



**CHARAKTERYSTYKA SKAŁY
WAPIENNO-KRZEMIONKOWEJ OPOKI W ASPEKCIE JEJ
WYKORZYSTANIA JAKO MATERIAŁU REAKTYWNEGO
DO USUWANIA FOSFORU Z WÓD I ŚCIEKÓW**

Agnieszka Bus, Agnieszka Karczmarczyk
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

***PROPERTIES OF LIME-SILICEOUS ROCK OPOKA
AS REACTIVE MATERIAL TO REMOVE PHOSPHOROUS
FROM WATER AND WASTEWATER***

Streszczenie

Celem pracy jest ocena przydatności opoki i produktów z niej wytworzonych jako materiałów reaktywnych do usuwania fosforu z wód i ścieków. Przedstawione wyniki badań dotyczą wpływu zawartości wapnia (Ca) w materiale reaktywnym, jakim jest wyprażona opoka, na wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej S_{\max} . Sześć partii materiału (O₁-O₆) pochodzącego z pokładów zlokalizowanych w miejscowości Bełżec charakteryzuje się zmienną zawartością Ca, która wynosi 238,6-520,1 g·kg⁻¹. Na podstawie izotermy Langmuira oszacowano wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej S_{\max} , która wynosi 12,3-25,5 mgP-PO₄·g⁻¹. Do oceny związku pomiędzy zawartością Ca, Fe, Al i Mg w składzie materiału reaktywnego i jego zdolnością do zatrzymywania fosforu wykorzystano współczynnik korelacji. Wykazała ona, że zawartość wapnia (Ca) jest związana ze zdolnością sorpcyjną fosforu ($r=0,99126$). Także zawartość tlenków żelaza i glinu ma wpływ na zdolności opoki do wiązania fosforu. Z kolei, zawartość tlenku magnezu nie ma istotnego wpływu na wartość S_{\max} .

Słowa kluczowe: fosfor, materiał reaktywny, oczyszczanie wody i ścieków, opoka, Polonite®

Summary

The aim of the paper is to evaluate the usefulness of opoka rock and reactive material made of it to remove phosphorous from surface water and wastewater. Presented results concern the effects of calcium (Ca) contamination in the reactive material (heated opoka) and its impacts on the value of the maximum sorption capacity S_{max} . Six batches of material (O_i-O_o) which come from deposits located in Belzec (south-east part of Poland) is characterized by variable amounts of Ca, which is 238,6-520,1 g·kg⁻¹. The maximum sorption capacity S_{max} estimated by Langmuir isotherm model equals 12,3-25,5 mg P-PO₄ g⁻¹·kg. To assess the relationship between the content of Ca, Fe Al and Mg in composition of the reactive material and its ability to retain phosphorus correlation coefficients was used and showed that calcium (Ca) is associated with phosphorus sorption capacity ($r=0.99126$). Also, Fe₂O₃ and Al₂O₃ content have an impact on the ability to bind phosphorous. In contrary, the contamination of MgO has no significant effect on the value of S_{max} .

Key words: *phosphorous, reactive material, water and wastewater treatment, opoka, Polonite®*

WSTĘP

Opoka jest skałą przejściową pomiędzy skałami węglanowymi a krzemionkowymi, powstałą głównie z drobnych szczątków organicznych. W niehomogenicznej strukturze opoki występują szczątki rozdrobnionego detrytusu organicznego, szczególnie małży i otwornic, a także liczne igły gąbek (Pinińska 2008).

Do grupy skał węglanowych należą te osady, w składzie których ponad 50% wagowych stanowią minerały węglanowe. Najważniejszą rolę skałotwórczą odgrywają kalcyt i dolomit. W skałach węglanowych występować mogą także minerały ilaste, detrytyczny kwarc, związki żelaza i inne minerały o podrzędnym znaczeniu, jednakże kalcyt jest głównym składnikiem wapieni (Bolewski 1982).

