

**AUTOREFERAT**  
przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych

dr inż. Tomasz Bajda

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie  
Kraków 2011

## 1. Życiorys naukowy

Tomasz Bajda

### Dane osobiste

Data urodzenia:

Adres domowy:

### Wykształcenie

- tytuł magistra**      **1997.09**  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska  
specjalność: ochrona środowiska  
Praca magisterska: „Lokalizacja i próba neutralizacji źródła skażeń chromem gruntów i wód studziennych w Zabierzowie” wykonana pod kierunkiem dr J. Tarkowskiego
- stopień doktora**      **2004.01**  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska  
specjalność: mineralogia, petrografia, geochemia  
Praca doktorska: „Geochemia chromu w glebach zanieczyszczonych jego związkami i zapobieganie skażeniom przez zastosowanie sorbentów mineralnych” wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. A. Maneckiego
- Zatrudnienie**      Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska  
Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii  
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków  
tel. 126172374, e-mail: bajda@geol.agh.edu.pl
- Przebieg pracy zawodowej**
- 1995-1996 – staż asystencki**  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska  
Zakład Mineralogii, Petrografii i Geochemii
- 1997-2001 – studia doktoranckie**  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
- 2001-2005 – asystent**  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska  
Zakład Mineralogii, Petrografii i Geochemii
- 2005-aktualnie - adiunkt**  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska  
Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii

## **Dorobek i osiągnięcia naukowe**

Studia na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie rozpocząłem w 1992 roku na kierunku Górnictwo i Geologia. Przez pierwsze trzy semestry studiowałem na specjalności „Hydrogeologia i geologia inżynierska” a od czwartego semestru na specjalności „Ochrona środowiska przyrodniczego”. Na IV roku studiów zainteresowałem się problemem zanieczyszczenia związkami chromu gleb i wód gruntowych w Zabierzowie koło Krakowa. Początkowo we współpracy z Urzędem Miasta w Krakowie a potem pod kierunkiem dr Jana Tarkowskiego z AGH podjąłem badania nad określeniem lokalizacji i dokonaniem próby neutralizacji źródła skażeń. Efektem pracy było zlokalizowanie źródła zanieczyszczeń oraz skonstruowanie mapy rozkładu koncentracji chromu(VI) w wodach podziemnych na terenie Zabierzowa. Opis form występowania związków chromu w glebach wokół zlokalizowanego źródła zanieczyszczeń (budynek nieczynnej galwanizerni) pozwolił na ocenę ryzyka dalszego zanieczyszczania wód studziennych. Praca magisterska wraz z niezależną ekspertyzą wykonaną przez specjalistów z Politechniki Krakowskiej stała się podstawą do podjęcia decyzji o wyburzeniu budynku i usunięciu skażonej warstwy gleby. Prace likwidacyjne zostały wykonane w 1999 roku. Praca magisterska została opublikowana w zeszycie Prac Mineralogicznych (zał. 3, pkt 1, poz. 2). W roku 1997 przyjęty zostałem na studia doktoranckie na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, moim opiekunem został prof. dr hab. inż. Andrzej Manecki. W czasie studiów kontynuowałem badania nad geochemią związków chromu w glebach zanieczyszczonych przez przemysł chemiczny, hutniczy, materiałów ogniotrwałych, garbarski. Analizowałem wpływ rodzaju zanieczyszczeń na formy mineralne i chemiczne Cr(III) i Cr(VI) w glebach. Kolejnym tematem moich badań, od roku 2000, były naturalne i odpadowe sorbenty mineralne wykorzystywane do sorpcji związków chromu. Wstępne studia stały się podstawą do złożenia wniosku grantowego, który zaowocował otrzymaniem grantu badawczego finansowanego przez Komitet Badań Naukowych nt. „Adsorpcja związków chromu przez naturalne i odpadowe surowce mineralne” (2000-2001). Do najważniejszych uzyskanych wtedy wyników zaliczam określenie zdolności sorpcyjnych

naturalnych i odpadowych surowców mineralnych występujących w Polsce, jak darniowa ruda żelaza, torf, kaolin szlamowany, łupek smektytwo-zeolity, ilowiec smektytowy i popiół lotny po spalaniu węgla brunatnego. Oceeniłem stabilność połączeń zaadsorbowanych związków chromu na powierzchni sorbentów. Zbadałem kinetykę sorpcji Cr(III) i Cr(VI) oraz redukcji Cr(VI) do Cr(III), efekt konkurencyjności adsorpcyjnej anionów dla Cr(VI). Opisałem mechanizm sorpcji, w tym udział sorpcji fizycznej (niespecyficznej), chemisorpcji (sorpcji specyficznej) i wymiany jonowej w wyniku reakcji jonów chromu z powierzchnią adsorbentów. Uzyskane wyniki zaprezentowałem na czterech konferencjach międzynarodowych w 2000 i 2001 roku (zał. 3, pkt 2, poz. 2,3,5 oraz pkt 1, poz. 3,26). Uzyskane wyniki stanowiły podstawę obronionej w 2004 roku pracy doktorskiej „Geochemia chromu w glebach zanieczyszczonych jego związkami i zapobieganie skażeniom przez zastosowanie sorbentów mineralnych” wykonanej pod kierunkiem prof. A. Maneckiego, która wyróżniona została nagrodą Rektora AGH. Pokłosem pracy doktorskiej było opublikowanie artykułu (zał. 3, pkt 1, poz. 8) poświęconego chromatytowi  $\text{Ca}[\text{CrO}_4]$ , który wykrystalizował w wyniku reakcji ścieków galwanizerskich z wapieniami występującymi w podłożu galwanizerni w Zabierzowie. Chromatyt to niezwykle rzadki minerał stwierdzony do tej pory w kilku miejscach na świecie, głównie na terenach pustynnych Jordanii i Izraela. Po opublikowaniu artykułu w 2005 roku otrzymywałem kilka razy prośby o recenzje manuskryptów artykułów poświęconych rzadkim minerałom chromu(VI), w tym pracy złożonej do American Mineralogist.

W pierwszym okresie po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałem badania nad zastosowaniem naturalnych i syntetycznych sorbentów mineralnych do sorpcji kationowych i anionowych form metali. Głównym celem tych prac było wyjaśnienie mechanizmu sorpcji metali na zeolitach, głównie klinoptilolitach oraz smektytach przy użyciu atomowej spektroskopii absorpcyjnej oraz spektroskopii oscylacyjnej. Efektem były publikacje i wystąpienia konferencyjne (zał. 3, pkt 1, poz. 6,7,10,14,29 oraz pkt. 2, poz. 9,19,49). Publikacje te były dotychczas cytowane w sumie 30 razy, co świadczy o zainteresowaniu środowiska tematyką tych badań. Prace były prowadzone wspólnie z zespołem dr hab. inż. W. Mozgawy z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH. W pracach tych przedstawiliśmy możliwość stwierdzenia zmian, jakie pojawiają się w

widmach spektroskopowych zeolitów po procesie sorpcji Pb(II), Cd(II), Cr(III), Ag(I), Zn(II), Ni(II), Cu(II). Nowatorstwem wykonanych badań było stwierdzenie, że oprócz dominujących procesów wymiany jonowej na zeolitach, które można identyfikować na podstawie zmian w zakresie pseudosieciowym w widmach IR zachodzi także sorpcja chemiczna. Zmiany spowodowane chemisorpcją widoczne są na widmach Ramana, gdzie widoczne są efekty w postaci modyfikacji pasm charakterystycznych dla drgań kompleksu tetraedru 4–4=1. Najprawdopodobniej wywołuje je postępująca deformacja 4-członowych pierścieni występujących w strukturze klinoptilolitu. Badania nad wykorzystaniem spektroskopii absorpcyjnej i oscylacyjnej do analizy procesów sorpcji metali na krzemianach były w okresie od 2002 do 2011 roku finansowane w ramach trzech grantów KBN („Budowa zeolitów i ich nowe zastosowania w ceramice”, 1999-2002; „Materiały ceramiczne oparte na zeolitach”, 2004-2007) i MNiSW („Struktura i właściwości zeolitów i smektytów oraz ich zastosowanie do otrzymywania nowych tworzyw ceramicznych”, 2009-2011). Byłem w nich odpowiedzialny za zagadnienia dotyczące sorpcji metali na naturalnych i modyfikowanych organicznie zeolitach i smektytach. Podsumowania dotychczas uzyskanych wyników w zakresie zdolności sorpcyjnych karpackich ilowców klinoptilolito-montmorillonitowych dokonałem z zespołem współautorów w monografii poświęconej polskiemu sorbentom mineralnym (zał. 3, pkt 1, poz. 42).

