

Izabela BOJAKOWSKA, Anna PASIECZNA
Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa

ARSEN I TAL W SUROWCACH ILASTYCH I WĘGLANOWYCH WYKORZYSTYWANYCH DO PRODUKCJI MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH

Streszczenie. Określono zawartość arsenu i talu metodą ICP-MS w 178 próbkach skał ilastych i 137 próbkach skał węglanowych różniących się genezą i wiekiem, pobranych z 41 złóż surowców ilastych i 21 złóż surowców węglanowych. Zawartość arsenu w surowcach ilastych i w skałach węglanowych wynosiła odpowiednio 2-29 mg/kg i <1-52 mg/kg, a talu 0,1-1,3 mg/kg i 0,1-0,8 mg/kg. Spośród surowców ilastych posiadających największe znaczenie gospodarcze nieco podwyższoną zawartością arsenu wyróżniają się ility krakowieckie. Stwierdzono, że zawartość talu w badanych surowcach ilastych jest zbliżona. Wśród surowców węglanowych najwyższymi zawartościami arsenu i talu charakteryzują się wapienie dewońskie ze złóż Dubie, Kowala i Nowiny.

ARSENIC AND THALLIUM IN CLAYEY AND CARBONATE RAW MATERIALS USING FOR BUILDING MATERIAL PRODUCTIONS

Summary. Arsenic and thallium contents were determined with ICP-MS method in genesis and age differenced 178 samples of argillaceous rocks and 137 samples of calcareous rocks, taken from 41 clayey mineral deposits and 20 carbonate raw material deposits. Arsenic concentration in clayey minerals and carbonate rocks amount respectively 2-29 mg/kg and <1-52 mg/kg, and thallium contents - 0,1-1,3 mg/kg and 0,1-0,8 mg/kg. From argillaceous rocks having the highest economic significance in Poland Krakowian clays distinguish to some extent increased arsenic contents. Thallium contents in clayey minerals are similar. From carbonate minerals the Devon limestone of Dubie, Kowala and Nowiny deposits characterize the highest arsenic and thallium concentrations.

1. Wstęp

Skały ilaste i węglanowe charakteryzują się zróżnicowaną, choć niewielką zawartością pierwiastków śladowych. Podczas produkcji ceramiki budowlanej oraz materiałów wiążących część z nich podlega emisji do środowiska [1, 2, 3]. Wielkość emisji jest zależna od stosowanej technologii, sposobu oczyszczania gazów technologicznych oraz uwarunkowana właściwościami pierwiastków. Pierwiastki charakteryzujące się wysokimi temperaturami topnienia - chrom, wanad i nikiel są zatrzymywane w wyrobach i urządzeniach oczyszczających, zaś tal i arsen mogą być stosunkowo łatwo emitowane do środowiska. Tal charakteryzuje się niską temperaturą topnienia ($303,5^{\circ}\text{C}$), może więc łatwo przenikać do otoczenia w trakcie wysokotemperaturowych procesów produkcyjnych. Zaś arsen podczas termicznej przeróbki surowców przechodzi w As_2O_3 charakteryzujący się niską temperaturą topnienia (315°C) i jednocześnie znaczącym ciśnieniem par (193°C), co w konsekwencji prowadzi do jego przenikania do środowiska przyrodniczego. Współczynnik emisji arsenu do środowiska podczas produkcji cegieł wynosi $1,5 \times 10^{-5} \text{kg/t}$ (w piecach opalanych gazem) i $6,5 \times 10^{-5} \text{kg/t}$ (w piecach opalanych węglem) [3].

Dotychczasowe badania z zakresu geochemii pierwiastków śladowych w krajowych surowcach ilastych były zazwyczaj prowadzone w aspekcie występowania w biało wypalających się ilastych surowcach pierwiastków barwiących (tytanu, niklu, chromu, kobaltu i miedzi) lub w aspekcie wyjaśnienia genezy osadów (bor) [4, 5, 6, 7]. Badania pierwiastków śladowych w surowcach węglanowych prowadzono głównie ze względu na ich wykorzystanie w rolnictwie jako nawozy wapniowe lub wapniowo-magnezowe [8, 9].

W Polsce do produkcji ceramiki budowlanej wykorzystywane są przede wszystkim ilaste osady czwartorzędowe i trzeciorzędowe, rzadziej osady starsze [10]. Utwory czwartorzędowe reprezentowane są głównie przez gliny zwałowe, mułki i łyły zastoiskowe, pospolicie występujące w północnej i centralnej Polsce oraz osady eoliczne – lessy, eksploatowane na obszarze wyżyn południowopolskich [11]. Utwory trzeciorzędowe – głównie ilaste (np. łyły pstre, łyłupki, gliny zwietrzelinowe) są rozpowszechnionymi surowcami ceramicznymi na obszarze Polski centralnej i południowej. Osady ilaste starszych formacji występują niemal wyłącznie na południu kraju. Należą do nich łyły kredowe, wydobywane w okolicy Tomaszowa Mazowieckiego i Opolą, łyły jurajskie na obszarze monokliny śląsko-krakowskiej