Skały krzemionkowe, do których pośrednio można zaliczyć także opoki, powstały na skutek naturalnego odwapnienia z pierwotnych skał, które zawierają oprócz krzemionki, niekiedy znaczne ilości węglanu wapnia. Auto-geniczna krzemionka budująca skały krzemionkowe wykształcona jest w postaci opalu, chalcedonu lub kwarcu. Niektóre skały krzemionkowe powstają wskutek chemicznego wytrącania się krzemionki, inne zaś w wyniku osadzania się szczątków organizmów zbudowanych z krzemionki: okrzemek, radiolarii

i gąbek krzemionkowych. Większość skał krzemionkowych charakteryzuje się znaczną twardością, bliską twardości kwarcu. Do najważniejszych przedstawicieli tej grupy skał zalicza się: gezy, opoki lekkie, ziemię okrzemkową i diatomit, spongiolity i radiolaryty. Krzemionka budująca opokę pochodzi głównie z rozpuszczonych igieł gąbek, o szkielecie złożonym z luźnych igieł krzemionkowych, które licznie zasiedlały morza kredowe (Świeczewska-Gładysz, Olszewska-Nejbert 2012).

Opoka jest skałą o jasnoszarej lub kremowej barwie. Obecność dodatków często wpływa na barwę skały. Niebieskawy odcień, pochodzi od rozproszonego pirytu. Najbardziej barwiącym pierwiastkiem jest żelazo, które w zależności od stopnia utlenienia, może powodować dużą różnorodność zabarwień od koloru żółtego do czerwono-brunatnego. Zabarwienie dają również związki tytanu, chromu, miedzi i niklu (Krzowski i in. 1979).

Dominującymi komponentami opoki są zawsze wapń i krzemionka, jednakże proporcje pomiędzy nimi mogą być różne. Opokę, w której dominujący udział w jej składzie ma wapń nazywa się opoką „ciężką” (Brogowski, Renman 2004), „wapienną” (Bolewski 1992), lub „wapnistą” (Żaba 2003), jeśli natomiast w jej składzie przeważa krzemionka, to taką opokę nazywa się opoką „lekką” (Brogowski, Renman 2004), „odwapnioną” lub „ziemią okrzemkową” (Bolewski 1992). Opoka lekka jest skałą powstałą w wyniku odwapnienia opoki wapiennej (Bolewski 1992). Podział wapieni i opok ze względu na zawartość tlenków wapnia i krzemionki przedstawił Kozłowski (1986) (tabela 1). Zawartość tlenków wapnia w różnych rodzajach opoki waha się w dość szerokim zakresie od ponad 53% dla opoki „ciężkiej” do 14% dla opoki „lekkiej”. Opoki, w których krzemionka jest pochodzenia organicznego określane są jako gezy wapienne (Bolewski 1982).

Tabela 1. Klasyfikacja wapieni i opok według Kozłowskiego (1986)

Table 1. Classification of limestone and opoka on the basis by Kozłowski (1986)

Rodzaj skały		CaO [% masy] CaO [% of weight]	SiO ₂ [% masy] SiO ₂ [% of weight]
Wapień Limestone		56,0 – 53,2	0,0 – 5,0
opoki wapienne calcium opoka	opoka „ciężka” „heavy” opoka	53,2 – 42,0	5,0 – 25,0
opoki wapniste calcareous opoka		42,0 – 28,0	25,0 – 50,0
opoki opoka	opoka „lekką” „light” opoka	28,0 – 14,0	50,0 – 75,0

Zawartość krzemionki i wapnia w opoce zależy także od okresu, w którym powstawały jej złoża. Najstarsze opoki turońskie zawierają 30–48% CaO i 5–62% SiO₂. Bardziej jednorodne są opoki powstające w santonie (23–31% CaO i 36–43% SiO₂), natomiast w przypadku opoki kampieńskiej zawartość tlenków wapnia i tlenków krzemu jest do siebie zbliżona: 25–37% CaO i 22–36% SiO₂ (Kozłowski 1986).