W kolejnych latach do badań nad zdolnościami sorpcyjnymi krzemianów dołączyłem zagadnienia sorpcji anionów, głównie chromianów, arsenianów, fosforanów, na organo-zeolitach i organo-smektytach. Pochodne organiczne minerałów krzemianowych powstają na drodze sorpcji długołańcuchowych wielocząsteczkowych soli amoniowych, jak bromek hexadecylotrimetyloamoniowy (HDTMA-Br) czy bromek dodecylotrimetyloamoniowy (DDTMA-Br) na powierzchni minerałów krzemianowych oraz w przestrzeniach międzypakietowych minerałów ilastych. Tak zmodyfikowany minerał z natury mający właściwości kationowymienne staje się sorbentem form anionowych. Wspólnie z prof. dr hab. Z. Kłapytą z AGH pracujemy od 2006 roku nad wytlumaczeniem mechanizmów reakcji anionów z warstwą organiczną organo-krzemianów. Pomimo, że pierwsze prace na świecie dotyczące tego zagadnienia powstały w połowie lat 90-tych dokładny mechanizm sorpcji jest wciąż przedmiotem dyskusji.

Wyniki naszych badań wskazują, że proponowany w literaturze mechanizm sorpcji anionów wyłącznie na drodze wymiany jonowej z tak zwanymi przeciwjonami („counter ion”), występującymi w strukturze surfaktantów nie odzwierciedla w pełni zachodzących reakcji. Nowatorstwem naszych badań jest zaproponowanie modelu, w którym chromiany i arseniany współwytrącają się z zaadsorbowanym na powierzchni kationem organicznym HDTMA tworząc z nim trudno rozpuszczalne sole lub półsole. Ich niska rozpuszczalność determinuje małą mobilność unieruchomionych anionów. Wyniki dotychczasowych badań zaprezentowaliśmy w publikacjach oraz na konferencjach tematycznych (zał. 3, pkt 1, poz. 23,36 oraz pkt 2, poz. 11,36). Ponadto, wspólnie z zespołem prof. W. Mozgawy zaproponowaliśmy zastosowanie spektroskopii oscylacyjnej do identyfikacji zmian, jakie zachodzą w strukturze i na powierzchni organo-zeolitów po zaadsorbowaniu na nich arsenianów, fosforanów, chromianów, siarczanów i azotanów (zał. 3, pkt 1, poz. 21). Dalsze prace nad właściwościami sorpcyjnymi modyfikowanych organicznie minerałów krzemianowych będą kontynuowane dzięki wsparciu finansowemu z Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu „Właściwości sorpcyjne mineralnych nanomateriałów hybrydowych otrzymanych na bazie minerałów z podgrupy kaolinitu” (2011-2014), którego kierownikiem jest dr inż. Jakub Matusik z Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Pełnię w nim rolę głównego wykonawcy odpowiedzialnego za eksperymenty sorpcji związków anionowych na pochodnych organicznych minerałów z grupy kaolinitu.

W latach 2004-2009 brałem udział w pracach zespołu prof. dr hab. inż. Tadeusza Ratajczaka nad genezą, składem i właściwościami sorpcyjnymi polskich darniowych rud żelaza. Badania posłużyły nie tylko rozpoznaniu aktualnych zasobów rud darniowych w Polsce, ale precyzyjnemu określeniu ich składu mineralnego i opracowaniu zastosowań w oczyszczaniu ścieków, gazów zawierających H<sub>2</sub>S i zanieczyszczonych gleb. Uzyskane wyniki zostały zaprezentowane w szeregu publikacji (zał. 3, pkt 1, poz. 13,22,24,25,30-32,38,41) oraz na konferencjach krajowych i międzynarodowych (zał. 3, pkt 2, poz. 10,24). Publikacje te składają się na unikatowy cykl prac dokumentujących właściwości i możliwości wykorzystania tych niezwykle ciekawych kopaliny i naturalnych sorbentów mineralnych. Wykonanie badań i powstanie publikacji było w dużej mierze możliwe dzięki grantowi zamawianemu z Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i

Gospodarki Wodnej („Ocena przydatności rud darniowych jako naturalnych sorbentów związków toksycznych w niektórych technologiach ochrony środowiska”, 2002-2004). Pełniłem w nim rolę koordynatora prac nad właściwościami sorpcyjnymi rud darniowych względem metali ciężkich. Podobną funkcję sprawowałem w grantie Ministerstwa Nauki i Informatyzacji realizowanym we współpracy z dr inż. Wojciechem Franusem z Politechniki Lubelskiej („Właściwości sorpcyjno-filtracyjne mieszanek kwarcowo-glaukonitowych wytworzonych na bazie piasków glaukonitowych Lubelszczyzny, 2005-2006”). Dotyczył on właściwości sorpcyjnych mieszanek kwarcowo-glaukonitowych wytworzonych na bazie piasków glaukonitowych Lubelszczyzny. Prowadziłem tam badania sorpcji dynamicznej związków ołowiu, cynku, kadmu i miedzi na piaskach glaukonitowych. Moja współpraca z dr W. Franusem dotyczy także prac nad utylizacją zeolitów syntetyzowanych z popiołów lotnych. Brałem udział w merytorycznym przygotowaniu oraz realizacji grantu finansowanego z Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (poddziałanie 1.3 „Wsparcie projektów B+R na rzecz przedsiębiorców realizowanych przez jednostki naukowe”) „Innowacyjna technologia produkcji zeolitów z popiołów lotnych”; 2009-2011 ([www.zeolit.pollub.pl](http://www.zeolit.pollub.pl)). Końcowym wynikiem projektu jest prototyp linii technologicznej produkcji zeolitów z popiołów lotnych. Partnerami przemysłowymi projektu są: Zakład Usług Technicznych i Recyklingu S.A., Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Handlowe UTEX, Producent Chemii Budowlanej STACHEMA.

Równoległe do badań nad sorpcją rozwijałem drugi główny kierunek moich zainteresowań naukowych: badanie przyczyn, mechanizmów krystalizacji i przemian minerałów z grupy apatytów ołowiowych w środowisku hipergenicznym. Badania te realizuję w bliskiej współpracy z dr hab. inż. Maciejem Maneckim z AGH oraz prof. Johnem Rakovanem z Miami University, Ohio w USA (dwóch moich magistrantów, absolwentów AGH, realizuje aktualnie prace doktorskie pod opieką prof. J. Rakovana). Mają one charakter badań podstawowych na użytek konkretnych aplikacji w dziedzinie rekultywacji skażonych gleb i neutralizacji skażeń Pb i As. Ogólną ideą tych badań jest przeprowadzanie syntez i reakcji minerałów w roztworach wodnych, identyfikacja zmian chemicznych w roztworze i zmian chemicznych i fazowych w ciele stałym, a następnie znalezienie termodynamicznych i kinetycznych przyczyn i mechanizmów przebiegu

obserwowanych reakcji i przemian. Szczególnym nowatorstwem tych badań jest dostrzeżenie braków w istniejącej wiedzy o właściwościach termodynamicznych wielu minerałów z grupy apatytów ołowionych i pokrewnych im fosforanów, arsenianów i wanadanów ołowiu, kadmu i cynku. Dlatego moje badania z zakresu mineralogii eksperymentalnej i syntez zmierzają m.in. do wyznaczenia entalpii tworzenia  $\Delta H_f$ , energii swobodnej tworzenia  $\Delta G_f$  i entropii tworzenia  $S_f$  oraz wynikających z nich stałych rozpuszczalności minerałów, których obecność w środowisku hipergenicznym może determinować mobilność i bioprzyswajalność metali ciężkich. Część badań eksperymentalnych przy użyciu mikroskopii elektronowej z wykorzystaniem dyfrakcji elektronów EBSD zrealizowałem podczas wyjazdu badawczego do Miami University w Ohio w marcu i kwietniu 2006 roku. Efektem tych eksperymentów i analiz są prace, w których oprócz szczegółowych danych termodynamicznych przedstawione są nowe poglądy na temat mechanizmów i przyczyn powstawania i przemian wybranych minerałów w strefie hipergenicznej (zał. 3, pkt 1, poz. 17,18,20,34,37,40 oraz zał. 3, pkt 2, poz. 14,17,26,31-33,35,40,42,44,46,57,59,60). Wiedza zdobyta przeze mnie podczas prowadzonych dotychczas prac zaowocowała przyznaniem grantu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki na temat „Precyzyjne oznaczenie stałych rozpuszczalności  $K_{sp}$  w zakresie 5 - 65°C oraz  $\Delta H_f$ ,  $\Delta G_f$ ,  $\Delta S$  i  $C_p$  dla apatytów w szeregach izomorficznych Ca-Pb-P-As-OH-Cl” (2011-2014). Wniosek grantowy przygotowywałem wspólnie z dr hab. M. Maneckim i prof. J. Rakovanem, jako partnerem zagranicznym. Badane będą apatyty syntetyzowane w Laboratorium Mineralogii Eksperymentalnej (AGH), którym się opiekuję. Analizy syntetycznych faz przy użyciu zaawansowanej dyfrakcji rentgenowskiej, mikroskopii elektronowej i promieniowania synchrotronowego będą wykonywane w laboratoriach amerykańskich. Zaprojektowany przeze mnie wspólnie z dr hab. M. Maneckim reaktor chemiczny posłuży do syntetyzowania roztworów stałych apatytów a następnie wyznaczania ich właściwości termodynamicznych.