i w północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich oraz ility triasowe monokliny śląsko-krakowskiej, rejonu Kluczborka, Olesna, Lublińca, Tarnowskich Gór i obrzeżenia Gór Świętokrzyskich. Iły permskie i ility karbońskie występują na obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Spośród 1209 złóż ceramiki budowlanej zagospodarowanych jest 25,7%. Wśród wydobywanych surowców ilastych największy udział mają czwartorzędowe ility i mułki zastoiskowe, trzeciorzędowe „ility poznańskie” i „ility krakowieckie” [10]. Większość złóż surowców węglanowych wykorzystywanych do produkcji cementu występuje w południowej części Polski. Najmłodsze, trzeciorzędowe wapienie są eksploatowane w regionie świętokrzyskim i na Roztoczu. Kredowe utwory węglanowe są surowcami wydobywanymi na Wyżynie Lubelskiej i Podlasiu [12]. Wapienie jurajskie eksploatowane są w regionie świętokrzyskim, na Wyżynie Krakowsko-Wieluńskiej, Wale Kujawsko-Pomorskim, w Pienińskim Pasie Skałkowym i w okolicach Cieszyna. Triasowe wapienie i margle wydobywane są w regionie śląsko-krakowskim, w obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich i na Dolnym Śląsku. Paleozoiczne skały wapienne są surowcami węglanowymi eksploatowanymi w Górach Świętokrzyskich, w regionie śląsko-krakowskim, na obszarze antykliny dębnickiej i na Dolnym Śląsku. Ze 178 złóż wapieni i margli dla przemysłu cementowego i wapienniczego eksploatowanych jest 38 [10].

2. Zarys geochemii arsenu i talu

Kwestia zanieczyszczenia środowiska arsenem budzi od lat duże zainteresowanie z uwagi na stosunkową łatwość jego migracji w środowisku i bioakumulacji [13]. Związki arsenu są uznane za toksyczne, chociaż mała ilość tego pierwiastka działa na organizmy zwierzęce stymulująco. Arsen i jego nieorganiczne związki mogą być przyczyną powstawania nowotworów układu oddechowego i skóry, a także zmian nowotworowych narządów wewnętrznych [14]. Badania geomedyczne wykazały występowanie dolegliwości zdrowotnych ludności zamieszkującej tereny, na których występują wody podziemne zasobne w arsen, np. w Argentynie, Bangladesz, Chile, Chinach i Indiach, jak również na obszarach, na których w gospodarstwach domowych spalany jest węgiel o wysokiej zawartości arsenu, [15, 16].

Arsen jest pierwiastkiem rozpowszechnionym w środowisku. Tworzy on ponad 150 minerałów, najczęściej występujących w związkach z żelazem i siarką: arsenopiryt (FeAsS), lelingit (FeAs_2), aurypigment (As_2S_3), realgar (AsS). Średnia zawartość arsenu w skorupie ziemskiej określana jest przez różnych autorów na 0,5-5 mg/kg [17, 18, 19]. Skały magmowe zawierają średnio 1 - 3 mg/kg arsenu, a skały osadowe 1-25 mg/kg. W skałach osadowych arsen występuje w połączeniach ze związkami organicznymi lub jest zaabsorbowany przez wodorotlenki żelaza i minerały ilaste [20, 21]. Ze względu na podatność do połączeń z substancją organiczną najwyższymi geogenicznymi koncentracjami arsenu charakteryzują się węgle, w których jego zawartość może przekraczać 1000 mg/kg [14]. Średnia zawartość arsenu w skałach ilastych jest w zakresie 5 - 13 mg/kg, a w skałach węglanowych i piaskowcach wynosi odpowiednio 1 - 2,5 i 0,5 - 1,2 mg/kg [18].

Do środowisk powierzchniowych Ziemi arsen przechodzi zarówno ze źródeł naturalnych – erupcji wulkanów, źródeł mineralnych i wietrzenia skał [22, 23, 24, 25, 26], jak i z ognisk antropogenicznych, z których najważniejsze to hutnictwo metali nieżelaznych oraz spalanie węgla, zwłaszcza brunatnych [27, 28]. Źródłem arsenu w środowisku są także wietrzejące odpady górnicze, które lokalnie mogą stanowić zagrożenie dla jakości wód podziemnych i powierzchniowych [29, 23, 30]. Jedna trzecia ogólnej ilości arsenu wprowadzanego rocznie do środowiska pochodzi z ognisk antropogenicznych i szacowana jest na około 12 - 26 tys. t [31].

Problem potencjalnego zanieczyszczenia środowiska talem, ze względu na silnie toksyczne właściwości tego pierwiastka, jest również ważki. Metal ten i jego związki zaliczane są do trucizn. Nagromadzenie talu w organizmie niszczy istotne elementy komórek i powoduje zmiany genetyczne płodu, zaburzenia w układzie sercowo-naczyniowym, oddechowym i nerwowym, zmiany degeneracyjne w nadnerczach, alopecję, uszkodzenia wątroby i nerek oraz utratę słuchu i wzroku [32].

