

## ZASTOSOWANIE ZEOLITU I BENTONITU DO STABILIZACJI OŁOWIU W GLEBIE ZANIECZYSZCZONEJ

Agnieszka Andrzejewska<sup>1</sup>, Jean Diatta<sup>1</sup>, Tomasz Spizewski<sup>2</sup>,  
Włodzimierz Krzesiński<sup>2</sup>, Anna Smurzyńska<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Katedra Chemii Rolnej i Biogeochemii Środowiska, ul. Wojska Polskiego 71F, 60-628 Poznań, e-mail: agnieszka.andrzejewska11@gmail.com

<sup>2</sup> Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Katedra Warzywnictwa, ul. Dąbrowskiego 159, 60-594 Poznań

<sup>3</sup> Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Instytut Inżynierii Biosystemów, ul. Wojska Polskiego 50, 60-637 Poznań

### STRESZCZENIE

Ołów jest pierwiastkiem toksycznym, który często włącza się w łańcuch troficzny. Jest słabo podatny na migrację w głąb profilu glebowego, a jego obecność w wierzchnich warstwach gleb spowodowana jest czynnikami antropogenicznymi. Zeolity to krystaliczne, uwodnione glinokrzemiany zawierające w swojej budowie system komór oraz kanałów powiązanych ze sobą. To samo dotyczy bentonitów, które zawierają nie mniej niż 75% montmorillonitu. Obydwa minerały / sorbenty odznaczają się dużą pojemnością sorpcyjną, z przewagą dla bentonitów. Wprowadzenie do gleby tych sorbentów umożliwia skuteczne unieruchomienie zanieczyszczeń, szczególnie metali ciężkich. Badania miały na celu ocenę właściwości stabilizacyjnych zeolitu oraz bentonitu na glebach zanieczyszczonych ołowiem. Sorbenty te zastosowano w różnych dawkach (0; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0%) do gleby zanieczyszczonej ołowiem, a następnie inkubowano całość przez cztery miesiące. Zmierzono odczyn (pH) gleby, przewodność elektrolityczną oraz całkowitą zawartość stałych substancji rozpuszczonych. Oznaczono formy całkowite, a także formy reaktywne (w 0,11 mola  $\text{CH}_3\text{COOH dm}^{-3}$ ) ołowiu. Ocenę efektywności stabilizacyjnej Pb dokonano na podstawie zawartości frakcji reaktywnej ołowiu w poszczególnych obiektach z zeolitem jak i bentonitem. Stwierdzono, że dodatek zarówno zeolitu jak i bentonitu wpłynął na zmniejszenie stężeń aktywnych form ołowiu w glebach skażonych tym pierwiastkiem. Zatem oba sorbenty posiadają dobre właściwości stabilizacyjne i mogą być wykorzystywane do skutecznego unieruchamiania ołowiu w glebie zanieczyszczonej antropogenicznie.

**Słowa kluczowe:** skażenie, stabilizacja, ołów, zeolit, bentonit

## APPLICATION OF ZEOLITE AND BENTONITE FOR STABILIZING LEAD IN A CONTAMINATED SOIL

### ABSTRACT

Lead is a toxic element, which is often incorporated into the trophic chain. It is resistant to migration into the soil profile and its presence in the upper layers of the soil is caused by anthropogenic factors. Zeolites are crystalline hydrated aluminosilicates containing a system of connected chambers and channels in their structure. The same properties apply to the bentonite which contains at least 75% montmorillonite. Both clay mineral / sorbents are characterised by high sorptive properties, which are greater in the case of the bentonite. Incorporation of these sorbents into the soil can effectively immobilize contaminants, especially heavy metals. The study evaluated the properties of zeolite and bentonite for stabilizing lead (Pb) in a contaminated soil. Sorbents were applied at different rates – 0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, and 3.0% – to the contaminated soil and incubated for four months. Soil reaction (pH) and the electrical conductivity (EC) were measured. The total content of Pb and the reactive forms (extracted by 0.11 mol  $\text{CH}_3\text{HCOOH dm}^{-3}$ ) were determined in the examined soil samples. Evaluation of the stabilization efficiency of Pb was performed on the basis of the fractions of the reactive lead. It was found that the addition of both zeolite and bentonite decreased the concentrations of the active forms of lead in soils. Thus, the two sorbents are characterized by a good stability and can be used for efficiently immobilizing lead in the soil contaminated through anthropogenic activity.

