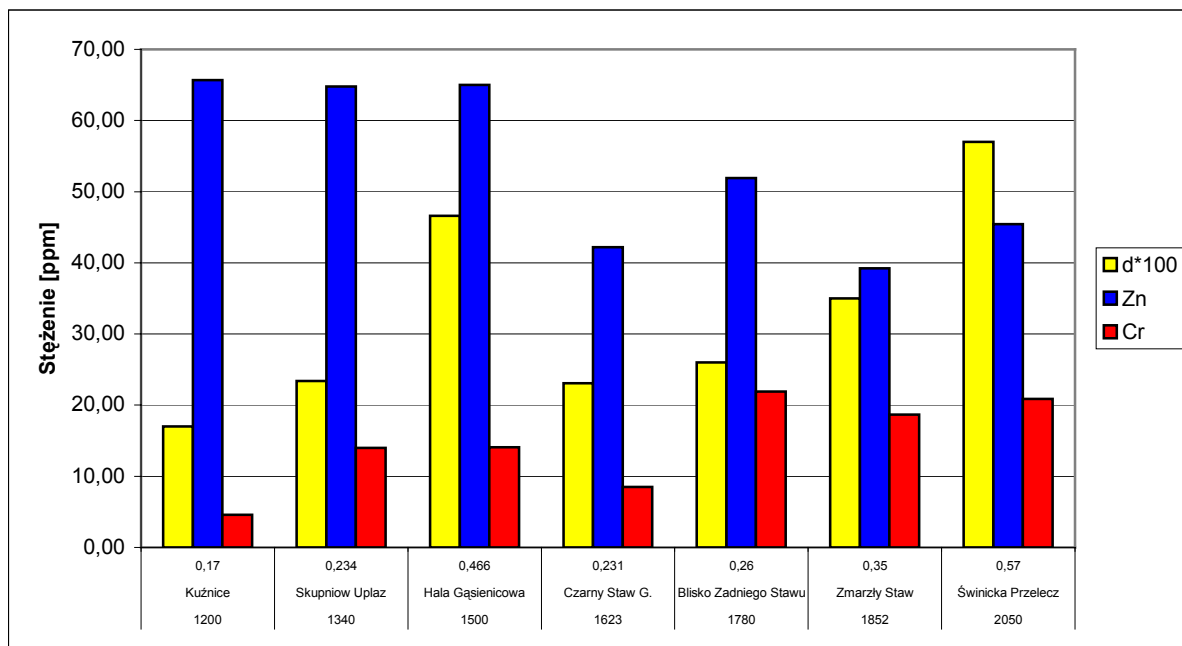
Miejsce poboru próbki	Położenie [m n.p.m.]	Zawartość Cr [mg/kg s.m.]	Zawartość Zn [mg/kg s.m.]	Gęstość warstwy a [g/cm ³]
Kuźnice N 49 ⁰ 15'854 E 019 ⁰ 58'585	1200	4,61 ±0,5	65,70 ±6,6	0,17
Skupniów Uplaz N 49 ⁰ 14'596 E 020 ⁰ 00'309	1340	13,99 ±1,4	64,79 ±6,5	0,23
Hala Gąsienicowa N 49 ⁰ 15'695 E 019 ⁰ 59'706	1500	14,06 ±1,4	65,02 ±6,5	0,47
Czarny Staw Gąsienicowy N 49 ⁰ 13'379 E 020 ⁰ 01'042	1623	8,50 ±0,9	42,19 ±4,2	0,23
Blisko Zadniego Stawu N 49 ⁰ 13'259 E 020 ⁰ 00'233	1780	21,91 ±2,2	51,91 ±5,2	0,26
Zmarzły Staw	1852	18,66 ±1,9	39,21 ±3,9	0,35
Świnicka Przełęcz N 49 ⁰ 09'987 E 020 ⁰ 16'147	2050	20,85 ±2,1	45,46 ±4,5	0,57

Tab. 2 Zawartość Zn i Cr w próbkach profili głębokościowych na Krzyżnym i początku Doliny Suchej Wody.