Opoka wapnista w Polsce występuje pospolicie w osadach górnej kredy (poza obszarem Karpat), natomiast opoka lekka występuje w postaci warstw lub wydłużonych soczewek głównie na obszarze Wyżyny Lubelskiej oraz obrzeżach Gór Świętokrzyskich (Żaba 2003). Na obszarach zasobnych w złoża opoki (obszar Lubelszczyzny), stanowiła ona cenny materiał budowlany ze względu na swoje właściwości fizyczne: dobrą wytrzymałość i izolacyjność oraz łatwość w urabianiu (Pinińska 2008). Opoka znajduje zastosowanie także do budowy dróg, jako materiał okładzinowy o charakterze dekoracyjnym oraz surowiec do produkcji cementu (Trochonowicz 2011).

Ze względu na wysoką zawartość wapnia, opoka jest potencjalnym materiałem reaktywnym do usuwania fosforu z roztworów wodnych. Podczas obróbki termicznej znacząco wzrasta pojemność sorpcyjna opoki (od 60,5 g P·kg⁻¹ w temperaturze 250°C do 119,6 g P·kg⁻¹ w temperaturze 1000°C (Brogowski, Renman 2004) na skutek rozpadu węglanu wapnia do tlenku wapnia i dwutlenku węgla. Wraz ze wzrostem temperatury wypalania materiału wzrasta także jego odczyn: od 6,80 do 12,4 po prażeniu w temperaturze 900-1000°C (Brogowski, Renman 2004, Cucarella i in. 2007). Zestawienie pojemności sorpcyjnej dla naturalnej i wyprażonej opoki przedstawia tabela 2.

Tabela 2. Charakterystyka naturalnej i wyprażonej opoki według danych literaturowych

Table 2. Characteristics of natural and heated opoka based on literature review

Materiał Material	Frakcja [mm] Fraction [mm]	Sorpcja [gP·kg ⁻¹] Sorption [gP·kg ⁻¹]	Czas kontaktu [godz.] Contact time [h]	Referencje References
Opoka naturalna Natural opoka	0,125-2,0	0,1	20	Johansson [1999]
Opoka naturalna Natural opoka	-	19,6	-	Brogowski, Renman [2004]
Opoka wyprażona Heated opoka	-	119,6	-	Brogowski, Renman [2004]
Opoka wyprażona Heated opoka	pylista powder	79-182	1	Cucarella i in. [2007]

Wyprażona w temperaturze około 900°C opoka o rozmiarze frakcji (2,0–6,0) mm nosi nazwę handlową Polonite® i jest produkowana przez szwedzką firmę Bioptech, jako sorbent do usuwania fosforu ze ścieków (rysunek 1). Według informacji producenta materiał charakteryzuje się procentowym udziałem tlenków wapnia i krzemu wynoszącym odpowiednio 42,6% i 40,2% [bioptech.se].



Rysunek 1. Naturalna opoka (po lewej) i Polonite® (po prawej)
Figure 1. Natural opoka (on the left) and Polonite® (on the right)

Jako materiał reaktywny do usuwania fosforu z wód powierzchniowych i ścieków największe zastosowanie mają opoki wapieniowe, czyli tzw. opoki ciężkie. Zastosowaniem wypalanej opoki do usuwania fosforu ze ścieków i wód powierzchniowych zajmowali się m.in. Johansson [1999], Karczmarczyk (2000, 2002, 2003), Karczmarczyk, Mosiej (2003), Karczmarczyk i in. (2003), Brogowski, Renman (2004), Józwiakowski (2006), Renman (2008), Cucarella (2009), Józwiakowski (2012), Nilson (2012), Bus (2013).

Celem pracy jest ocena przydatności opoki i produktów z niej wytworzonych jako materiałów reaktywnych do usuwania fosforu z wód i ścieków.

MATERIAŁ I METODYKA

W pracy użyto 6 partii opoki wyprażonej w temperaturze 900°C (O_1 - O_6). Materiał wykorzystany do badań pochodził z Polski, z pokładów zlokalizowanych w miejscowości Bełżec (województwo lubelskie). Partie materiału O_1 - O_5 wydobyte zostały w latach 2000-2001, natomiast O_6 pochodzi z 2011 r.