**Keywords:** contamination, stabilization, lead, zeolite, bentonite

## WSTĘP

Rozwój przemysłu wiąże się z przekształceniami środowiska naturalnego. Źródłem coraz większej zawartości ołowiu (Pb) w glebach jest opad pyłowy zanieczyszczeń atmosfery, który pochodzi z emisji przemysłowych i komunikacyjnych [Niesiołowska 2005]. Naturalna zawartość Pb w glebach Polski wynosi średnio 18 mg/kg. Ołów w glebie jest pierwiastkiem mało ruchliwym, który łatwo podlega procesowi sorpcji. Wysokie pH gleby sprzyja tworzeniu trudno rozpuszczalnych połączeń organicznych i mineralnych, a odczyn kwaśny wpływa na zwiększenie rozpuszczalności i biodostępności tego pierwiastka dla flory i fauny [Szatanik-Kloc 2004; Dziubanek i in. 2012]. Spadek pojemności sorpcyjnej gleby oraz powstawanie rozpuszczalnych kompleksów ze związkami organicznymi wpływają na migrację Pb do wód gruntowych [Bowen 1979].

Obecnie szczególną uwagę zwraca się nie tylko na całkowitą zawartość metali ciężkich (w tym Pb) w glebie, ale także na ich formy występowania i ocenę współzależności pomiędzy całkowitą zawartością metalu a zawartością poszczególnych ich form [Niesiołowska 2000]. Zawartość frakcji spławialnej gleby wpływa nieznacznie na ogólną zawartość Pb w glebie. Jednak frakcja ta posiada właściwości sorpcyjne, które obniżają rozpuszczalność Pb, czyli zmniejszają ilość form dostępnych dla roślin (form ruchliwych), [Sady i Smoleń 2004]. Wprowadzenie do gleby substancji, które zwiększają pojemność sorpcyjną gleby (np. zeolit, bentonit) wpływa na obniżenie ilości fitoprzyzwajalnych form metali ciężkich w glebie [Sady i in. 2000].

Zeolitami określamy krystaliczne, uwodnione glinokrzemiany metali alkalicznych, które zawierają w swojej budowie system komórek i kanałów połączonych ze sobą, co ma wpływ na ich dużą pojemność sorpcyjną [Anielak i Piaskowski 2000]. Z kolei bentonity są skałami ilastymi, które zbudowane są głównie z minerałów grupy smektytu (zawierają nie mniej niż 75% montmo-

rillonitu), [Bolewski i in. 1991; Pagacz i Pielichowski 2007]. Wprowadzenie do gleby sorbentów takich jak zeolitów oraz bentonitów umożliwia skuteczne unieruchomienie zanieczyszczeń, szczególnie metali ciężkich.

Celem badań była ocena właściwości stabilizacyjnych sorbentów (zeolitu oraz bentonitu) zastosowanych na glebach zanieczyszczonych ołowiem. Wyboru sorbentów dokonano na podstawie ich zróżnicowanych właściwości fizycznych (powierzchnia właściwa i pojemność wymienna). Zatem oddziaływanie sorbentów na gleby zanieczyszczone ołowiem będzie podstawą do zweryfikowania ich skuteczności stabilizacyjnej.

## MATERIAŁY I METODY

W doświadczeniu wykorzystano gleby zanieczyszczone ołowiem, do których dodano  $Pb(NO_3)_2$  w odpowiednich ilościach (0,16; 0,40; 0,16; 8,00 g  $Pb(NO_3)_2 \cdot kg^{-1}$  gleby). Według wytycznych Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 roku w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz. U. 2016, poz. 1395) uszeregowano gleby zgodnie z wzrastającym poziomem zanieczyszczenia ołowiem. W analizach uwzględniono pięć obiektów (0, I, II, III, IV), co przedstawia tabela 1a.

W materiale glebowym oznaczono pH w zawiesinie wodnej [Polska Norma – ISO 10390], przewodność elektrolityczną (EC) oraz całkowitą zawartość rozpuszczonych cząstek stałych (TDS), (tab. 1b.).

Do wazonów odważono po 1 kg gleby, a następnie dodano zeolit i bentonit w dawkach: 0,25; 0,50; 1,0, 2,0 i 3,0%.

Całe doświadczenie obejmowało łącznie 50 wazonów. Inkubacja przebiegała cztery miesiące w warunkach szklarniowych. Próbkę glebową pobrano do analiz po miesiącu oraz po czterech miesiącach od rozpoczęcia inkubacji.