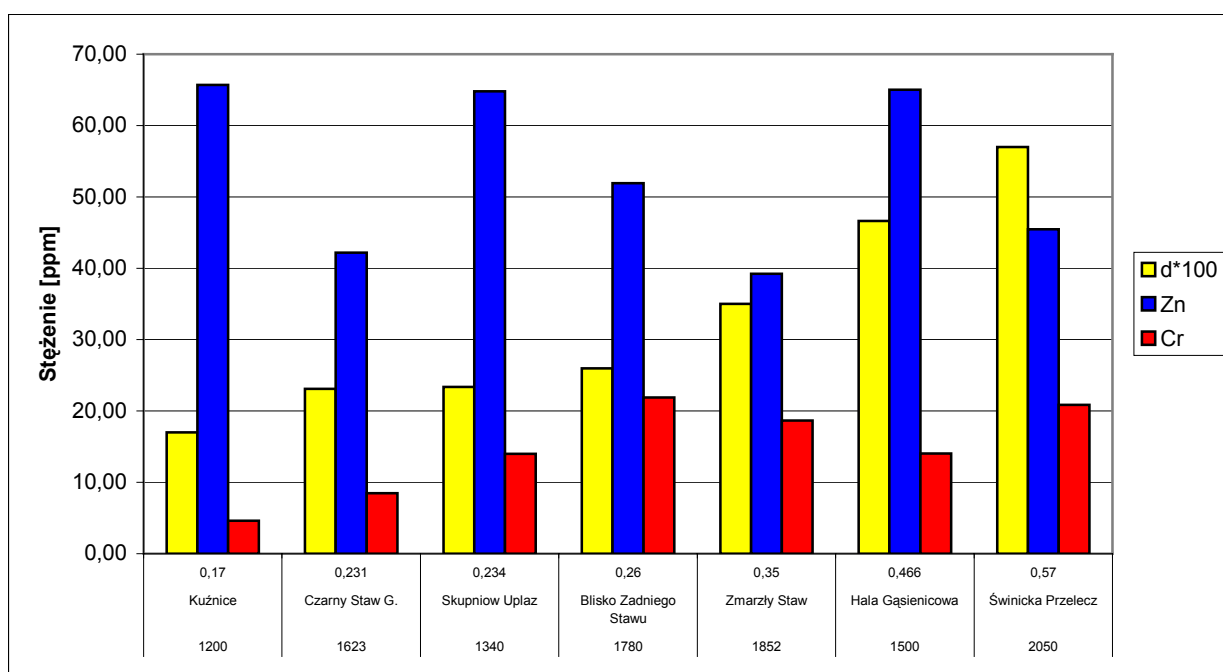
Miejsce poboru próbki / symbol poziomu genetycznego	Położenie poziomu genetycznego [cm]	Zawartość Cr [mg/kg s.m.]	Zawartość Zn [mg/kg s.m.]	Zawartość materii organicznej [%]
Krzyżne Ofh	0-2	12 ±2	76 ±12	81
Krzyżne Ofa	2-6	8 ±2	53 ±8	51
Krzyżne Ees	6-12	9 ±2	26 ±4	1
Krzyżne Bhfe	12-20	8 ±2	60 ±10	8,3
Krzyżne Bs	20-35	11 ±2	75 ±12	1,2
Krzyżne Bs/C	35-55	11 ±2	95 ±15	1
Krzyżne C1	65-96	11 ±2	79 ±12	1
Sucha Woda Ofh	0-7	12 ±2	33 ±5	60
Sucha Woda Ees	7-18	7 ±2	27 ±5	1
Sucha Woda Bhfe	18-30	9 ±2	44 ±7	7,4
Sucha Woda Bs	30-65	7 ±1	36 ±6	3,1
Sucha Woda Bs/C	65-100	12 ±2	43 ±7	1
Sucha Woda C1	100-120	-	42 ±7	1

Znaczenie symboli użytych w tabeli: Ofh, Ofa – butwina słabo i dobrze rozłożona, Ees – poziom bielcowania (eluwalny), Bhfe – poziom wmycia (iluwalny), Bs – poziom intensywnych przemian mineralnych części gleby, Bs/C – poziom przejściowy, C1 – skała macierzysta.