Konsekwencją i rozwinięciem tych prac są badania nad ich praktycznym wykorzystaniem do optymalizacji zabiegów rekultywacyjnych skażonych gleb i ścieków m.in. przy użyciu fosforanowych nawozów rolniczych. Dotychczas uzyskane wyniki zostały zaprezentowane w szeregu publikacji oraz na konferencjach w kraju i za granicą (zał. 3, pkt 1, poz. 11,12,15,22,35 oraz zał. 3, pkt 2, poz. 25,39). Aktualnie kieruję



grantem MNiSW „Wpływ zabiegów rekultywacyjnych na mobilność ołowiu, cynku, kadmu i arsenu w glebach zdegradowanych przez górnictwo i hutnictwo cynkowo-ołowiowe na Górnym Śląsku” (2009-2012). Głównym celem projektu jest ocena wpływu zabiegów rekultywacyjnych, polegających na traktowaniu zanieczyszczonych gleb związkami fosforu, na mobilność ołowiu, cynku, kadmu i arsenu. Metody neutralizacji wpływu metali ciężkich na środowisko w skażonych glebach, ściekach lub odpadach poprzez wiązanie ich fosforanami (PIMS – Phosphate Induced Metal Stabilization) zyskały sobie bardzo dobrą renomę ze względu na skuteczność i stosunkowo niewielkie koszty. Jednakże obecnie pojawiają się wątpliwości, czy zmieniające się warunki geochemiczne w zanieczyszczonych glebach, jak pH, temperatura, skład chemiczny roztworów glebowych oraz działanie mikroorganizmów nie spowoduje w niektórych wypadkach drastycznego obniżenia trwałości wytrąconych fosforanów, prowadząc po pewnym okresie czasu do remobilizacji metali w środowisku hipergenicznym. Dlatego też w trakcie realizacji projektu porównałem wpływ kilkunastu różnych nawozów fosforanowych, sorbentów mineralnych i innych dodatków na efektywność unieruchamiania ołowiu, cynku i kadmu w zanieczyszczonych glebach. Ponadto opracowałem model równowagi hydrogeochemicznej między roztworami glebowymi a matrycą glebową przed i po reakcji ze związkami fosforu – na podstawie danych eksperymentalnych i modelowań komputerowych. Oceeniłem stabilność chemiczną wytrąconych fosforanów metali na drodze eksperymentów wymywalności w reakcji z roztworami kwasów i rozpuszczalników organicznych i nieorganicznych imitujących warunki w zanieczyszczonej glebie. Próbkę gleb użyte w eksperymentach pochodzą z rejonu Bukowna koło Olkusza, gdzie zlokalizowane są Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław” oraz hałdy odpadów hutniczych i poflotacyjnych. Dotychczasowe wyniki zaprezentowałem w pracy 22 (zał. 3, pkt 1) oraz na konferencjach międzynarodowych (zał. 3, pkt 2, poz. 48,51,53,54,57,59,60,61). Pozostałe dane są w trakcie opracowywania i staną się przedmiotem osobnych publikacji.

Kolejnym tematem realizowanym we współpracy z dr hab. M. Maneckim jest krystalochemia podstawień anionowych i ich wpływ na własności izostrukturnych minerałów z szeregu piromorfit-mimetyt-wanadynit. Celem badawczym prac objętych tym tematem jest określenie krystalochemicznych przyczyn wpływu podstawień

izomorficznych na systematyczne zmiany własności termodynamicznych w ciągłych roztworach stałych wymienionych minerałów. Dotyczą one mało poznanego zagadnienia podstawień anionów w strukturze apatyty ołowiu o ogólnym wzorze  $Pb_5(XO_4)Cl$ , gdzie za  $XO_4$  podstawiony może być jon  $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$  lub  $VO_4^{3-}$ . Do chwili rozpoczęcia tych badań nie istniała żadna publikacja na temat zmian trwałości termodynamicznej tych minerałów z podstawieniami anionów. Szczególnie przydatną metodą jest tutaj spektroskopia oscylacyjna a także zastosowanie metody rentgenograficznej dyfraktometrii proszkowej wysokiej rozdzielczości przy użyciu źródeł synchrotronowych. Badania wykonane przez mgr inż. Justynę Flis z AGH i dr Olafa Borkiewicza z Argonne National Laboratory w USA posłużyły precyzyjnemu oznaczeniu metodą Rietvelda struktur krystalicznych minerałów z szeregu piromorfit-mimetyt (zał. 3, pkt 1, poz. 16). Szczególnym przedmiotem moich zainteresowań w tej dziedzinie jest spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni i spektroskopia Ramana. W pracy numer 19 (zał. 3, pkt 1) bardzo szczegółowo opisałem zależność pomiędzy podstawieniami  $PO_4^{3-}$  i  $AsO_4^{3-}$  w strukturze mimetytu  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$  i piromorfitu  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  w świetle widm spektroskopowych ich szeregów izomorficznych. Stwierdziłem ścisłą zależność pomiędzy pozycją pasm oscylacyjnych anionów fosforanowych i arsenianowych a proporcją molową  $As/(As+P)$ . Zidentyfikowane zależności pozwalają na oszacowanie składu chemicznego analizowanych roztworów stałych na podstawie widm spektroskopowych. Dalszą konsekwencją tych badań jest określenie zmian trwałości termodynamicznej tych minerałów z podstawieniami anionów (zał. 3, pkt 1, poz. 20). W latach 2005-2008 prace nad powyższą problematyką realizowałem wspólnie z dr hab. M. Maneckim w ramach grantu naukowo-badawczego „Krystalochemia podstawień anionowych i ich wpływ na własności izostrukuralnych minerałów z szeregu piromorfit-mimetyt-vanadynit”. Efektem publikacyjnym są artykuły naukowe (zał. 3, pkt 1, poz. 15,16,19) oraz abstrakty konferencyjne (zał. 3, pkt 2, poz. 23,27,28,30,40).

Stworzenie laboratoryjnego warsztatu eksperymentalnego do syntez i reakcji minerałów w roztworach wodnych pozwoliło mi na rozszerzenie zakresu badań nad wspomnianą grupą apatytów ołowiu o układy bardziej skomplikowane. Prace dotyczą reakcji w systemach heterogenicznych: oprócz reagujących ze sobą minerałów i roztworów obecna jest dodatkowa faza stała, o dużej powierzchni sorpcyjnej

(tlenowodorotlenki żelaza, naturalne i modyfikowane minerały ilaste) (zał. 3, pkt 1, poz. 11,28,43,45). W ten sposób procesy rozpuszczania i krystalizacji są pod wpływem jednocześnie zachodzących procesów sorpcji i desorpcji. Dzięki temu, na osiągnięte termodynamiczne równowagi fazowe ma wpływ kinetyka procesów konkurencyjnych. Takie układy modelowe są bliższe rzeczywistym układom w środowisku glebowym.

Moje publikacje naukowe były po doktoracie nagradzane corocznie (za wyjątkiem roku 2008) indywidualnymi Nagrodami Rektora AGH za działalność naukową, w 2006 i 2009 roku była to nagroda najwyższa, I-go stopnia.

Jednym z istotnych aspektów mojego warsztatu naukowego jest dobra znajomość różnorodnych metod eksperymentalnych i analitycznych. Znajomość ta obejmuje podstawy teoretyczne i aplikacje oraz techniki poprawnej preparatyki próbek i obsługi urządzeń. Z racji mojego wykształcenia, zainteresowań naukowych i prowadzenia działalności dydaktycznej znam w teorii i praktyce instrumentalne metody analizy chemicznej, a w szczególności atomowej spektroskopii absorpcyjnej AAS i spektrofotometrii UV-vis. Od 1997 roku uprawiam elektronową mikroskopię skaningową SEM i mikroanalizę chemiczną (EDS i WDS). W latach 2000-2005 obsługiwałem mikrosondę elektronową Jeol JX-50A na WGGiOŚ AGH. Oprócz konwencjonalnych metod SEM/EDS interesuję się środowiskową mikroskopią elektronową oraz analizą dyfrakcji elektronów EBSD. Doświadczenia w tej materii zdobyłem podczas wyjazdu szkoleniowego do Miami University w Oxford, Ohio w 2006 roku. Zdobyte w ten sposób doświadczenie wykorzystuję w badaniach naukowych, głównie w mineralogii eksperymentalnej i syntezie oraz w pracy dydaktycznej (zajęcia z Mikroskopii elektronowej i mikroanalizy, Instrumentalnych metod analizy chemicznej). Kolejną grupą nowoczesnych metod analitycznych i eksperymentalnych, które stosuję od 2 lat w badaniach jest mikroskopia sił atomowych AFM. W tematykę wykorzystania AFM w badaniach eksperymentalnych zostałem wprowadzony przez dr hab. M. Maneckiego. Praktyczną znajomość metody nabyłem podczas wyjazdu badawczego do Weber State University w Ogden, Utah w 2009 roku. Jej owocem jest praca nr 44 (zał. 3, pkt 1) a manuskrypt kolejnej jest aktualnie w trakcie opracowywania. Jestem szczególnie zainteresowany rozwijaniem i doskonaleniem techniki obserwacji przy użyciu kuwety przepływowej „fluid cell”. Pozwala ona na prowadzenie w czasie rzeczywistym

obserwacji reakcji na powierzchni minerału zanurzonego w roztworze. Od początków mojej działalności naukowej wykorzystuję metody dyfrakcji rentgenowskiej oraz spektroskopię absorpcyjną w podczerwieni i spektroskopię Ramana do badań podstawień izomorficznych w minerałach.