W zgromadzonych próbkach glebowych oznaczono formy całkowite ołowiu w wodzie

**Tabela 1a.** Całkowita zawartość Pb po wprowadzeniu  $Pb(NO_3)_2$ , (sztuczne skażenie)

**Table 1a.** Total Pb content after incorporating  $Pb(NO_3)_2$ , (artificial contamination)

Metal	Obiekty				
	0	I	II	III	IV
	mg·kg <sup>-1</sup>				
Pb	11,7	85,8	332,2	1329,2	5314,4

**Tabela 1b.** Wybrane właściwości fizyczne i chemiczne zastosowanych sorbentów mineralnych

**Table 1b.** Selected physical and chemical properties of applied mineral sorbents

Sorbent	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	EC μS cm <sup>-1</sup>	CEC cmol <sub>(+)</sub> kg <sup>-1</sup>
Zeolit	7,6	152,0	99,55
Bentonit	10,3	782,0	171,83

królewskiej [International Standard 1995] oraz jego formy reaktywne ( $0,11 \text{ mol CH}_3\text{COOH dm}^{-3}$ ), [Sutherland and Tack, 2002]. Ołów oznaczono metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA).

Rzeczywistą stabilizację Pb określono na podstawie całkowitej zawartości ołowiu, od której odjęto ilości reaktywnych form wyekstrahowanych z poszczególnych obiektów (Wzór 1). Na tej podstawie obliczono procentowy udział ołowiu, który uległ unieruchomieniu – efektywność stabilizacyjna (Wzór 2).

## WYNIKI I DISKUSJA

Przed założeniem doświadczenia, materiał glebowy poddano analizie chemicznej. Właściwości chemiczne inkubowanych gleb przed dodaniem sorbentów przedstawiono w tabeli 2. Odczyn dla obiektu 0 (kontrolnego) był lekko kwaśny, a dla pozostałych obiektów utrzymywała się tendencja malejąca wraz ze wzrostem skażenia. Z kolei przewodność elektrolityczna (EC) wzrastała wraz ze wzrostem skażenia, co wynika z obecności jonów metali oraz anionów towarzyszących, a w przypadku niniejszej pracy

$\text{NO}_3^-$ . Spadek odczynu gleby powoduje zazwyczaj wzrost stężenia rozpuszczalnych form metali ciężkich w roztworze glebowym. Według Tyler i Olsson [2001], wysoka koncentracja Pb w roztworze glebowym następuje przy pH 5,2–6,5.

Zawartość Pb całkowitego w obiektach 0 – IV (tab. 2) była zróżnicowana i przy najwyższym poziomie skażenia przekroczyła znacznie poziom kontrolny. Przed wprowadzeniem sorbentów do gleby, udział formy reaktywnej ( $0,11 \text{ mol CH}_3\text{COOH dm}^{-3}$ ), w całkowitej zawartości Pb wahał się w granicach od 4,3% (dla obiektu IV) do 30,7% (dla obiektu kontrolnego).

Zawartość frakcji reaktywnej ołowiu była podstawą do przeprowadzenia oceny efektywności stabilizacyjnej tego pierwiastka w poszczególnych obiektach z zeolitem jak i bentonitem. Zastosowanie zeolitu i bentonitu, do zanieczyszczonych gleb, miało wpływ na obniżenie zawartości reaktywnych form ołowiu, w porównaniu do obiektów przed wprowadzeniem sorbentów (tab. 3 i 5). W obrębie danego obiektu, zawartość reaktywnej formy ołowiu malała wraz z upływem czasu inkubacji (najniższą zawartość tej formy odnotowano w ostatnim miesiącu inkubacji) oraz wzrostem zastosowanej dawki sorbentu. (tab. 3 i 5). Najwyższe wartości tej formy Pb zaobser-

**Wzór 1.** Ilość stabilizowanego ołowiu

**Formuła 1.** Amount of lead stabilized

$$\text{Ilość stabilizowanego Pb } \left[ \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right] = \text{Całkowita zawartość Pb } \left[ \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right] - \text{Ilość form reaktywnych Pb } \left[ \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right] \quad (1)$$

**Wzór 2.** Procentowy udział stabilizowanego ołowiu

**Formuła 2.** Percentage share of lead stabilized

$$\% \text{ Pb stabilizowanego} = \frac{\text{Ilość stabilizowanego Pb } \left[ \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right] * 100[\%]}{\text{Całkowita zawartość Pb } \left[ \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]} \quad (2)$$