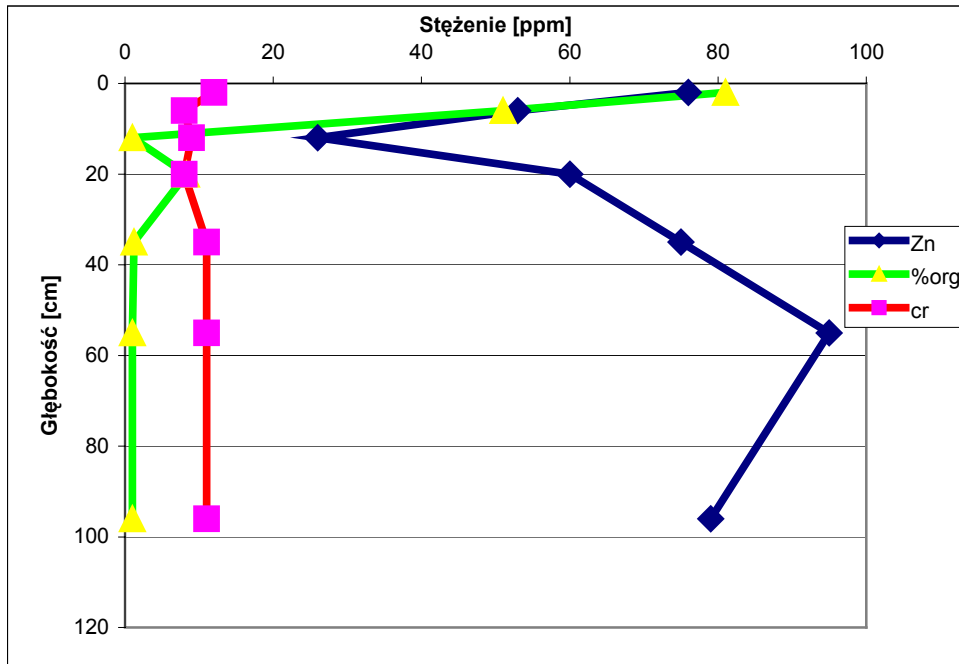
Rys. 1 Zmiany zawartości Zn i Cr w glebie w zależności od wysokości miejsca poboru próbki.



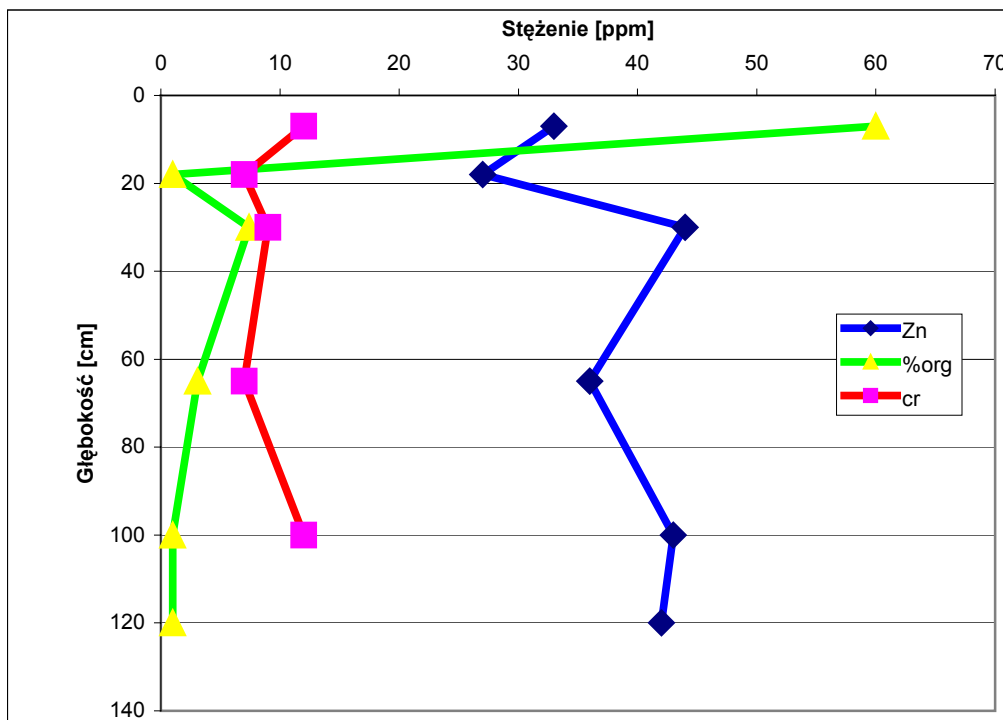
Rys. 2 Zmiany zawartości Zn i Cr w glebie w zależności od gęstości warstwy "a" próbki.