Skład tlenkowy analizowanych partii materiału oznaczano w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie metodą XRF, przy wykorzystaniu spektrometru Philips PW 2400. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Skład chemiczny [$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$] opoki naturalnej (O_n) oraz wypalonej w temperaturze 900°C ($O_1 - O_6$)

Table 3. Chemical properties [$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$] of natural (O_n) and heated opoka in 900°C ($O_1 - O_6$)

Skład chemiczny Chemical composition	O_n	O_1	O_2	O_3	O_4	O_5	O_6
SiO_2	332 – 521	531,4	511,0	378,8	563,3	280,0	572,4
CaCO_3	345 – 557	-	-	-	-	-	-
CaO	-	309,7	283,1	423,5	285,9	520,1	238,6
Al_2O_3	38,2 – 57,5	61,2	58,3	38,4	55,0	30,7	56,5
Fe_2O_3	18 – 38	24,7	23,4	22,3	25,2	18,7	21,0
MgCO_3	10 – 41	-	-	-	-	-	-
MgO	-	7,6	6,8	6,5	7,2	8,1	7,3

O_n – wartości przykładowe $\text{wg}/$ sample values by (Brogowski, Gworek 1996, Brogowski, Renman 2004).

O_1, O_2, O_3, O_4, O_5 – (Karczmarczyk 2003)

O_6 – (Bus 2013)

Badanie procesu adsorpcji przeprowadzono metodą statyczną, która polega na określeniu różnicy stężeń roztworu wyjściowego i roztworu będącego w stanie równowagi z adsorbentem (Anielak 2002). Jednogramowe naważki sześciu partii materiału o frakcji 0,05-0,20 mm, w trzech powtórzeniach mieszano przez 15 min. z roztworem KH_2PO_4 o stężeniu od 1,3 do $323 \text{ mg P-PO}_4\cdot\text{dm}^{-3}$. W przefiltrowanych próbkach oznaczono zawartość fosforanów metodą molibdenianowo-wanadową.

Wielkość tzw. pozornej zdolności sorpcyjnej określano przy użyciu równania adsorpcji Langmuira (McKay 1996):

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{S_{\max}} + \frac{1}{a \cdot S_{\max}} \quad (1)$$

gdzie: C – stężenie fosforu w roztworze w stanie równowagi [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]; q – ilość fosforu związana przez materiał [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]; S_{\max} – pozorna zdolność sorpcyjna materiału [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]; a – stała energii wiązania.

Izotermy adsorpcji Langmuira zostały wyrównane metodą regresji nieliniowej przy wykorzystaniu algorytmu Marquardta w programie Stargraphic Centurion XVI.

WYNIKI I DYSKUSJA

Wartość pozornej pojemności sorpcyjnej S_{max} dla sześciu prób wyprażonej opoki wahała się w granicach 12,3-25,5 mgP·g⁻¹ przy dopasowaniu współczynnikiem determinacji R^2 rzędu 0,507-0,999 (tabela 4).

Tabela 4. Charakterystyki zdolności sorpcyjnych dla badanych prób materiału
Table 4. Properties of sorption capacity for examined samples of materials

Próby materiału Samples of materials	Równanie adsorpcji Langmuira		
	S_{max}	a	R^2
O ₁	18,3	0,23	0,998
O ₂	16,0	0,06	0,972
O ₃	20,7	0,26	0,999
O ₄	13,3	0,18	0,982
O ₅	25,5	0,01	0,715
O ₆	12,3	0,16	0,507