**Tabela 2.** Właściwości chemiczne poszczególnych obiektów przed wprowadzeniem sorbentów

**Table 2.** Chemical properties of particular treatments before the addition of sorbents

Obiekt	pH	EC $\mu\text{S cm}^{-1}$	Zawartość ołowiu	
			Całkowita (woda królewska)	Reaktywna ( $0,11 \text{ mol CH}_3\text{COOH dm}^{-3}$ )
			$\text{mg kg}^{-1}$	
0	6,2	834	11,7	3,5
I	6,1	899	85,8	7,4
II	5,8	1043	332,2	18,0
III	5,5	1478	1329,2	146,4
IV	5,5	3430	5314,4	251,5

**Tabela 3.** Wpływ dawki zeolitu i czasu inkubacji na zmiany zawartości reaktywnej formy ołowiu

**Table 3.** Effect of the rate of zeolite and time of incubation on the changes in the content of the reactive form of lead

Obiekt	Całkowita zawartość (mg Pb kg <sup>-1</sup> )	Czas inkubacji	Dawka zeolitu (%)				
			0,25	0,50	1,0	2,0	3,0
			Reaktywna (0,11 mol CH <sub>3</sub> COOH dm <sup>-3</sup> ), mg kg <sup>-1</sup>				
0	11,7	1 miesiąc	2,40	2,00	1,60	1,30	1,20
		4 miesiące	1,19	1,23	1,07	1,02	0,92
I	85,8	1 miesiąc	4,00	3,60	3,40	3,00	2,60
		4 miesiące	0,36	0,45	0,15	0,06	0,05
II	332,2	1 miesiąc	5,20	4,80	4,60	4,60	4,20
		4 miesiące	4,09	3,70	3,50	3,02	3,63
III	1329,2	1 miesiąc	14,70	13,80	13,35	12,45	13,80
		4 miesiące	9,59	12,92	12,47	12,45	8,09
IV	5314,4	1 miesiąc	38,90	36,30	33,80	32,90	32,10
		4 miesiące	32,67	29,83	31,74	31,13	30,05

**Tabela 4.** Procentowy udział efektywności stabilizacyjnej ołowiu w zależności od dawki zeolitu i czasu inkubacji

**Table 4.** Percentage share of stabilization efficiency of lead according to the rate of zeolite and time of incubation

Obiekt	Całkowita zawartość (mg Pb kg <sup>-1</sup> )	Czas inkubacji	Dawka zeolitu (%)				
			0,25	0,50	1,0	2,0	3,0
			Efektywność stabilizacyjna Pb (%)				
0	11,7	1 miesiąc	79,5	82,9	86,3	88,9	89,7
		4 miesiące	89,8	89,5	90,9	91,3	92,1
I	85,8	1 miesiąc	95,3	95,8	96,0	96,5	97,0
		4 miesiące	99,6	99,5	99,8	99,9	99,9
II	332,2	1 miesiąc	98,4	98,6	98,6	98,6	98,7
		4 miesiące	98,8	98,9	99,0	99,1	98,9
III	1329,2	1 miesiąc	98,9	99,0	99,0	99,1	99,0
		4 miesiące	99,3	99,0	99,1	99,1	99,4
IV	5314,4	1 miesiąc	99,3	99,3	99,4	99,4	99,4
		4 miesiące	99,4	99,4	99,4	99,4	99,4

**Tabela 5.** Wpływ dawki bentonitu i czasu inkubacji na zmiany zawartości reaktywnej formy ołowiu

**Table 5.** Effect of the rate of bentonite and time of incubation on the changes the content of the reactive form of lead