Rys. 3 Zmiany zawartości Zn, Cr oraz % materii organicznej w glebie w zależności od głębokości w profilu glebowym pobranym na Przełęczy Krzyżne.



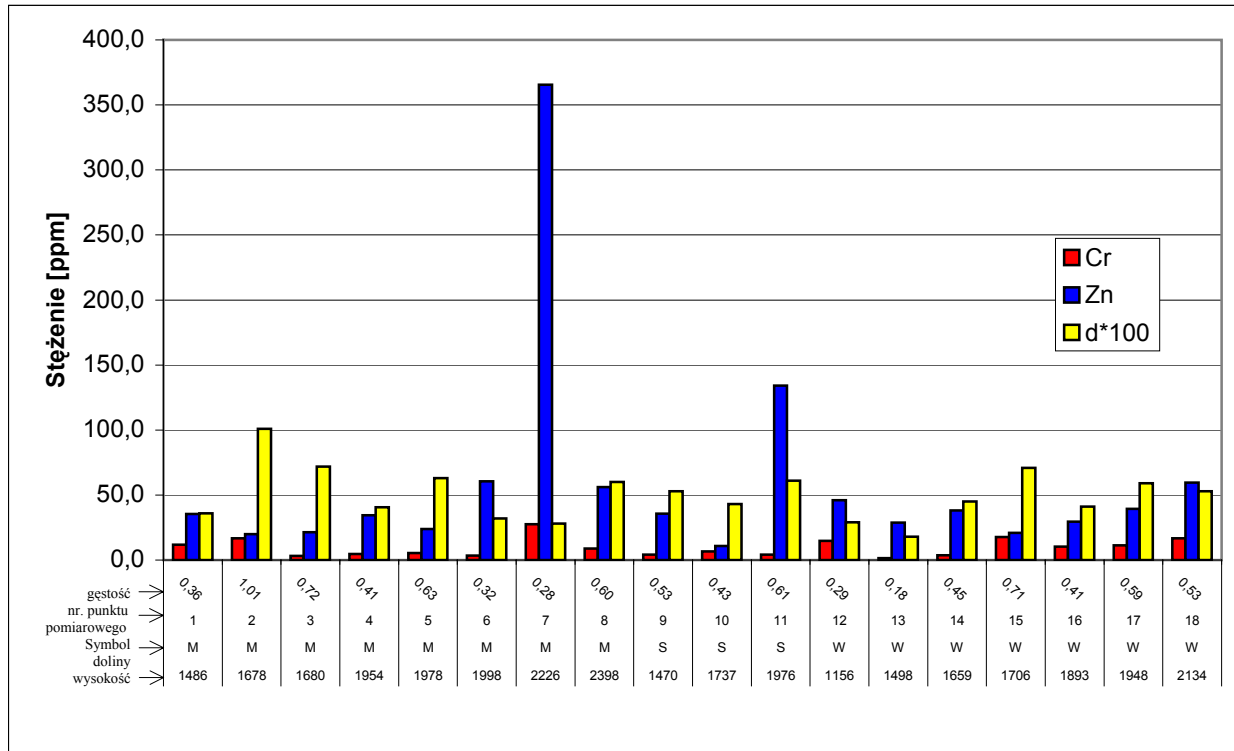
Rys. 4 Zmiany zawartości Zn, Cr oraz % materii organicznej w glebie w zależności od głębokości w profilu glebowym pobranym w Dolinie Suchej Wody.