Wykorzystując zdobyte doświadczenie w mineralogii eksperymentalnej zamierzam dalej rozwijać swoje zainteresowania w tym kierunku.

**Powstawanie, stabilność oraz przemiany  
arsenianów i fosforanów ołowiu w środowisku**

dr inż. Tomasz Bajda

**Komentarz autorski do zbioru publikacji  
stanowiących osiągnięcie naukowe**

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie  
Kraków 2011

## 1. Spis jednotematycznych publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

[B.1] Bajda T., Szmit E., Manecki M. 2007. Removal of As(V) from solutions by precipitations of mimetite  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ . In: Pawłowski L., Dudzińska M. & Pawłowski A. (Eds.), „*Environmental Engineering*”, 119-124. Taylor & Francis, New York, Singapore 2007.

[B.2] Matusik J., Bajda T., Manecki M. 2008. Immobilization of aqueous cadmium by addition of phosphates. *Journal of Hazardous Materials*, 152: 1332-1339.

[B.3] Bajda T. 2010. Solubility of mimetite  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$  at 5-55°C. *Environmental Chemistry*, 7: 268-278.

[B.4] Bajda T. 2011. Dissolution of mimetite  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$  in low-molecular-weight organic acids and EDTA. *Chemosphere*, 83: 1492-1501.

[B.5] Bajda T., Mozgawa W., Manecki M., Flis J. 2011. Vibrational spectroscopy study of mimetite- pyromorphite solid solutions. *Polyhedron*, 30: 2479-2485.

[B.6] Flis J., Manecki M., Bajda T. 2011. Solubility of pyromorphite  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  - mimetite  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$  solid solution series. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 1858-1868.

[B.7] Szrek D., Bajda T., Manecki M. 2011. A comparative study of the most effective amendment for Pb, Zn and Cd immobilization in contaminated soils from Upper Silesia, Poland. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46: 1491-1502.

## 2. Wprowadzenie

W ciągu ostatnich dziesięcioleci zanieczyszczenie związkami ołowiu i arsenu stało się jednym z najpoważniejszych problemów i zagrożeń człowieka oraz środowiska naturalnego. Głównym źródłem antropogenicznym ołowiu i arsenu w środowisku jest przemysł ciężki (górnictwo, hutnictwo), transport, rozwój aglomeracji miejskich, składowiska odpadów, przemysł chemiczny, farbiarski, stosowanie bogatych w ołów i arsen substancji i materiałów (paliwa, lakiery, pestycydy). Ołów nie jest pierwiastkiem mobilnym w środowisku hipergenicznym. Istotą zagrożenia jest zarówno przyswajanie przez ludzi cząstek stałych bogatych w ołów, jak i powolna, ale stała przemiana różnych substancji zawierających ołów w najbardziej niebezpieczną, bo przyswajalną, formę jonową  $Pb^{2+}$ . Arsen najczęściej występuje na szóstym i trzecim stopniu utlenienia, przy czym bardziej stabilny chemicznie a jednocześnie bardziej ruchliwy i powszechniejszy w środowisku jest As(V). Szkodliwe dla ludzi i zwierząt są obydwie jego formy.

Wciąż trwają poszukiwania lepszych metod usuwania zanieczyszczeń arsenem ze ścieków i gleb. Dotychczas stosowane metody skutecznie obniżają stężenia As w wodach i ściekach. Są jednak często nie tylko kłopotliwe ze względu na stosowanie warunków pH odbiegających od naturalnych czy ze względu na powstawanie nieskrystalizowanego osadu trudnego do oddzielenia od roztworu. Ich główną wadą jest to, że powstający osad stały, silnie wzbogacony w As, jest nietrwały w warunkach hipergenicznych a przez to kłopotliwy w składowaniu i niebezpieczny dla środowiska. Proponowana w poniższych pracach metoda opiera się na wprowadzaniu do roztworu odpowiednich ilości jonów ołowiu  $Pb^{+2}$  i chloru  $Cl^-$ , które w obecności jonów arsenianowych  $AsO_4^{-3}$  wytrącają się w postaci chloro arsenianu ołowiu - mimetytu  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ . Krystaliczna postać i duży ciężar właściwy mają zapewnić łatwość w oddzieleniu osadu od roztworu przez sedymentację lub filtrację. Bardzo mała rozpuszczalność w naturalnych warunkach, z minimum w zakresie pH między 4 a 7, oraz duża trwałość termodynamiczna (niska reaktywność) ma zapewnić stabilność odpadu pozwalając na bezpieczne i tanie składowanie.

Metoda strącania arsenu ołowiem była już proponowana w literaturze. Istniały jednak obawy, że w praktyce trudne będzie precyzyjne kontrolowanie

stechiometrycznych ilości dodawanego ołowiu, co w efekcie prowadziłyby albo do niecałkowitego usunięcia As z roztworu (w przypadku niedoboru Pb) albo do wprowadzania nowego toksycznego metalu ciężkiego do środowiska (w przypadku nadmiaru Pb). W ostatnich latach powstała jednak i została opatentowana niezwykle skuteczna i tania metoda immobilizacji ołowiu. Polega ona na strącaniu jonów  $Pb^{+2}$  z roztworu fosforanami  $PO_4^{-3}$  w obecności jonów chloru  $Cl^-$  do utworzenia krystalicznego chloro fosforanu ołowiu - piromorfitu  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  (Ma et al., 1993; Manecki et al., 2000). Jest to minerał izostrukuralny z mimetytem o podobnych własnościach, takich jak łatwość krystalizacji, duży ciężar właściwy i niezwykła trwałość w środowisku. Z drugiej jednak strony wraz z postępem wdrażania technologii PIMS (Phosphate Induced Metal Stabilization) pojawiły się prace mówiące o potencjalnej mobilizacji arsenu, gdy taki zabieg stosowany jest na glebach zanieczyszczonych również przez As(V) (Peryea, 1991). W odpowiedzi przyszły wznowione badania nad stabilnością różnych faz ołowiuowo-arsenowych (Comba, 1987; Bothe i Brown, 1999; Magalhaes 2002; Magalhaes et al., 2003), wskazujące mimetyt  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$  jako minerał, którego strącanie może efektywnie unieruchomić mobilne jony As(V) i Pb(II). Nie podawano jednak pełnych danych termodynamicznych determinujących jego trwałość. Nie wykonywano także jakichkolwiek testów stabilności mimetytu w rzeczywistych warunkach jego składowania lub występowania. Dopiero prace wykonane przez autora wypełniają powstałą lukę.

Obecna wiedza na temat strącania As w formie mimetytu jest bardzo wrywkowa. Wiadomo, że proces jest bardzo wydajny i obiecujący. Jednakże niewiele wiadomo, w jaki sposób i w jakiej formie powstaje mimetyt, jak szybko, jakie są optymalne warunki do jego powstania, w jakich warunkach i w jak długim czasie jest stabilny chemicznie i skąd płyną zagrożenia remobilizacji As, w jaki sposób jony fosforanowe wpływają na stabilność mimetytu. Dlatego celem prac składających się na poniższy cykl publikacji jest ilościowy opis przyczyn, kinetyki i mechanizmów reakcji towarzyszących krystalizacji mimetytu, jego charakterystyki pod kątem trwałości w warunkach proponowanej technologii. Osobnym zagadnieniem jest identyfikacja i ilościowy opis mikroskopowych mechanizmów zjawisk zachodzących podczas krystalizacji mimetytu w obecności jonów fosforanowych co ma kluczowe znaczenie dla jego powstawania i trwałości. Zostało bowiem udowodnione, że rozpatrywane w metodach rekultywacyjnych minerały:



piromorfit  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  i mimetyt  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$  mogą tworzyć ze sobą ciągły szereg stały (Baker, 1966; Ingbenebor et al., 1989). Brak jednak było dotychczas jakichkolwiek danych na temat właściwości termodynamicznych powstających wówczas faz. Jedyna znana autorowi praca podejmująca próbę bezpośredniego porównania stałych rozpuszczalności piromorfitu i mimetytu i ich ewentualnej ekstrapolacji na roztwory szeregu stałego (Ingbenebor et al., 1989) sugeruje niemalże identyczną trwałość termodynamiczną obu tych minerałów. Przeprowadzone przez autora badania wskazują jednak, że  $K_{sp}$  dla arsenowego apatytu ołowiowego w porównaniu z piromorfitem ma większą wartość, a poszczególne roztwory stałe tych minerałów różnią się między sobą trwałością termodynamiczną.