Obiekt	Całkowita zawartość (mg Pb kg <sup>-1</sup> )	Czas inkubacji	Dawka bentonitu (%)				
			0,25	0,50	1,0	2,0	3,0
			Reaktywna (0,11 mol CH <sub>3</sub> COOH dm <sup>-3</sup> ), mg kg <sup>-1</sup>				
0	11,7	1 miesiąc	1,70	1,60	1,40	1,20	1,10
		4 miesiące	1,17	1,10	1,06	1,05	0,95
I	85,8	1 miesiąc	3,60	3,20	3,00	2,60	2,40
		4 miesiące	0,82	0,78	0,65	0,41	0,09
II	332,2	1 miesiąc	5,60	4,80	4,60	4,00	3,80
		4 miesiące	3,10	3,70	3,02	3,43	2,27
III	1329,2	1 miesiąc	17,25	15,90	14,70	14,10	11,55
		4 miesiące	8,00	7,36	8,30	7,16	10,25
IV	5314,4	1 miesiąc	40,00	36,20	34,70	33,30	31,80
		4 miesiące	27,49	30,26	29,31	29,83	24,37

wowano w obiektach z najwyższym poziomem zanieczyszczenia gleby (tab. 3 i 5), natomiast najmniejsze ilości form reaktywnych uzyskano dla obiektu I, inkubowanego z sorbentami przez okres 4 miesiące. W glebach z dodatkiem zeolitu i bentonitu, efektywność stabilizacyjna ołowiu osiągała wysoki poziom (tab. 4 i 6).

Zmiany zawartości reaktywnych form ołowiu w poszczególnych obiektach w zależności od dawki analizowanych sorbentów oraz czasu inkubacji przedstawiają tabele 3 i 5. W obiekcie 0 (kontrolnym), efektywność stabilizacyjna wzrosła w przypadku dodatku bentonitu z 85,5–90,6% (w pierwszym miesiącu) do 90,0–91,9% (w ostatnim miesiącu) (tab. 4). Z kolei w przypadku zeolitu wartości te były niższe i wynosiły dla tego obiektu odpowiednio 79,5–89,7% (na początku inkubacji 89,8–92,1% na końcu inkubacji) (tab. 6). Dla obiektu I z bentonitem efektywność stabilizacyjna wynosiła 95,8–97,2% po pierwszym miesiącu inkubacji, a 99,0–99,9% po upływie czterech miesięcy, podobne wyniki uzyskano dla obiektu I z dodatkiem zeolitu (tab. 4 i 6).

W pierwszym miesiącu inkubacji, obiekty II i III charakteryzowały się stabilizacją na poziomie ponad 98%, a po czterech miesiącach poziom ten wynosił ponad 99% w przypadku zastosowania bentonitu i ponad 98% w próbkach z dodatkiem zeolitu. Obiekt IV, natomiast zarówno w pierwszym jak i czwartym miesiącu inkubacji osiągnął unieruchomienie ołowiu wynoszące ponad 99% (tab. 4 i 6). W obrębie każdego obiektu (0, I, II, III, IV) efektywność stabilizacyjna wzrastała wraz ze wzrostem dawki sorbentu (0,25; 0,50; 1,0, 2,0 i 3,0%). Niewielki udział słabych połączeń ołowiu w całkowitej jego puli

związany był z małą ruchliwością tego pierwiastka, gdyż jest on silnie związany z komponentami glebowymi i sorbentami [Malinowska i Kalem-basa 2011]. W wyniku przeprowadzonych badań najwyższą efektywność stabilizacyjną uzyskano dla próbki z obiektu I, inkubowanej przez 4 miesiące, z dodatkiem 3% sorbentu (zarówno zeolitu jak i bentonitu).

Unieruchomienie aktywnych form analizowanego metalu było znacznie efektywniejsze po czterech miesiącach inkubacji niż po pierwszym miesiącu (tab. 4 i 6). Ołów był silnie unieruchomiony przez oba sorbenty. Badania prowadzone przez Alvareza-Ayuso i Garcíę-Sancheza [2003] potwierdzają, że wprowadzenie do silnie zanieczyszczonej gleby minerałów ilastych wpływa na znaczne obniżenie biodostępnych form ołowiu. W przeprowadzonych badaniach Ponizovsky i Tsadilas [2003] uzyskali wysoką wydajność zeolitów w sorbowaniu ołowiu. Jednakże dokonując analizy pomiędzy zeolitem a bentonitem, stwierdza się, że bentonit okazał się skuteczniejszym stabilizatorem ołowiu w porównaniu do zeolitu.

## WNIOSKI

Ekstrakcja form reaktywnych wykazała zmniejszenie ilości ekstrahowanych form ołowiu w stabilizowanej glebie. Zastosowanie do zanieczyszczonej gleby mineralnych dodatków stabilizujących (zeolitu i bentonitu) ograniczyło reaktywność ołowiu w glebie. Bentonit, w porównaniu z zeolitem, okazał się skuteczniejszym stabilizatorem dla ołowiu.