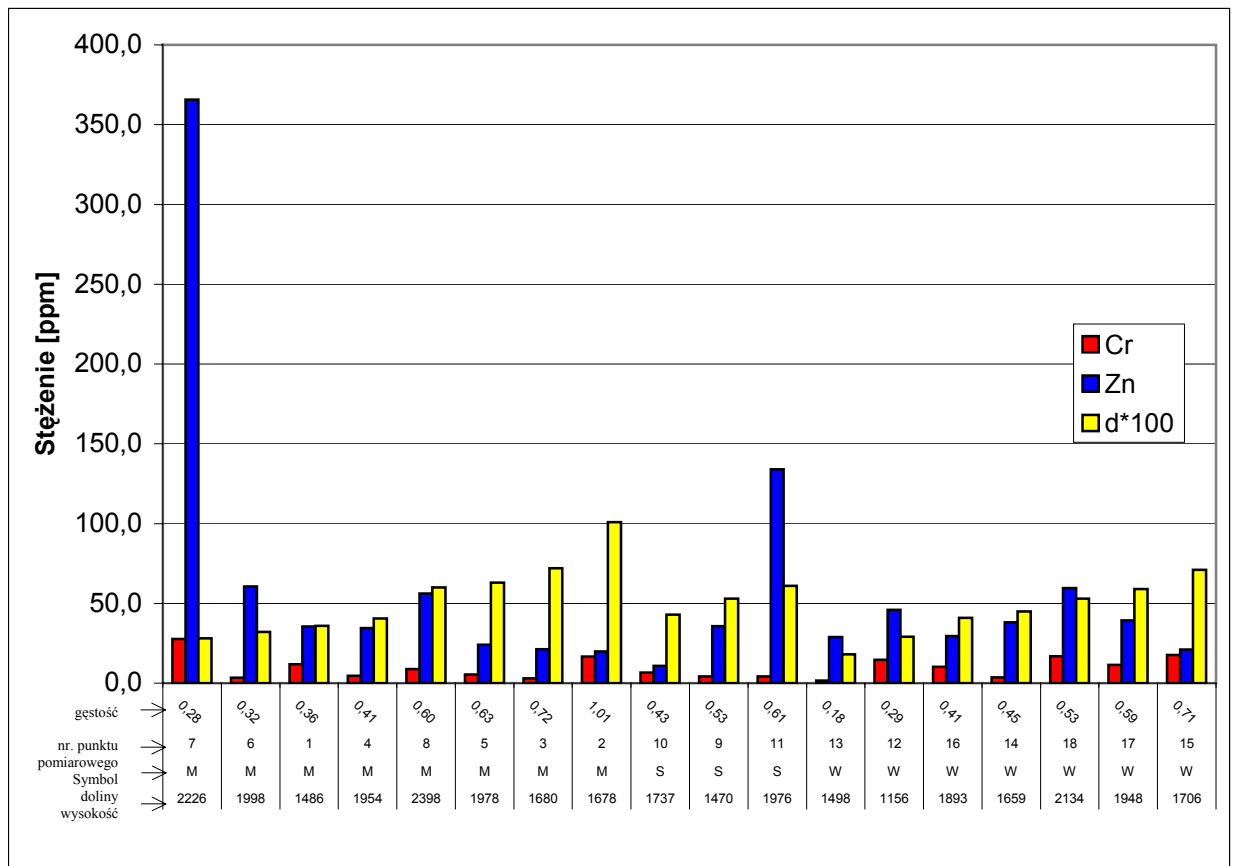
Tab. 3 Zawartość Cr i Zn w próbkach gleby pobranej z terenu TANAPu.