Sukces technologii immobilizacji ołowiu fosforanami stał się poniekąd inspiracją do cyklu poniższych prac, w których proponuje się wykorzystać podobieństwa własności fizycznych i chemicznych mimetytu i piromorfitu oraz wszystkich mechanizmów towarzyszących procesom ich krystalizacji. Objęte prezentowanym cyklem publikacji badania nad kinetyką w układzie zamkniętym i mechanizmami procesu rozpuszczania poszczególnych minerałów z szeregu stałego mimetyt-piromorfit wnoszą nowe informacje, kluczowe dla rozpatrywanego problemu.

Prace stanowiące cykl jednotematycznych publikacji w niniejszym komentarzu oznaczone są jako [B.1] do [B.7]. Choć praca [B.2] nie dotyczy tematyki powstawania i stabilności arsenianów i fosforanów ołowiu to ze względu na to, że opisuje stosunkowo rzadko poruszany w literaturze mechanizm reakcji między fosforanami i związkami kadmu została dołączona do poniższego cyklu prac. Pozostałe prace przedstawiają wyniki badań dotyczących efektywności strącania arsenu(V) i ołowiu(II) w postaci mimetytu  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ , określenia jego stabilności termodynamicznej i trwałości w warunkach składowania oraz zbadania potencjalnych produktów reakcji z jonami fosforanowymi. W szczególności praca [B.1] dotyczy badań nad optymalnymi warunkami efektywności współstrącania As(V), Pb(II) i Cl(I) w warunkach zmiennego pH i czasu trwania reakcji oraz wstępnej oceny stabilności chemicznej powstającego mimetytu. Praca [B.3] przedstawia bardzo szczegółową charakterystykę fazową i chemiczną mimetytu oraz własności termodynamiczne determinujące jego stabilność chemiczną. Praca [B.4] opisuje stabilność mimetytu wobec kwasów organicznych oraz

EDTA, jako potencjalnych rozpuszczalników organicznych mogących wpływać na uwalnianie ołowiu i arsenu ze struktury mimetytu. Problem identyfikacji roztworów stałych mimetyt-piromorfit przy użyciu spektroskopii oscylacyjnej został przedstawiony w pracy [B.5]. Natomiast właściwości termodynamiczne roztworów stałych piromorfit-mimetyt zaprezentowano w pracy [B.6]. Praca [B.7] stanowi próbę praktycznego podejścia do problemu zastosowania nawożenia fosforanowego do neutralizacji związków ołowiu, cynku i kadmu oraz ocenę wpływu związków fosforu na mobilność arsenu w zanieczyszczonych glebach.

### 3. Komentarz autorski

Alternatywna metoda strącania As(V) przy użyciu jonów Pb(II) polega na sekwencyjnym przeprowadzeniu dwóch reakcji: 1) strąceniu chloro arsenianu ołowiu – mimetytu  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$  przez reakcję As(V) z dodawanymi jonami Pb(II) i Cl(I), a następnie 2) strąceniu ewentualnego nadmiaru nie przereagowanych jonów Pb(II) z fosforanami  $PO_4^{3-}$  dla utworzenia w obecności Cl(I) chloro-fosforanu ołowiu – piromorfitu  $Pb_5(PO_4)_3Cl$ . Metoda strącania arsenu ołowiem była już proponowana w literaturze (m.in. Comba 1987; Twidwell i in. 1999). Istniały jednak obawy, że w praktyce trudne będzie precyzyjne kontrolowanie stechiometrycznych ilości dodawanego ołowiu, co w efekcie prowadziłoby albo do niecałkowitego usunięcia As z roztworu (w przypadku niedoboru Pb) albo do wprowadzania nowego toksycznego metalu ciężkiego do środowiska (w przypadku nadmiaru Pb). W pracy [B.1] zbadano optymalne warunki efektywności strącania arsenu(V) w postaci chloro arsenianu ołowiu w warunkach zmiennego pH i czasu trwania reakcji. Reakcja wytrącania się mimetytu jest bardzo szybka. Już po dodaniu niewielkiej ilości roztworu zawierającego Pb(II) następuje przekroczenie iloczynu rozpuszczalności i strącanie się osadu. Oczyszczenie roztworu ze związków arsenu następuje już po kilkudziesięciu minutach reakcji. Wytrącający się osad chloro-arsenianu ołowiu ma postać małych, 1-2  $\mu m$ , ziaren, które tworzą konglomeraty. Dzięki krystalicznej budowie, dużemu ciężarowi właściwemu i tendencji do tworzenia agregatów osad gwarantuje łatwość oddzielania od roztworu przez sedymentację lub filtrowanie, co ma istotne znaczenie technologiczne. W porównaniu z innymi metodami oczyszczania ścieków zawierających As(V) produkt reakcji strącania może być bezpiecznie składowany w typowych dla środowiska warunkach naturalnego pH (4-9). Stabilność mimetytu determinowana ilością uwolnionych do roztworu jonów As(V) i Pb(II) jest zdecydowanie wyższa, niż produktów w innych metodach oczyszczania ścieków arsenowych. Metoda usuwania arsenu(V) ze ścieków zawierających jego związki poprzez strącanie nadmiarem jonów Pb(II) osadu chloro-arsenianu ołowiu – mimetytu może być stosowana alternatywnie do innych metod oczyszczania roztworów z jonów arsenianowych. Wykonane przez autora badania wykazały, że stosując odpowiednio duży nadmiar Pb(II) w stosunku do As(V) możliwe jest zmniejszenie

stężenia arsenu w roztworze do poziomu bliskiego dopuszczalnej jego zawartości w wodzie do picia ( $< 0,01 \text{ mg/dm}^3$ ). Pojawiający się w roztworze nadmiar ołowiu może być łatwo zredukowany przez dodatek jonów fosforanowych (Bajda et al. 2009). Jednak proces ten powinien zostać przeprowadzony po wcześniejszym oddzieleniu wytrąconego osadu mimetytu od roztworu poreakcyjnego.

Dla optymalizacji procedur składowania mimetytu po procesach oczyszczania ścieków i gleb konieczne jest określenie szczegółowych danych termodynamicznych dla mimetytu pozwalających ocenić jego stabilność w warunkach zmiennej temperatury. Rozpuszczalność niektórych minerałów maleje ze wzrostem temperatury. W odniesieniu do mimetytu brak jest w literaturze danych na temat zależności rozpuszczalności od temperatury. Zależność tę można przewidzieć, wyliczając entalpię reakcji rozpuszczania: jeśli reakcja rozpuszczania ma dodatnią entalpię (reakcja endotermiczna), to rozpuszczalność minerału rośnie ze wzrostem temperatury. Brak jest w literaturze danych na temat eksperymentalnie wyznaczonej entalpii tworzenia mimetytu. Ponieważ określenie tak fundamentalnej własności jak zmienność rozpuszczalności mimetytu z temperaturą jest niezbędne do zrozumienia i kontrolowania jego zachowania w środowisku, w pracy [B.3] wyznaczono tę zmienność pomiarami bezpośrednimi. W tym celu przeprowadzono serię eksperymentów rozpuszczania mimetytu w identycznych roztworach o  $\text{pH} = 2$  w różnych temperaturach:  $5^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ,  $55^\circ\text{C}$ . Na podstawie zmierzonych stężeń  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cl(I)}$ , w roztworach równowagowych i wyznaczonych z nich aktywności (przy użyciu modelu Phreeq) wyliczono iloczyn jonowy mimetytu. W warunkach przeprowadzonego eksperymentu iloczyn jonowy w stanie równowagi jest równy iloczynowi rozpuszczalności  $K_{\text{SP}}$  dla danej temperatury. Wyznaczone w ten sposób iloczyny wynoszą  $10^{-77,37 \pm 0,72}$  dla  $5^\circ\text{C}$ ,  $10^{-76,24 \pm 0,54}$  dla  $25^\circ\text{C}$ ,  $10^{-75,50 \pm 0,71}$  dla  $35^\circ\text{C}$  i  $10^{-73,32 \pm 0,61}$  dla  $55^\circ\text{C}$ . Wzrost rozpuszczalności mimetytu ze wzrostem temperatury wskazuje na dodatnią entalpię reakcji rozpuszczania. W ten sposób po raz pierwszy zostało wykazane eksperymentalnie, że proces rozpuszczania mimetytu jest endotermiczny. Korzystając z wyznaczonej eksperymentalnie wartości  $K_{\text{SP}}$  dla  $25^\circ\text{C}$  oraz z równania regresji dopasowanej do danych eksperymentalnych (Fig. 13 w pracy [B.3]) po raz pierwszy wyliczono w odniesieniu do rozpuszczania mimetytu entalpię reakcji  $\Delta H_r^0 = 125,9 \pm 0,6 \text{ kJ/mol}$ , energię swobodną Gibbsa reakcji  $\Delta G_r^0 = 453,7 \pm 3,0 \text{ kJ/mol}$ ,