**Tabela 6.** Procentowy udział efektywności stabilizacyjnej ołowiu w zależności od dawki bentonitu i czasu inkubacji

**Table 6.** Percentage share of stabilization efficiency of lead according to the dose of bentonite and time of incubation

Obiekt	Całkowita zawartość (mg Pb kg <sup>-1</sup> )	Czas inkubacji	Dawka bentonitu (%)				
			0,25	0,50	1,0	2,0	3,0
			Efektywność stabilizacyjna Pb (%)				
0	11,7	1 miesiąc	85,5	86,3	88,0	89,7	90,6
		4 miesiące	90,0	90,6	90,9	91,0	91,9
I	85,8	1 miesiąc	95,8	96,3	96,5	97,0	97,2
		4 miesiące	99,0	99,1	99,2	99,5	99,9
II	332,2	1 miesiąc	98,3	98,6	98,6	98,8	98,9
		4 miesiące	99,1	98,9	99,1	99,0	99,3
III	1329,2	1 miesiąc	98,7	98,8	98,9	98,9	99,1
		4 miesiące	99,4	99,5	99,4	99,5	99,2
IV	5314,4	1 miesiąc	99,3	99,3	99,4	99,4	99,4
		4 miesiące	99,5	99,4	99,5	99,4	99,5



## BIBLIOGRAFIA

1. Anielak A.M. Piaskowski K. 2000. Zeolity naturalne i ich zastosowanie w oczyszczaniu wody oraz ścieków. *Ekologia i Technika*, Vol. VIII, nr 2, 31–41.
2. Alvarez-Ayuso E. Garcia-Sanchez A. 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. *Environmental Pollution*, 125, 337–344.
3. Bolewski A. Budkiewicz M. Wyszomirski P. 1991. *Surowce ceramiczne*. Wyd. Geologiczne.
4. Bowen H.J.M. 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, 333.
5. Dziubanek G. Baranowska R. Oleksiuk K. 2012. Metale ciężkie w glebach Górnego Śląska – problem przeszłości czy aktualne zagrożenie? *Journal of Ecology and Health*, vol. 16, nr 4, 169–176.
6. International Standard. 1995. *Soil Quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia*. ISO 11466, Geneva.
7. Malinowska E. Kalembasa D. 2011. Wpływ wapnowania i dawek osadu ściekowego na specjację ołowiu w glebie, w doświadczeniu wazonowym. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* nr 48, 230–239.
8. Niesiobędzka K. 2000. Formy biodostępne metali ciężkich w glebach. *Chem. Inż. Ekol.*, 7(5), 521–530.
9. Niesiobędzka K. 2005. Specjacja metali ciężkich w aspekcie właściwości gleb. Gworek B. i Mocalek A. (red.): *Obieg pierwiastków w przyrodzie*. Monografia, tom 1 IOS, Warszawa, 55 – 61.
10. Pagacz J. Pielichowski K. 2007. Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań w nanotechnologii. Wyd. Politechnika Krakowska.
11. Polska Norma PN-ISO 10390: Jakość gleby – oznaczenie pH, data ustanowienia 11.12.1997.
12. Ponizovsky A.A. Tsadilas C.D. 2003. Lead(II) retention by alfisol and clinoptilolite: cation balance and pH effect. *Geoderma*, 115, 303–312.
13. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 roku w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi, Dz.U. 2016 poz. 1395.
14. Sady W. Rożek S. Cebulak T. 2000. Akumulacja kadmu w marchwi w zależności od zawartości tego pierwiastka w glebie i dawek diatomitu. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie* nr 364, Sesja Nauk. 71, 167–170.
15. Sady W. Smoleń S. 2004. Wpływ czynników glebowo-nawozowych na akumulację metali ciężkich w roślinach. Efektywność stosowania nawozów w uprawach ogrodniczych, 269–277.
16. Skarbak Z. 2000. Adsorpcja i adsorbenty teoria i zastosowania. Wyd. UAM, Poznań, 112–130.
17. Szatanik-Kloc A. 2004. Wpływ pH i stężenie wybranych metali ciężkich w glebie na ich zawartość w roślinach. *Acta Agrophysica*, 4(1), 177–183.
18. Sutherland R. A. Tack F. M. G. 2002. Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Analytica Chimica ACTA* 454, 249–257.
19. Tyler G. Olsson T. 2001.: Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. *European Journal of Soil Science*, 52, 151–165.