Miejsce poboru próbki (dolina)	Położenie [m n.p.m.]	Zawartość Cr [mg/kg s.m.]	Zawartość Zn [mg/kg s.m.]	Gęstość warstwy A [g/cm ³]
W drodze ze Śląskiego Domu (W) N 49° 07'920 E 020° 10'732	1156	14,7 ±3	46,0 ±6	0,29
W dolinie Staroleśnej przy wantach (S) N 49°10'302 E 020° 11'980	1470	4,3 ±1	35,7 ±4	0,53
W drodze z Popradzkiego Stawu (M) N 49° 08'886 E 020° 04'640	1486	11,9 ±2	35,5 ±5	0,36
W drodze ze Śląskiego Domu (W) N 49° 08'677 E 020° 09'648	1498	1,6 ±1	28,8 ±3	0,18
Przy Wielickim Stawie (W) N 49° 09'564 E 020° 09'323	1659	3,7 ±1	38,0 ±5	0,45
Zejscie z Hinczowego (M) N 49° 09'914 E 020° 04'840	1678	16,7 ±3	20,0 ±3	1,01
Przy zejściu z Żabiego Stawu (M) N 49° 09'958 E 020° 04'388	1680	3,1 ±1	21,3 ±3	0,72
Przy Wielickim Stawie (W) N 49° 09'334 E 020° 09'578	1706	17,7 ±4	21,0 ±3	0,71
W drodze ze Zbójnickiej Chaty (S) N 49° 10'629 E 020° 10'709	1737	6,6 ±1	10,9 ±2	0,43
Batyżowiecki Staw (W) N 49° 09'069 E 020° 07'837	1893	10,2 ±2	29,5 ±4	0,41
Długi Staw pod Polskim Grzebieniem (W) N 49°09'920 E 020° 08'689	1948	11,4 ±2	39,4 ±5	0,59
Hinczowy Staw (M) N 49°10'565 E 020° 03'633	1954	4,6 ±1	34,5 ±4	0,41
Zbójnicka Chata (S) N 49° 10'613 E 020° 10'033	1976	4,2 ±1	134,1 ±17	0,61
Powyżej Małego Hinczowego (M) N 49° 10'508 E 020° 03'535	1978	5,5 ±1	24,0 ±3	0,63
Żabi Staw (M) N 49°10'349 E 020° 04'852	1998	3,5 ±1	60,5 ±7	0,32
Pod Polskim Grzebieniem (W) N 49°10'326 E 020° 08'504	2134	16,8 ±4	59,5 ±7	0,53
Poniżej Chaty pod Rysami (M) N 49° 10'438 E 020° 05'180	2226	27,6 ±5	365,6 ±44	0,28
Powyżej Przełęczy Waga (M) N 49° 10'640 E 020° 05'306	2398	8,8 ±2	56,2 ±7	0,60

Rys. 5 Zmiany zawartości Zn i Cr w glebie w zależności od wysokości miejsca poboru próbek.



Rys. 6 Zmiany zawartości Zn i Cr w glebie w zależności od gęstości warstwy "a" próbki.



Opis punktów pomiarowych: 1-w drodze z Popradzkiego Stawu, 2-Zejście z Hinczowego, 3-przy zejściu ze Żabiego Stawu, 4-Hinczowy Staw, 5-powyżej Małego Hinczowego, 6-Zabi Staw, 7-poniżej Chaty pod Rysami, 8-powyżej Przełczy Waga, 9- Dol. Staroleśna przy wantach, 10-W drodze ze Zbójnickiej Chaty, 11-Zbójnicka Chata, 12-zjazd ze Śląskiego Domu, 13-w drodze ze Śląskiego Domu, 14-Przy Wielickim Stawie, 15-Przy Wielickim Stawie, 16-Batyzowiecki Staw, 17-Długi Staw pod Polskim Grzebieniem, 18-pod Polskim Grzebieniem.

Podsumowanie

Stężenie chromu w glebach jest z reguły pochodną zawartości chromu w skale macierzystej co w niniejszej pracy znajduje potwierdzenie w analizie profili głębokościowych z Przełęczy Krzyżne i początku doliny Suchej Wody. Otrzymane wartości stężeń mieszczą się w granicach od 1,6 do 27,6 ppm. Średnia zawartość chromu w glebach Polski wynosi od 7 do 24 ppm [5], natomiast w glebach terenów górskich, np. w rejonie Karkonoszy poziom chromu nie przekracza 28 mg/kg [6]. Niestety, żadna z w/w technik analitycznych nie pozwala na określenie stopnia utlenienia na jakim występuje chrom w badanych glebach. Taki wynik mógłby mieć znaczenie ze względu na wysoką toksyczność Cr na +6 stopniu utlenienia, w przeciwieństwie do chromu +3, który w niewielkich ilościach jest niezbędny do prawidłowego rozwoju człowieka i organizmów zwierzęcych [7]. W przyszłości planuje się podjąć próby rozdzielnego oznaczenia stężeń chromu na poszczególnych stopniach utlenienia.