Tal jest metalem rozproszonym w środowisku i niezwykle rzadko tworzy własne minerały – siarczki i selenki związane z arsenem, miedzią, ołowiem, rtęcią i srebrem: lorandyt TlAsS_2 , vrbait $\text{Tl}_4\text{Hg}_3\text{Sb}_2\text{As}_8\text{S}_{20}$, hutchinsonit $\text{PbTlAs}_5\text{S}_9$, crookesyt $(\text{Cu}, \text{Tl}, \text{Ag})_2\text{Se}$ i inne [33, 34]. Tal najczęściej podstawia diadochowo potas w strukturach krzemianów (głównie skaleni i łyszczyków) [35]. W minerałach tych zawartości talu wynoszą od około 1 do ponad 100 ppm [34]. Średnia zawartość talu w skorupie ziemskiej oceniana jest na 0,85 - 1 mg/kg [17].

W skałach magmowych średnie zawartości talu wahają się od 0,05 ppm w skałach ultrazasadowych do 1,1 ppm w skałach granitowo-ryolitowych [35, 36]. W strefie wietrzenia tal jest przechwytywany przez minerały wtórne (np. jarosyt, jarosyt ołowiowy i minerały ilaste). Tal wiązany jest również przez wodorotlenki żelaza i manganu oraz materię organiczną. Jego średnia zawartość w skałach ilastych wynosi 0,5 - 2 mg/kg, a w piaskowcach i skałach węglanowych odpowiednio 0,4 - 1 i 0,01 - 1,5 mg/kg [17].

Uruchamianie talu do środowiska związane jest przede wszystkim z wysokotemperaturowym przetwarzaniem surowców, w których jest obecny w niewielkich ilościach. Źródłem antropogenicznego zanieczyszczenia środowiska talem są procesy hutnictwa rud cynku, ołowiu i żelaza, spalanie węgla, produkcja kwasu siarkowego, cementu, szkła, zwłaszcza szkła optycznych, farb i pigmentów, stopów specjalnych, elementów półprzewodnikowych, katalizatorów, związków akrylowo-talowych (używanych w syntezach organicznych), pestycydów (głównie środków gryzoniobójczych), aparatury pomiarowej i depilatorów oraz stosowanie nawozów fosforowych. Przenikanie talu do środowisk powierzchniowych może następować również ze składowisk odpadów z elektrociepłowni i zużytych akumulatorów. Oszacowano, że w ciągu roku ze wszystkich źródeł uruchamiane jest około 2000 t talu [37].

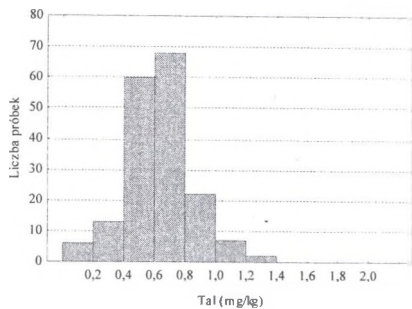
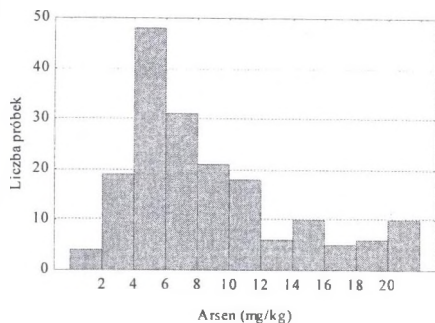
3. Zakres i metodyka badań

Do badań pobrano próbki z 41 złóż surowców ilastych i 20 złóż surowców węglanowych, różniących się genezą i wiekiem. Próbki surowców ilastych pobrano ze złóż plejstocenijskich iłów zastoiskowych: Lajsy, Lewkowo Stare, Lębork, Przechowo, Rudak, Gołębiewo, Plecewice i Złocieniec, glin zwałowych ze złóż: Dąbrowa i Brzeziny, utworów eolicznych ze złóż: Sabaudia i Izbica, iłów elbląskich ze złóż: Suchacz i Kadyny, miopliocenijskich iłów poznańskich ze złóż: Chwalimierz, Fordon, Kunice, Osiek n. Notecią, Rudzienko, Witaszyce, Brzostów i Słowiany, iłółupków warstw krośnieńskich – ze złoża Biecz, mioceńskich iłów krakowieckich ze złóż: Kupno, Odonów i Harasiuki, iłów grabowieckich ze złoża Moszczenica, iłów warstw skawińskich ze złoża Zesławice, iłów towarzyszących pokładom węgla brunatnego ze złóż Belchatów, Kazimierz i Turów, iłów septariowych ze złoża