entropię reakcji  $\Delta S^0_r = -1039,2 \pm 38,9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  oraz ciepło właściwe reakcji  $\Delta C^0_{p,r} = 4325,0 \pm 35,8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . Na podstawie równania reakcji rozpuszczania mimetytu:



oraz literaturowych danych termodynamicznych dotyczących jonów  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  i  $\text{Cl}^-$  z bilansu energetycznego reakcji wyznaczono entalpię tworzenia, energię swobodną tworzenia, ciepło właściwe tworzenia oraz entropię mimetytu, wynoszące odpowiednio  $\Delta H^0_f = -2965,9 \pm 4,7 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta G^0_f = -2634,3 \pm 5,9 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta C^0_{p,f} = -6172 \pm 105 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  i  $\Delta S^0 = 39,5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ . Powyższe dane termodynamiczne zostały po raz pierwszy wyznaczone w bezpośrednich eksperymentach z użyciem syntetycznego mimetytu. Wyznaczona wartość współczynnika rozpuszczalności pozwoliła na przeprowadzenie symulacji komputerowej eksperymentów rozpuszczalności mimetytu od pH. W tym celu założono, że reakcja rozpuszczania przebiega aż do uzyskania równowagi. Wyniki modelowania przedstawiono na figurze 12 w pracy [B.3]. Symulacja wskazuje, że najniższe stężenia As(V) notuje się w roztworach o odczynie obojętnym a najbardziej sprzyjające stabilności mimetytu warunki dotyczą roztworów, w których aktywność  $\text{Cl} = 10^{-3}$  (typowa dla większości gleb) a aktywność  $\text{Pb} = 5 \times 10^{-7}$  (typowa dla gleb zanieczyszczonych związkami Pb). Potwierdza to obserwację z pracy [B.1], gdzie skuteczność unieruchamiania As(V) w postaci mimetytu była tym większa, im wyższe było stężenie jonów ołowiu.

Drugim istotnym czynnikiem wpływającym na stabilność  $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$  w warunkach środowiska naturalnego jest jego podatność na rozpuszczanie wobec kwasów organicznych będących produktem metabolizmu bakterii. Dlatego też w celu ilościowego scharakteryzowania rozpuszczalności mimetytu w obecności związków organicznych przeprowadzono serie eksperymentów z użyciem kwasu octowego, mlekowego, cytrynowego i EDTA (praca [B.4]). W każdym eksperymencie roztwory były analizowane w ciągu pierwszych minut reakcji w celu określenia dynamiki zmian w czasie i szybkości osiągnięcia stanu równowagi. Użycie kwasu octowego, mlekowego i cytrynowego ma symulować warunki intensywnej działalności mikroorganizmów, natomiast rozpuszczalność minerałów w EDTA jest uznawana za kryterium bioprzyswajalności (Lindsay 1979; Manouchehri et al., 2006). Analiza stężeń roztworów w czasie pierwszych kilku minut reakcji pozwoliła na wyznaczenie stałych prędkości

rozpuszczania mimetytu. Otrzymane wyniki wskazują, że prędkość rozpuszczania się mimetytu zależy od typu i koncentracji rozpuszczalnika organicznego i maleje zgodnie z kolejnością EDTA – kwas mlekowy – kwas octowy – kwas cytrynowy. O ile wysoka stała prędkości EDTA nie jest zaskoczeniem to najwolniej działający kwas cytrynowy jest sporym zaskoczeniem. Kwas ten jest opisywany w literaturze, jako bardzo dynamiczny rozpuszczalnik. Natomiast mimetyt rozpuszcza się w nim bardzo wolno. Istotnym osiągnięciem pracy jest opis mechanizmu rozpuszczania mimetytu oraz wyróżnienie trzech etapów tego procesu. W procesie rozpuszczania wyróżniono dwie składowe – mechanizm protonacji zależny od stężenia jonów wodorowych w roztworze i mechanizm kompleksowania jonów ołowiu przez aniony organiczne. Spośród trzech rozpoznanych etapów rozpuszczania w pierwszym ligandy organiczne sorbuje się na powierzchni minerału i tworzą kompleksy z jonami Pb. Jednocześnie zachodzi proces rozpuszczania powierzchni na drodze protonacji. Te dwa mechanizmy nie konkurują ze sobą, ale wzajemnie się uzupełniają i dodają. W drugim etapie utworzone kompleksy ołowiu i anionu organicznego przechodzą do roztworu na drodze dyfuzji i dyspersji prowadząc do uzyskania nasycenia roztworu względem minerału. W trzecim etapie jony  $Pb^{2+}$  w roztworze mogą tworzyć kompleksy z ligandami organicznymi w roztworze lub readsorbować się na powierzchni mimetytu. Także kompleksy ołowiu z anionami organicznymi mogą readsorbować się na minerale. Podsumowując tą część należy zauważyć, że wszystkie przetestowane kwasy organiczne wraz z EDTA powodują rozpuszczanie mimetytu uwalniając do roztworu ilości Pb(II) i As(V), które przekraczają dopuszczalne stężenia tych pierwiastków w wodzie do picia. Jednak, pomimo, że ołów i arsen przenikają do środowiska wodnego ich dalsza migracja zależy od składu mineralnego matrycy glebowej, jeżeli proces zachodzi w glebie. Uwolnione pierwiastki mogą sorbować się na minerałach glebowych, tworzyć połączenia z substancją organiczną zanim ulegną bioprzyswojeniu.

Jak już wspomniano wcześniej stosowanie opisywanej metody do usuwania związków arsenu wiąże się z koniecznością wprowadzenia do roztworu nadmiaru jonu strącającego, Pb(II), który jest silnie toksycznym pierwiastkiem i dlatego jego nadmiar jest niepożądany. W ostatnich latach powstała jednak i została opatentowana niezwykle skuteczna i tania metoda immobilizacji ołowiu. Polega ona na strącaniu jonów Pb(II) z

roztworu fosforanami  $\text{PO}_4^{3-}$  w obecności jonów chlorkowych  $\text{Cl(I)}$  do utworzenia krystalicznego chloro-fosforanu ołowiu - piromorfitu  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ . Jest to minerał izostrukuralny z mimetytem o podobnych własnościach, takich jak łatwość krystalizacji, duży ciężar właściwy i niezwykła trwałość w środowisku. Zostało udowodnione, że rozpatrywane w metodach rekultywacyjnych minerały: piromorfit  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  i mimetyt  $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$  mogą tworzyć ze sobą ciągły szereg stały (Baker, 1966; Ingbenebor et al., 1989). Pomimo, że roztwory stałe piromorfitu i mimetytu są najbardziej prawdopodobnymi produktami reakcji brak jest jednak jakichkolwiek danych na temat ich właściwości termodynamicznych. Uzupełnienie wiedzy z tego zakresu pozwoliłoby na zoptymalizowanie symulacji komputerowych, przewidujących efektywność proponowanych zabiegów rekultywacyjnych na zdeterminowanych przez konkretne warunki środowiskowe terenach skażonych. Dlatego też celem pracy **[B.6]** było eksperymentalne wyznaczenie własności termodynamicznych minerałów z szeregu piromorfit – mimetyt, poznanie wpływu podstawień anionowych na ich trwałość w środowisku hipergenicznym oraz poznanie parametrów termodynamicznych determinujących ich rozpuszczanie. Zastosowano metodę eksperymentalną polegającą na rozpuszczaniu badanych minerałów w roztworach wodnych w różnych temperaturach. Metoda ta jest powszechnie stosowana i konkurencyjna do alternatywnej techniki oznaczania własności termodynamicznych pomiarami kalorymetrycznymi. Zastosowana w pracy **[B.6]** metoda rozpuszczania, choć żmudna i pracochłonna, dała w efekcie bardzo dokładne wyniki i pozwoliła na wnikliwą i daleko idącą termodynamiczną interpretację przebiegu zjawisk. Podobnie jak końcowe człony szeregu: piromorfit i mimetyt, ich roztwory stałe charakteryzują się w zakresie temperatur od  $5^\circ\text{C}$  do  $65^\circ\text{C}$  niezwykle niskimi wartościami iloczynów rozpuszczalności. Wartości te rosną wraz ze wzrostem temperatury, a rozpuszczanie wszystkich badanych minerałów jest procesem endotermicznym i towarzyszy mu wzrost entalpii. Reakcja rozpuszczania pochłania tym więcej ciepła im więcej jonów arsenianowych znajduje się w strukturze minerału. Podczas procesu rozpuszczania minerałów z szeregu piromorfit – mimetyt następuje spadek entropii układu związany z uporządkowaniem struktury cząstek rozpuszczalnika wokół jonów substancji rozpuszczanej. Spadek ten jest tym mniejszy im więcej jonów  $\text{AsO}_4^{3-}$  podstawionych jest za  $\text{PO}_4^{3-}$ . Jest to konsekwencją różnic pomiędzy wielkościami