Potencjał materiału do zatrzymywania fosforu jest związany z zawartością w jego składzie chemicznym glinu, żelaza, magnezu i wapnia (Birkedal i in. 1993). Wyprażona opoka zawiera w swoim składzie wszystkie wymienione pierwiastki reaktywne wobec fosforu, które mogą mieć wpływ na wartość pojemności sorpcyjnej S_{max} . W celu określenia wpływu CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ i MgO na wartość S_{max} sporządzono tabelę korelacji (tabela 5) w programie STATISTICA (StatSoft 2011). W przypadku żelaza, wapnia i glinu otrzymane współczynniki korelacji są istotne ($p < 0,05$), brak zależności widoczny jest jedynie w przypadku tlenku magnezu (tabela 5). Najwyższym stopniem dopasowania do S_{max} charakteryzują się tlenki żelaza i wapnia, jednakże wartości współczynników korelacji są do siebie zbliżone i wynoszą odpowiednio 0,99593 i 0,99126. W przypadku materiału, którym jest wyprażona opoka, tlenkiem odpowiedzialnym za wiązanie fosforu jest CaO, a niżeli Fe₂O₃, ze względu na znacząco wyższą zawartość tego tlenku w analizowanym materiale. Zawartość tlenku wapnia w analizowanych 6 partiach materiału wynosi 238,6-520,1 g·kg⁻¹, natomiast zawartość tlenku żelaza jest blisko 10 razy mniejsza i wynosi zaledwie od 18,7 do 25,2 g·kg⁻¹. O dominującej roli wapnia w wiązaniu fosforu świadczy także mocno zasadowe pH odcieku, które w zależności od doświadczeń wynosi: 12,4 [Cucarella i in. 2007], 11,8 i 12,5 [Renman, Renman 2010].

Na podstawie przeprowadzonej analizy widać, że zdolność materiału do usuwania fosforu jest ściśle powiązana z zawartością wapnia w jej składzie. Wszystkie analizowane próby pochodzą z jednego złoża zlokalizowanego

w miejscowości Bełzec, jednakże charakteryzują się one dużą rozbieżnością odnośnie zawartości wapnia ($238,6-520,0 \text{ CaO g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Ilość wapnia w składzie poszczególnych prób wpływa na pojemność sorpcyjną materiału względem fosforu. Dla analizowanych prób materiału wartość S_{\max} waha się w przedziale od 12,3 do 25,5 $\text{mg P-PO}_4\cdot\text{g}^{-1}$. Na podstawie przedstawionych danych widać, że zawartość wapnia w opoce może różnić się dość znacznie nawet w obrębie jednego eksploatowanego złoża. Z tego względu również wytwarzany z opoki materiał reaktywny charakteryzuje się zmiennym składem i niejednorodnymi właściwościami chemicznymi.

Tabela 5. Wartość współczynników korelacji r dla tlenków reaktywnych względem fosforu i pozornej zdolności sorpcyjnej S_{\max}

Table 5. Correlation coefficients r of phosphorous reactive oxides and phosphorous capacity S_{\max}

	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	S _{max}
CaO	1,00000	0,90785*	0,99902*	0,74465	0,99126*
Al ₂ O ₃	0,90785*	1,00000	0,88965*	0,95583*	0,84504*
Fe ₂ O ₃	0,99902*	0,88965*	1,00000	0,71617	0,99593*
MgO	0,74465	0,95583*	0,71617	1,00000	0,65065
S _{max}	0,99126*	0,84504*	0,99593*	0,65065	1,00000

*współczynniki korelacji istotne przy $p<0,05$ / correlation coefficients significant at $p<0.05$

Zależność wartości pojemności sorpcyjnej względem fosforu od zawartości wapnia w jej składzie, w przypadku wyprażonej opoki odnotował także Cucarella i in. (2007). Trzy próbki wyprażonej opoki (frakcja pylasta) pochodzące z okolic Miechowa (woj. małopolskie) o zawartości Ca: 220,79; 364,39 i 419,75 $[\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}]$ charakteryzowały się wartością S_{\max} wynosząca odpowiednio: 79,37; 136,99 i 181,82 $[\text{mgP}\cdot\text{g}^{-1}]$. Wysoka wartość stałej S_{\max} w przypadku wyników badań uzyskanych przez Cucarella i in. (2007) najprawdopodobniej jest następstwem czasu kontaktu roztworu z materiałem reaktywnym wynoszącym 60 min. oraz zastosowaniem bardzo drobnej, pylastej frakcji materiału.