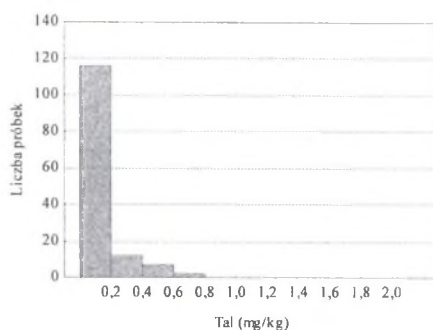
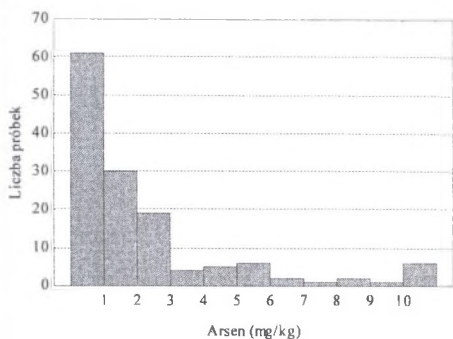
Śmierdnica, kredowych utworów ilastych ze złoże Maria i Wąwał, jurajskich ilów ze złoże Rusko-Jaroszów, Paszkowice, Kozłowice i Gnaszyn, oraz triasowych ilów ze złoże Ligota Dolna, Chełsty i Patoka. Próbkę surowców węglanowych pobrano z plejstoceniowego złoże Objezierze, kredowych złoże: Mielnik i Chełm, jurajskich wapieni i margli ze złoże: Trębaczów, Gliniany, Ożarów, Barcin, Małogoszcz, Ogrodzieniec i Rudniki, triasowych utworów ze złoże: Tarnów-Opolski, Opole (Odra II) i Strzelce Opolskie, wapieni karbońskich ze złoże Czatkowice, dewońskich wapieni ze złoże: Dubie, Kowała, Nowiny i Miedzianka oraz kambryjskich utworów ze złoże: Wojcieszów i Ołdrzychowice. Ze złoże surowców ilastych pobrano od 1 do 6 próbek, a ze złoże surowców węglanowych od 4 do 13 próbek, zależnie od ich zmienności litologicznej. Łącznie do badań pobrano 178 próbek surowców ilastych i 137 próbek surowców węglanowych. We wszystkich próbkach badanych surowców, poddanych pełnemu rozkładowi, określono zawartość arsenu i talu metodą ICP-MS (spektrometria mas ze wzbudzeniem plazmowym) przy użyciu aparatu ELAN DRC II, Perkin Elmer (USA). Granica oznaczalności dla arsenu wynosił 1 mg/kg, a talu 0,2 mg/kg. Przy obliczaniu parametrów statystycznych: średniej arytmetycznej i średniej geometrycznej i mediany w przypadku próbek, w których zawartość oznaczanego pierwiastka była poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody analitycznej przyjęto zawartość równą połowie granicy oznaczalności, chociaż rzeczywiste zawartości w niektórych próbkach mogą być niższe.

4. Wyniki i dyskusja

W analizowanych surowcach ilastych stwierdzono arsen w zakresie zawartości od 2 do 29 mg/kg (rys. 1), jego średnia zawartość wynosiła 9 mg/kg, a średnia geometryczna i mediana - 8 mg/kg. Średnie geometryczne zawartości arsenu w surowcach ilastych pochodzących z różnych złoże były w zakresie od 4 do 20 mg/kg (rys. 2). Podwyższoną zawartością arsenu wyróżniają się ility mioplioceniowe serii poznańskiej ze złoże Kunice, oligoceniowe ility septariowe (Śmierdnica), gliny zwałowe ze złoże Dąbrowa i ility krakowieckie ze złoże Harasiuki.



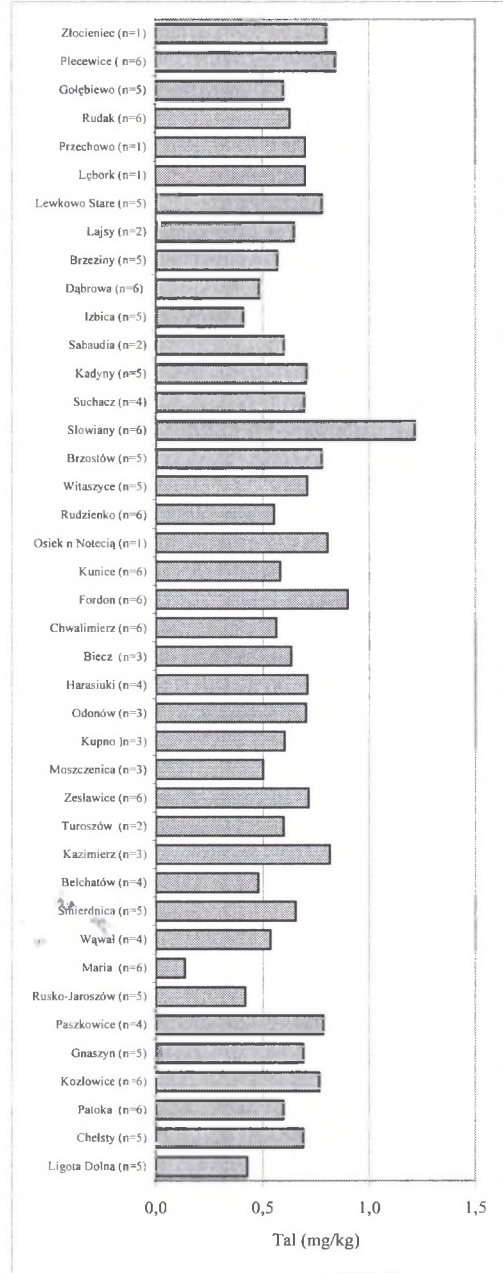
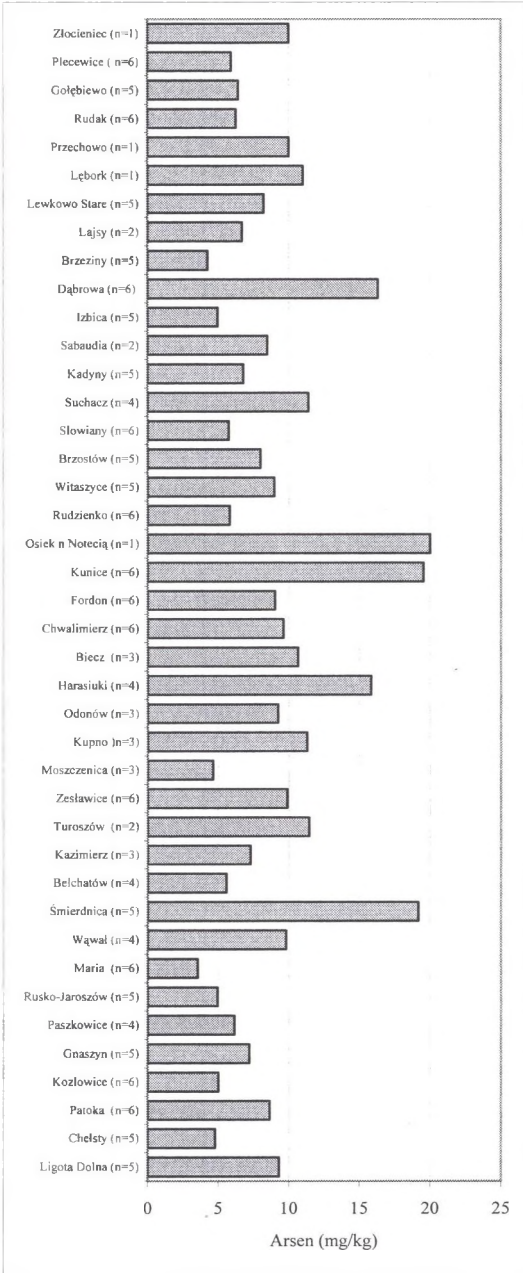
Surowce ilaste