podstawiających się jonów. Różnice te są też bezpośrednią przyczyną zmienności  $\log K_{SP}$  w szeregu. Im większa ilość  $\text{AsO}_4^{3-}$  w strukturze minerału, tym większa jego stała rozpuszczalności. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów podważają proponowaną przez Inegbenebor et al. (1989) tezę o niezmienności wartości iloczynu rozpuszczalności  $K_{SP,298}$  wśród minerałów z szeregu piromorfit–mimetyt. Wiadomym jest, że wprowadzenie jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  do roztworu nad osadem arsenianu ołowiu (w tym również mimetytu) powoduje stopniowe uwalnianie się jonów  $\text{AsO}_4^{3-}$  do roztworu (Peryea 1991; Bajda et al. 2009). Fosforany samorzutnie podstawiają się w miejsce arsenianów w strukturze fazy stałej. Jak wynika z badań prezentowanych w pracy [B.6], takie podstawienie jest energetycznie korzystne zarówno z punktu widzenia trwałości fazy stałej jak i roztworu. Powoduje ono zwiększenie entropii układu: ciało stałe – ciecz. Ponieważ wszystkie procesy prowadzące do zwiększenia entropii zachodzą samorzutnie, wyjaśnia to, dlaczego zjawisko to jest tak często obserwowane w przyrodzie. Prezentowane wyniki pozwoliły nie tylko na wyznaczenie nieznanych dotąd parametrów określających właściwości termodynamiczne minerałów z szeregu piromorfit – mimetyt, ale również na zaproponowanie po raz pierwszy atomistyczno - termodynamicznych przyczyn przebiegu ich zmienności w zależności od składu. Eksperymentalnie wyznaczono entalpię tworzenia  $\Delta H_f^\circ$ , energię swobodną Gibbsa tworzenia  $\Delta G_f$  oraz entropię tworzenia  $S_f^\circ$  badanych faz w warunkach standardowych. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów opisano również termodynamikę procesu rozpuszczania faz z szeregu piromorfit – mimetyt i wyznaczono zmianę entalpii, entropii i energii swobodnej Gibbsa poszczególnych reakcji rozpuszczania. Powstały zbiór danych termodynamicznych jest pierwszym tego typu, kompletnym zbiorem dla minerałów z opisywanego szeregu. Ze względu na sposób przygotowania użytych do eksperymentów faz syntetycznych oraz na zastosowany w eksperymentach przedział temperaturowy 5°C-65°C, uzyskane dane mają szczególne zastosowanie dla procesów, którym podlegają minerały w warunkach hipergenicznych. Uzyskane w wyniku przeprowadzonych eksperymentów dane umożliwiają modelowanie i symulację komputerową przewidującą m. in. 1) czy minerał z szeregu piromorfit – mimetyt wykryje się z roztworu o znanym składzie chemicznym; 2) jaki będzie skład chemiczny ewentualnie wytrąconej fazy; 3) jakie będą stężenia jonów  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  oraz



$\text{AsO}_4^{3-}$  w roztworze równowagowym, 4) jak zmieni się trwałość badanych faz w środowisku ze zmianą temperatury. Wiedza ta ma szczególne znaczenie z punktu widzenia współczesnych metod oczyszczania ścieków i gleb z kontaminacji jonami  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

Możliwość tworzenia roztworów stałych mimetyt-piromorfit w zanieczyszczonych glebach i roztworach stwarza kolejny ciekawy problem metodyczny, jakim jest identyfikacja fazowa i chemiczna poszczególnych członów tego szeregu. Istnieje wiele metod, stosowanych do identyfikacji arsenianów i fosforanów ołowiu, takich jak mikroskopia elektronowa z EDS i WDS, mikroskopia transmisyjna, dyfraktometria rentgenowska czy spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego (Ma eta l., 1994; Cotter-Howells, 1996; Lanfranco et al., 2003). Jedną ze stosunkowo rzadko stosowanych metod a jednocześnie niezwykle czułą jest spektroskopia oscylacyjna. Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni i spektroskopii Ramana do identyfikacji roztworów stałych mimetyt-piromorfit zaprezentowano w pracy [B.5]. Na zarejestrowanych widmach roztworów stałych mimetyt-piromorfit zaobserwowano przesunięcia pasm pochodzących od pasm drgań wibracyjnych molekuł  $\text{AsO}_4^{3-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ . Przesunięcia są systematyczne a wytłumaczyć je można zmianami długości wiązań As-O i P-O oraz różnicami mas As i P. Wraz z podstawieniami fosforu za arsen pasma przesuwają się w kierunku wyższych liczb falowych, co należy wiązać ze zmniejszaniem się długości wiązań P-O (1,54 Å w piromorficie) w stosunku do As-O (1,69 Å w mimetycie). Krótsze wiązania P-O, niż As-O są efektem mniejszego promienia jonowego  $\text{P}^{5+}$  (0,17 Å), niż  $\text{As}^{5+}$  (0,46 Å). Tak więc, im większy udział  $\text{As}^{5+}$  w strukturze roztworu stałego tym dłuższe wiązanie B-O (gdzie B = As, P). Ponadto masa atomowa As jest większa, niż P co również przekłada się na wzrost długości wiązania As-O w stosunku do P-O. Wyniki zaprezentowane w pracy [B.5] pozwoliły na skorelowanie systematycznych przesunięć pasm pochodzących od drgań wibracyjnych  $\text{AsO}_4^{3-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  ze składem chemicznym roztworów stałych mimetyt-piromorfit. Dzięki tym obserwacjom możliwa staje się identyfikacja konkretnych członów roztworu stałego w analizowanej próbce gleby czy osadu bez konieczności jej separowania i wyznaczenia składu chemicznego. Jest to szczególnie istotne w omawianej tematyce rekultywacji gleb zanieczyszczonych związkami arsenu i ołowiu. Uzyskane wyniki połączone z danymi

termodynamicznymi roztworów stałych mimetyt-piromorfit składają się na pełny opis i identyfikację produktów reakcji jonów fosforanowych z mimetytem.

Praktyczną możliwość zastosowania nawożenia fosforanowego do neutralizacji gleb zanieczyszczonych związkami ołowiu, kadmu, cynku i arsenu zaprezentowano w pracy [B.7]. Celem pracy było dobranie optymalnych warunków immobilizacji Zn, Pb i Cd w glebach występujących w okolicach Bukowna. Dokonana została ocena i porównanie skuteczności unieruchamiania tych metali w próbkach gleb za pomocą nawozów fosforowych (Polifoska 15, superfosfat potrójny, fosforan amonu). Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły na sprawdzenie trwałości efektów immobilizacji przy naturalnym pH oraz w temperaturach symulujących zmienne pory roku. Zwrócono szczególną uwagę na wpływ nawożenia fosforanowego na mobilność związków arsenu w glebach. Pomimo bardzo wysokiej koncentracji Zn, Pb i Cd w zanieczyszczonych glebach wykonane testy wymywalności metali wykazały, że Pb i Zn są związane dość stabilnymi wiązaniami z matrycą glebową. Nie mniej zastosowanie nawozów fosforanowych oraz niektórych sorbentów mineralnych (darniowa ruda żelaza) znacznie obniża ich wymywalność z gleby. Co ciekawe nie zaobserwowano istotnego wpływu temperatury (5°C, 25°C) na skuteczność immobilizacji metali przez zastosowane nawozy. Niezwykle istotną obserwacją było stwierdzenie wpływu nawożenia fosforanowego na mobilność związków arsenu. Zastosowanie fosforanu amonu zwiększyło wymywalność arsenu(V) od 374 do 1017%. Można to wytłumaczyć opisywanym wcześniej podobieństwem chemicznym między fosforanami i arsenianami. Jony fosforanowe zastępują częściowo jony arsenianowe w strukturze minerałów lub wypierają je z pozycji jonowymiennych w kompleksie sorpcyjnym gleby. Jest jednak możliwe, że przy zastosowaniu mniejszej dawki nawozów fosforowych ich skuteczność nie ulegnie pogorszeniu a wymywalność As(V) zmniejszy się.