Średnia zawartość Zn w glebach Polski na obszarach niezanieczyszczonych wynosi ok. 40 ppm [5], natomiast koncentracja cynku w powierzchniowych poziomach gleb Bieszczadzkiego Parku Narodowego waha się od 41,3 do 103 mg/kg [8], a w glebach Karkonoszy najczęściej nie przekracza wartości 75 mg/kg [9]. W glebach Tatrzańskiego Parku Narodowego zakres zmienności zawartości tego metalu wynosi od 11 do 664 mg/kg, a najczęściej obserwowane wartości mieszczą się w zakresie 27 – 75 mg/kg [10]. Otrzymane w naszych badaniach zakresy stężeń mieszczą się w granicach 10,9 do 134,41 mg/kg, przy czym dla punktu usytuowanego poniżej Chaty pod Rysami stwierdzono stężenie cynku równe 365,6 mg/kg, w związku z czym w chwili obecnej wykonywane są dodatkowe badania próbek pobranych z tego rejonu. Cynk jest jednym z bardziej mobilnych metali w glebie, na co wpływają zarówno jego formy wymienne jak i związki z substancją organiczną [5]. Materia organiczna tworzy jednak dość trwałe wiązania z Zn i dlatego może występować jego akumulacja w powierzchniowych poziomach gleb mineralnych. W przypadku badań zawartości cynku w profilu glebowym, otrzymane stężenia są raczej związane z jego zawartością w skale macierzystej i trudno oszacować ile cynku może pochodzić w glebie z zanieczyszczeń.

Podziękowania

Prace wykonano w ramach prowadzonego projektu badawczego, finansowanego przez MNiSzW, Grant Nr **N305 01 131**, pt: “Badanie poziomu i przestrzennego rozkładu zanieczyszczeń radionuklidami i pierwiastkami ciężkimi w ekosystemie Tatrzańskiego Parku Narodowego”, oraz dzięki funduszom pozyskanym z Fundacji Kościuszkowskiej (The Kościuszko Foundation Inc., An American Center for Polish Culture) poprzez Fundację im. Alfreda Jurzykowskiego.

Literatura

1. Praca zbiorowa pod red. Z. Mirka - Przyroda Tatrzańskiego Parku Narodowego, TPN 1996.
2. W. Szczepaniak – Metody instrumentalne w analizie chemicznej, PWN 1997.
3. Praca zbiorowa pod red. A.Z. Hrynkiwicz - Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska, PWN 1999.
4. B. Kubica, W.M. Kwiatek, W. Reczyński, J. Gołaś, E.M. Dutkiewicz, R. Hajduk, S. Maranda, R. Misiak, T. Pieprzyca, M. Stobiński, Z. Szklarz, J. Wiltowska – Oznaczanie śladowych zawartości Zn i Pb oraz K w próbkach bielic tatrzańskich różnymi technikami: Pixe, AAS i spektroskopią promieniowania gamma, 2006, Raport IFJ Nr 1987/AP.
5. A. Kabata-Pendias, H. Pendias – Biogeochemia pierwiastków śladowych, PWN 1999.
6. S. Skiba, M. Drewnik, R. Szmuc - Metale ciężkie w glebach wybranych rejonów Karkonoszy, Materiały konferencyjne II Konferencji „Karkonoskie Badania Ekologiczne”, Dziekanów Leśny, 17 – 19 styczeń, 1994.
7. P. Zagrodzki, L. Dębecki, A. Radkowski, H. Bartoń, M. Fołta, E. Wójcik, J. Kulpa - Association of Occupational Exposure to Chromium with Tumor Markers and Selected Biochemical Parameters, 2007, Polish J. of Environ. Stud. Vol. 16, No. 2 275-281.
8. S. Skiba, M. Drewnik, R. Szmuc - Zawartość metali ciężkich w glebach bieszczadzkiego Parku Narodowego, 1995, Roczniki Bieszczadzkie 4, 111 - 116.
9. S. Skiba, M. Drewnik, R. Szmuc - Zawartość metali ciężkich w powierzchniowych poziomach gleb Karkonoszy, 1995, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, z. 418.
10. K. Oleksynowa, E. Barszcz - Zawartość ołowiu i cynku w glebach Tatr Polskich: skażenie czy wpływ skały macierzystej?, „Przemiany Środowiska Przyrodniczego Tatr”, Praca zbiorowa pod redakcją W. Borowieca, A. Kotarby, A. Kownackiego, Z. Krzana, Wyd. Instytut Botaniki PAN, Kraków (2002).