Surowce węglanowe

Rys. 1. Histogramy zawartości arsenu i talu w krajowych surowcach ilastych i węglanowych
Fig. 1. Histograms of arsenic and thallium contents in domestic clayey and carbonate raw materials

Zaś najniższe zawartości arsenu były charakterystyczne dla górnokredowych piaskowców kaolinitowych złoża Maria, glin zwałowych ze złoża Brzeziny, triasowych osadów jeziornych złoża Chelsty oraz iłów grabowieckich ze złoża Moszczenica. Średnia zawartość arsenu w skałach ilastych świata jest w zakresie 5 - 13 mg/kg [18]. W większości zbadanych polskich złóż średnia zawartość arsenu znajduje się w tym przedziale. W surowcach ilastych obecność arsenu jest najprawdopodobniej związana z występowaniem w nich związków żelaza. Krajowe surowce ilaste charakteryzują się dużą zmiennością zawartości żelaza - od poniżej 1% do kilkunastu procent [38]. Niską zawartością żelaza (2-4%) cechują się utwory lessowe, gliny zwałowe i mułki zastoiskowe. Bogatsze w ten pierwiastek (5-6%) są utwory trzeciorzędowe (iły septariowe, iły krakowieckie, iły poznańskie), a najwyższą jego zawartością wyróżniają się rudonośne iły jurajskie (6-9%).



Rys. 2. Średnie geometryczne zawartości arsenu i talu w surowcach ilastych
 Fig. 2. The mean geometric arsenic and thallium contents in clay raw materials

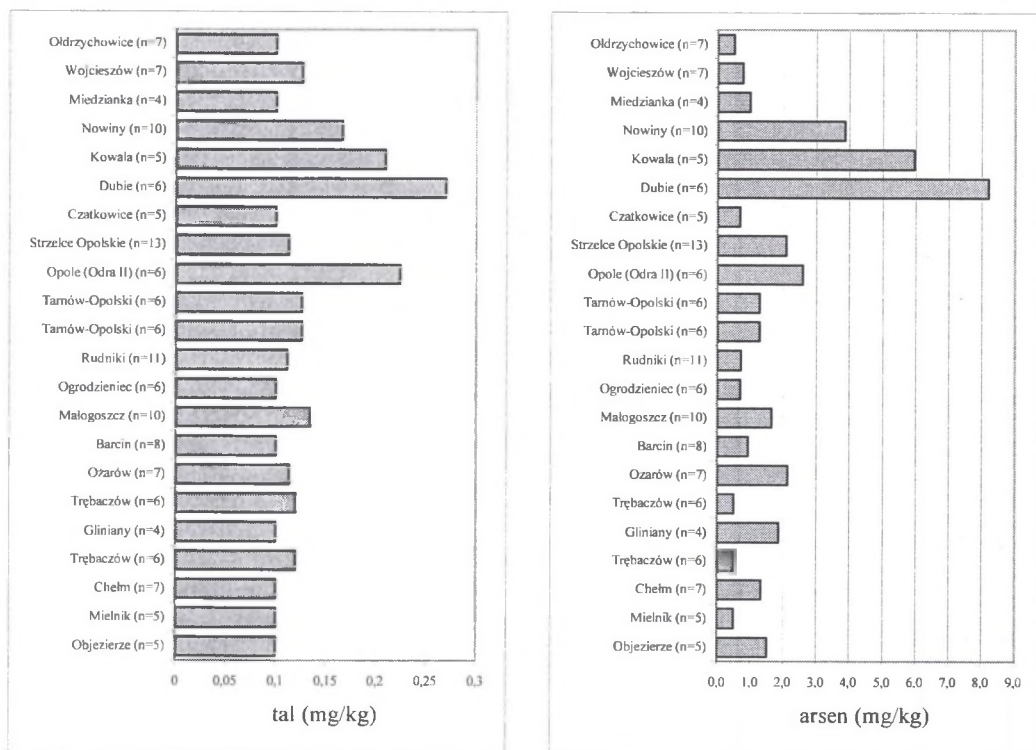
W surowcach ilastych o największym znaczeniu gospodarczym ility zastoiskowe zawierały średnio 7 mg/kg arsenu, ility poznańskie – 9 mg/kg, a ility krakowieckie – 12 mg/kg. Surowce ilaste bogatsze w żelazo charakteryzują się nieco wyższymi zawartościami arsenu.