Powodzenie technologii neutralizacji ołowiu przy użyciu związków fosforu stało się inspiracją dla wielu badaczy do przeprowadzania eksperymentów nad możliwością unieruchamiania innych metali przejściowych. Jednym z najbardziej toksycznych i kancerogennych a przez to niebezpiecznych dla życia ludzi i zwierząt jest kadm. Istnieje wiele metod neutralizacji gleb i ścieków zawierających wysokie koncentracje Cd. Jednym z atrakcyjnych środowiskowo sposobów jest jego unieruchamianie „in situ” przy

wykorzystaniu fosforanów. Powstające fosforany kadmu są związkami stabilnymi termodynamicznie i słabo rozpuszczalnymi (dla  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$   $\log K_{\text{sp}} = -38,1$ ) w szerokim zakresie warunków pH i Eh (Lambert et al. 1997). Wiedza dotycząca wpływu czynników, takich jak forma wprowadzanych fosforanów, warunki pH i czas, na interakcję jonów kadmu i fosforanów w roztworach wodnych jest niekompletna i nieuporządkowana. Dlatego też celem pracy [B.2] była porównawcza ocena skuteczności unieruchamiania kadmu w roztworach wodnych przy użyciu różnych związków fosforu – fosforanów potasu i amonu, nawozów fosforanowych oraz apatyty fluorowych i hydroksylowych. Oceny efektywności neutralizacji kadmu dokonano w zmiennych warunkach pH oraz czasu trwania reakcji. Przeprowadzono również identyfikację faz powstałych w wyniku reakcji. W przypadku zastosowania bardzo dobrze rozpuszczalnych fosforanów potasu i amonu oraz nawozu „Polifoska 15” (metoda „ex situ”) odnotowano wysoką skuteczność usuwania kadmu dla początkowych pH = 7 i 9 (redukcja stężenia początkowego > 99%). Neutralizacja kadmu w przypadku eksperymentów przeprowadzonych metodą „ex situ” była związana z wytrącaniem się stabilnego termodynamicznie fosforanu kadmu. Przekroczenie iloczynu rozpuszczalności i strącanie się osadu, po połączeniu roztworów kadmu i fosforanów, następowało bardzo szybko. Skład chemiczny oraz krystaliczność powstającego osadu była ściśle związana z pH. Kwaśny odczyn (pH < 5) sprzyjał tworzeniu się dobrze wykształconych kryształów fosforanu kadmu o wzorze  $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Wraz ze wzrostem pH krystaliczność produktu ulegała wyraźnemu pogorszeniu. W eksperymentach, gdzie początkowe pH = 7 powstał  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  i  $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a przy pH > 8,5 tworzyły się wyłącznie amorficzne formy fosforanów kadmu. Zastosowane do inaktywacji kadmu słabo rozpuszczalne apatyty usunęły, niezależnie od początkowej wartości pH, nie więcej niż 25% kadmu. Dominującym mechanizmem, który wpłynął na redukcję kadmu była chemisorpcja. Wymiana jonowa  $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  skutkowałą zmniejszeniem parametrów (a, c) komórki elementarnej, zarówno zastosowanego fluoro- jak i hydroksylapatytu. Podrzednym procesem mogła być krystalizacja fosforanów kadmu, jednak metody analizy fazowej nie wskazały na ich obecność. Strącanie się fosforanów kadmu było dominującym mechanizmem usuwania kadmu w przypadku reakcji z nawozem „Polifoska 15” metodą „in situ”. Redukcja stężenia kadmu w tym przypadku, niezależnie

od pH, nie przekroczyła jednak 25% stężenia początkowego. Tak mały spadek stężenia, w odróżnieniu od redukcji w metodzie „ex situ”, związany był prawdopodobnie z obecnością jonów siarczanowych, chlorkowych i węglanowych pojawiających się w roztworze w trakcie rozpuszczania nawozu. Zastosowanie do odkażania gleb przesączu powstałego po rozpuszczeniu nawozu „Polifoska 15” jest o wiele bardziej efektywne.

#### 4. Podsumowanie

Do najważniejszych wyników przedkładanego cyklu publikacji zaliczam:

1. Zbadanie optymalnych warunków strącania As(V) i Pb(II) prowadzącego do wykrywania mimetytu  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$  oraz ocena jego stabilności chemicznej w warunkach zmiennego pH. Określono tym samym zakres pH i stężeń ołowiu, przy których następuje skuteczne usuwanie arsenu z roztworu oraz pH, w którym mimetyt charakteryzuje się najniższą rozpuszczalnością.
2. Wykonanie pełnej charakterystyki fazowej mimetytu oraz określenie jego właściwości termodynamicznych, jak współczynnik rozpuszczalności  $K_{SP}$ , energii swobodnej tworzenia  $\Delta G_f$ , entalpii tworzenia  $\Delta H_f$ , entropii tworzenia  $S_f$  i ciepła właściwego tworzenia  $\Delta C_{p,f}$ . Stwierdzono, że dzięki niskiej rozpuszczalności mimetytu może on być z powodzeniem stosowany w technikach remediacyjnych.
3. Określenie kinetyki rozpuszczania mimetytu w roztworach lekkich kwasów organicznych: octowego, mlekowego, cytrynowego oraz EDTA. Dzięki określeniu trwałości  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$  wobec tych rozpuszczalników organicznych możliwe stało się oszacowanie bioprzyswajalności ołowiu i arsenu występujących w mimetycie dla organizmów roślinnych i zwierzęcych.
4. Wyznaczenie parametrów termodynamicznych roztworów stałych piromorfit  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  – mimetyt  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ . Pozwalają one na modelowanie i symulację komputerową procesów krystalizacji omawianych roztworów stałych podczas zabiegów rekultywacyjnych gleb zanieczyszczonych związkami ołowiu i arsenu.
5. Stwierdzenie ścisłej zależności pomiędzy pozycją pasm oscylacyjnych anionów fosforanowych i arsenianowych w strukturze roztworów stałych mimetyt - piromorfit a proporcją molową As/(As+P). Zidentyfikowane zależności pozwalają na oszacowanie składu chemicznego analizowanych roztworów stałych na podstawie widm spektroskopowych.
6. Ocenę wpływu nawożenia fosforanowego na mobilność Pb, Zn, Cd i As w zanieczyszczonych glebach. Opisano optymalne warunki, w jakich zachodzi najskuteczniejsza neutralizacja metali oraz dobrano najlepszy pod tym względem nawóz fosforanowy – fosforan amonu.

## 5. Literatura

- Comba P.G. 1987. Removal of arsenic from process and wastewater solutions. M.Sc. Thesis, Montana College of Mineral Science and Technology, Butte, Montana.
- Bajda T., Manecki M., Cieřła A. 2009. Effects of phosphate on the solubility of lead arsenates. *The 19th Annual V.M. Goldschmidt Conference. Davos, Switzerland, 21 - 26 June 2009. In: Geoch. Cosmoch. Acta, 73(13S), Suppl.: A74.*
- Baker W.E. 1966. An X-ray diffraction study of synthetic members of the pyromorphite series. *Am. Min.* 51: 1712-1721
- Inegbenebor A.I., Thomas J.H., Williams P.A. 1989. The chemical stability of mimetite and distribution coefficients for pyromorphite - mimetite solid-solutions. *Mineral. Mag.* 53: 363-371
- Boethe J.V., Brown P.W. 1999. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. *Environ. Sci. Technol.* 33: 3806-3811
- Cotter-Howells J. 1996. Lead phosphate formation in soils. *Environ. Pollut.* 93: 9-16
- Lambert M., Pierzynski G., Erickson Larry, Schnoor J. 1997. Remediation of lead-, zinc- and cadmium contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.* 7: 91-102.
- Lanfranco A.M., Schofield P.F., Murphy P.J., Hodson M.E., Mosselmans J.F.W, Valsami-Jones E. 2003. Characterization and identification of mixed-metal phosphates in soils. *Miner. Mag.* 67: 1299-1316.
- Lindsay W.L. 1979. Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons, New York, pp.444.
- Ma Q.Y., Traina S.J., Logan T.J. 1993. In situ lead immobilization by apatite. *Environ. Sci. Technol.* 27: 1803-1810.
- Ma Q.I., Traina S.J., Logan T.J., Ryan J.A. 1994. Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.* 28: 1219-1228.
- Magalhaes M.C.F, 2002. Arsenic. An environmental problem limited by solubility. *Pure Appl. Chem.* 74: 1843-1850
- Magalhaes M.C.F., Sliva M.C.M. 2003. Stability of lead(II) arsenates. *Monat. fur Chem.* 134: 735-743.
- Maneck M., Maurice P.A., Traina S.J. 2000. Kinetics of aqueous Pb reaction with apatites. *Soil Sci.* 165: 920-933.

Manouchehri N., Besancon S., Bermond A. 2006. Major and trace metal extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies. *Anal. Chim. Acta* 559: 105–12

Peryea F.J. 1991. Phosphate-induced release of arsenic from solid contaminated with lead arsenate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55: 1301-1306.

Twidwell L.G., McCloskey J., Miranda P., Gale M. 1999. Technologies and potential technologies for removing arsenic from process and mine wastewater. Proceedings, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, Warrendale, PA, USA, 1715-1726

Tomasa Bojda