W skałach węglanowych arsen stwierdzono w zakresie od <1 do 52 mg/kg (rys. 1), jego średnia zawartość wynosiła 3,0 mg/kg, a średnia geometryczna i mediana – 1 mg/kg. Średnie zawartości arsenu w surowcach węglanowych zbadanych złóż wahają się od 1 do 8 mg/kg (rys. 3). Wapienie dewońskie ze złóż: Dubie, Kowala i Nowiny zawierają wyższe zawartości arsenu (6-8 mg/kg) w porównaniu z pozostałymi złożami (1-2 mg/kg). Najniższe zawartości arsenu stwierdzono w surowcach ze złóż: Mielnik i Oldrzychowice. Średnie zawartości arsenu w polskich złożach surowców węglanowych są podobne do średnich zawartości As w skałach węglanowych świata, które przeciętnie zawierają go w ilości 1-2,5 mg/kg [18]. Dla przeważającej większości zbadanych złóż średnia zawartość arsenu mieści się w tym przedziale. Jedynie surowce węglanowe pochodzące z dewońskich złóż: Dubie, Kowala i Nowiny charakteryzują się wyższymi średnimi zawartościami arsenu.

Tal w surowcach ilastych występuje w zakresie od 0,1 do 1,3 mg/kg, jego średnia zawartość wynosi 0,7 mg/kg, średnia geometryczna – 0,6 mg/kg, a mediana – 0,7 mg/kg. Średnie zawartości talu w zbadanych złożach wahały się od 0,1 do 1,2 mg/kg (rys. 2). Najwięcej talu zawierają osady ze złoża Słowiany i Fordon, najmniej ze złoża Maria, Rusko-Jaroszów, Izbica i Ligota Dolna. Średnia zawartość talu w skałach ilastych świata wynosi 0,5-2 mg/kg [17]. Średnie zawartości tego pierwiastka w zbadanych surowcach mieszczą się w tym przedziale i z wyjątkiem surowców złoża Słowiany (1,2 mg/kg) są one niższe od 1 mg/kg. W surowcach ilastych mających największe znaczenie gospodarcze – ility zastoiskowych, ility poznańskich i ility krakowieckich średnia zawartość talu jest taka sama i wynosi 0,7 mg/kg. Surowce te charakteryzują się również zbliżoną zawartością potasu [38], co może wskazywać, że tal jest przede wszystkim związany ze skaleniami i łyszczykami, w których podstawia diadochowo potas. W mniejszym stopniu obecność talu można łączyć ze związkami żelaza, które w surowcach ilastych występują w zmieniającym się w szerokim przedziale zawartości.

W surowcach węglanowych zawartość talu mieści się w zakresie od 0,1 do 0,8 mg/kg, jego średnia wynosi 0,2 mg/kg, a mediana i średnia geometryczna były < 0,2 mg/kg. Średnie zawartości talu w surowcach pochodzących z poszczególnych złóż były najczęściej niższe od

0,2 mg/kg. Nieznacznie podwyższona zawartość talu występuje w surowcach ze złóż: Dubie, Kowala i Nowiny (rys. 3).



Rys. 3. Średnie zawartości arsenu i talu w surowcach węglanowych
Fig. 3. The mean arsenic and thallium contents in carbonate raw materials

W skałach węglanowych świata zawartość talu obejmuje zakres 0,01-1,5 mg/kg. W porównaniu do tej wartości krajowe surowce węglanowe charakteryzują się bardzo niską zawartością talu (najczęściej <0,2 mg/kg). Jedyne surowce ze złóż dewońskich Dubie, Kowala i Nowiny zawierają nieco wyższe zawartości. Niskie zawartości talu w surowcach węglanowych pozostają w sprzeczności z doniesieniami przytaczanymi w wielu publikacjach z zakresu geochemii środowiskowej, które wskazują, że bardzo ważnym źródłem emisji talu do środowiska jest przemysł cementowy. W emisjach z cementowni źródłem talu zapewne nie są przetwarzane w nich surowce węglanowe, charakteryzujące się niskimi koncentracjami Tl. Źródłem emisji talu może być węgiel wykorzystywany jako paliwo, spalanie w piecach cementowni odpadów zawierających tal lub stosowanie węglanowych odpadów górniczych z kopalń rud metali.

Przyjmując jako podstawę do obliczeń średnie geometryczne zawartości arsenu i talu w eksploatowanych w Polsce surowcach oraz dane o wydobyciu kopalin w 2005 r. oszacowano roczne wydobycie arsenu z kopalinami ilastymi na 40 t, a z surowcami węglanowymi na 17 t. Szacunkowa ilość talu wydobyta z surowcami ilastymi wynosi 3 t, a z kopalinami węglanowymi – 1,7 t.

5. Wnioski

1. W większości krajowych złóż surowców ilastych średnia zawartość arsenu nie odbiega od średnich zawartości tego pierwiastka w skałach ilastych. Spośród surowców ilastych o największym znaczeniu gospodarczym ility zastoiskowe zawierają średnio 7 mg/kg arsenu, ility poznańskie – 9 mg/kg, a ility krakowieckie – 12 mg/kg.

2. W przeważającej większości badanych złóż surowców węglanowych średnia zawartość arsenu jest zbliżona do jego średniej zawartości w skałach węglanowych. Jedynie surowce węglanowe pochodzące z dewońskich złóż: Dubie, Kowala i Nowiny charakteryzują się wyższymi średnimi zawartościami arsenu (6-8 mg/kg).

3. Przeciętne zawartości talu w krajowych surowcach ilastych są niższe od 1 mg/kg. W surowcach ilastych – ility zastoiskowych, ility poznańskich i ility krakowieckich średnia zawartość talu wynosi 0,7 mg/kg.

4. Krajowe surowce węglanowe charakteryzują się bardzo niskimi zawartościami talu (<0,2 mg/kg) w porównaniu do średniej zawartości tego pierwiastka w skałach węglanowych świata. Jedynie surowce ze złóż dewońskich: Dubie, Kowala i Nowiny zawierają nieco wyższe zawartości tego pierwiastka (0,2 -0,3 mg/kg).

BIBLIOGRAFIA

1. Chipera S., Bish D.: Thermal evolution of fluorine from smectite and kaolinite. *Clays and Clay Minerals* 50 (1): 38-46, 2002.
2. US EPA: Compilation of Air Pollutant Emission Factors. Vol. 1: Stationary Point and Area Sources, AP 42, Section 11.3 Bricks and related Clay. www.epa.gov/ttn/chief/ap42.
3. Emissions estimation technique manual for bricks ceramics and clay product manufacturing. www.npi.gov.au/kandbooks/aproved_handbook/pubs
4. Witek B.: Pierwiastki śladowe w ility trzeciorzędowych a obszarze centralnej części boku przedsudeckiego – występowanie i rozdział fazowy. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne*, zesz. 4. 136-140, 1993.

5. Muszyński M., Wyszomirski P.: Cyrkon i minerały tytanu w kaolinach dolnośląskich. *Pol. Tow. Miner. - Pr. Spec.*, 1, 129 – 134, 1991.
6. Wyszomirski P.: Geochemia wybranych pierwiastków śladowych w kaolinach dolnośląskich. *Zeszyty Naukowe AGH. Geologia*, z. 53: 1-155, 1992.
7. Wyszomirski P., Muszyński M., Szydłak T.: Geochemia pierwiastków śladowych w skałach ilastych liasu północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich. *Mater. Konf. w 25-lecie PTMin. Pol. Tow. Miner. - Pr. Spec.*, 5, 210-212, 1994.
8. Borkowski J., Ślusarek M.: Technologia odzysku dolomitu z odpadów poflotacyjnych rejonu bolesławsko-olkuskiego. III Międzynarodowa konferencja „Dolomit w gospodarce narodowej” Gliwice-Szczyrk 1987.
9. Grabowski M., Maziarz E., Baran W.: Wybrane zagadnienia techniczno-technologiczne produkcji dolomitu dla celów rolniczych w GZD Bytom. III Międzynarodowa konferencja „Dolomit w gospodarce narodowej” Gliwice-Szczyrk, 1987.
10. Dyląg J., Gientka M., Krystkiewicz E., Malon A., Piotrowska A., Przeniosło S., Siekiera D., Skrzypczyk L., Szczygielski W., Tymiński M., Chojęta H., Bońda R.: Bilans zasobów kopalin i wód podziemnych w Polsce. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 2006.
11. Kozydra Z., Śnieżek P.: Surowce ilaste przemysłu materiałów budowlanych. [w:] *Budowa geologiczna Polski t. VI Złoża surowców mineralnych* s. 550-559. Wyd. Geologiczne Warszawa, 1987.
12. Wyrwicka K.: Surowce wapienne [w:] *Budowa geologiczna Polski t. VI Złoża surowców mineralnych*, s. 581-615. Wyd. Geologiczne Warszawa, 1987.
13. Vaughan D.: Arsenic. *Elements* 2(2): 71-75, 2006.
14. Seńczuk W.: Toksykologia. PZWL, Warszawa 2002.
15. Charlet L., Polya D.: Arsenic In shallow, reducing groundwaters In Southern Asia: An environmental health disaster. *Elements* 2 (2): 91-96, 2006.
16. Hopenhayn C.: Arsenic in drinking water: Impact on human health. *Elements* 2(2): 103-107, 2006.
17. Kabata-Pendias A., Mukherjee A.: Trace elements from soil to human. Springer, 2007.
18. Paulo A., Strzelska-Smakowska B.: Arsen pod koniec XX wieku. *Przegląd Geologiczny* 48 (10): 875- 882, 2002.
19. Reiman C., Siewers U., Tarvainen T., Bitjukova L., Eriksson J., Gilucis A., Gregorauskiene V., Lukashev V., Matinian N.N., Pasieczna A., – BALTIC SOIL SURVEY. *EXPLORE*, 107: 1-7, 2000.
20. Manning B., Goldberg S.: Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral – water interface. *Environmental Science and Technology* 31: 2005-2011, 1997.
21. Carrillo-Chavez A., Drever J., Martinez M.: Arsenic content and groundwater geochemistry of the San Antonio-El Triunfo, Carrizal and Los Planes aquifers in southernmost Baja California, Mexico. *Environmental Geology* v. 39: 1295-1303, 2000.
22. Craw D., Chapell D., Reay A.: Environmental mercury and arsenic sources in fossil hydrothermal systems, Northland, New Zealand. *Env. Geol.* 39 (8): 875- 887, 2000.
23. Craw D., Koons P., Chapell D.: Arsenic distribution during formation and capping of an oxidized sulphidic minesoil, Macraes mine, New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration* 76: 13-29, 2002.
24. Nickson R., McArthur J., Ravenscroft P., Burgess W., Ahmed K.: Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry* 15: 403-413, 2000.

25. **Bowell R., Morley N., Din V.:** Arsenic speciation in soil porewaters from the Ashanti Mine, Ghana. *Applied Geochemistry* 9: 15-22, 1994.
26. **Jones C., Inskeep W., Bauder J., Keith K.:** Arsenic solubility and attenuation in soils of the Madison River Basin, Montana: Impacts of long-term irrigation. *Journal Environmental Quality*. 28:1314-1320, 1999.
27. **Donahue R., Hendry M., Landine P.:** Distribution of arsenic and nickel in uranium mill tailings. *Applied Geochemistry* 15: 1097-1119, 2000.
28. **Juilliot F., Ildefonse P. Morin G., Calas G., Kersabiec M., Benedetti M.:** Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site: mineralogical and geochemical control. *Applied Geochemistry* 14: 1031-1048, 1999.
29. **Carrillo-Chavez A., Drever J.:** Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio-El Triunfo mining area, Baja California, Mexico. *Environmental Geology* 35: 251-257, 1998.
30. **Azcue J., Nriagu O.:** Arsenic forms in mine-polluted sediments of Moira Lake, Ontario. *Environment International*. 19 : 405-415, 1993.
31. **Nriagu J. O., Pacyna J.:** Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace metals. *Nature*, 333: 134-178, 1988.
32. **Repetto G., Del Peso A., Repetto M.:** Human Thallium Toxicity. In *Thallium in the Environment*. Nriagu J.O. (ed.). J. Wiley Series „*Advances in Environmental Science and Technology*”, .29, 167 – 200, 1998.
33. **Bariand P., Cesbron F., Geffroy J.:** Les Mineraux. Editions du BRGM. vol.2: 197-204,1978.
34. **Ivanov V.V., Juszko-Zacharova O.E.:** Tallij. [W:] *Geologiczeskij spravocznik po siderofil’nym i chalkofil’nym riedkim metallam: 157-207*. Niedra. Moskwa, 1989.
35. **De Vos W., Tarvainen T., (Chief-editors), Salminen R., Reeder S., De Vivo B., Demetriades A., Pirc S., Batista M., J., Marsina K., Ottesen R.T., O’connor P.J., Bidovec M., Lima A., Siewers U., Smith B., Taylor H., Shaw R., salpeteur I., Gregorauskiene V., Halamic J., Slaninka I., Lax K., Gravesen P., Birke M., Breward N., Ander E.L., Jordan G., Duris M., Klein P., Locutura J., Bel-Lan A., Pasieczna A., Lis J., Mazreku A., Gilucis A., Heitzmann P., Klaver G., Petersell V.:** *Geochemical atlas of Europe. Part 2, Geological Survey of Finland, Espoo, 2006*
36. **Nriagu J.O.:** History, production and uses of thallium. [In:] *Thallium in the Environment*. Nriagu J.O. (ed.). J. Wiley Series „*Advances in Environmental Science and Technology*”, vol. 29: 1-14, 1998.
37. **Reimann C., Åyräs S., Cherkusin V., Bogatyrew I., Boyd R., Caritat P, Dutter R., Finne T.E., Halleraker J.H., Jæger Ø., Kashulina G., Lehti O., Niskavaara H., Pavlov V., Räsänen M.L., Strand T. & Voldent T.:** *Environmental Geochemical Atlas of the Central Barents Region. Geological Survey of Norway. Trondheim, 1998.*
38. **Nieć M., Ratajczak T.:** *Złoża kopalni ilastych do produkcji ceramiki budowlanej, kruszyw lekkich i cementu. [w:] Surowce skale. Surowce ilaste. Wydawnictwo Instytutu GSMiE PAN. Kraków 2004.*

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Tadeusz Ratajczak