Filtry wypełnione materiałem reaktywnym stosowane są jako dodatkowy stopień oczyszczania ścieków w przydomowych oczyszczalniach (Renman, Renman 2010, Józwiakowski 2012, Wąsik, Chmielowski 2013, Kalenik, Wanczerz 2013). Średnia efektywność usuwania P-PO₄ w filtrach wypełnionych opoką wahała się w granicach 87-91% (Renman, Renman 2010) podczas 71 tygodni pracy (doświadczenie w warunkach eksploatacyjnych), przy stężeniu początkowym wynoszącym 1,9-4,9 $\text{mg P-PO}_4\cdot\text{dm}^{-3}$. W przypadku złóż z opoką

stosowanych po oczyszczalniach hydrofitowych, podczas dwóch lat ich pracy notowano średnią redukcję fosforu ogólnego wynoszącą 37,4% i 78,7%, przy stężeniu początkowym $6,04-8,16 \text{ mg P}_{\text{og}} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $0,47-8,95 \text{ mg P}_{\text{og}} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Jóźwiakowski 2012). W przypadku stosowania wyprażonej opoki do usuwania P-PO_4 z wód powierzchniowych odnotowano średnią redukcję rzędu 60% podczas 35 dni pracy filtra w warunkach trenowych, przy średnim stężeniu początkowym $1,612 \text{ mg P-PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ (Bus 2013). W tym przypadku użyta w badaniach wyprażona opoka charakteryzowała się zawartością CaO i SiO_2 wynoszącą odpowiednio 238,6 i 550,1 $[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}]$. W przypadku ciągłego przepływu wody przez koryto ($3-4 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) skuteczność usuwania P-PO_4 z roztworu wodnego o stężeniu początkowym wynoszącym 1,84 i 2,88 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ przez wyprażoną opokę wynosi odpowiednio 88% i 70% (Karczmarczyk, Bus 2013).

Większość prac z zakresu zastosowania wyprażonej opoki do usuwania fosforu nie zawiera informacji odnośnie składu stosowanego materiału, w tym zawartości Ca , co uniemożliwia określenie wpływu tego pierwiastka na sorpcję fosforu. Skuteczność usuwania fosforu poprzez materiały reaktywne zależy od wielu czynników m.in. od składu chemicznego (obecności Fe , Ca i Al), czasu zatrzymania ścieków lub wody w filtrze, początkowego stężenia fosforu, użytej frakcji materiału, a także obciążenia hydraulicznego (Cucarella, Renman 2009).

WNIOSKI

1. Naturalne pochodzenie materiału reaktywnego i związany z tym jego niehomogeniczny skład, wpływa na pojemność sorpcyjną materiału względem fosforanów.
2. Zdolność opoki do wiązania fosforu jest silnie skorelowana z zawartością wapnia w jej składzie chemicznym ($r=0,99126$). Na wielkość stałej adsorpcji ma również wpływ średnica ziaren materiału oraz czas kontaktu roztworu z sorbentem. Uzyskana w wyniku badań laboratoryjnych zdolność opoki do wiązania fosforu wynosiła od 12,3 do 25,5 $\text{mg P-PO}_4 \cdot \text{g}^{-1}$.
3. Stosowanie materiału reaktywnego, jakim jest wyprażona opoka w warunkach eksploatacyjnych powinno być poprzedzone badaniem jej składu tlenkowego, w celu doboru materiału o jak najwyższej zawartości wapnia w jej składzie, a co za tym idzie o największym potencjale do usuwania fosforu.

LITERATURA

Anielak, A., 2002. *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. PWN: Warszawa. Biotech.se. Polonite® product from biotech [online] http://www.biotech.se/dokumentarkiv/allt_om_polonite.pdf [dostęp 15.07.2013].

- Birkedal, K., Brix, H., Johansen, N.H. 1993. *Wastewater treatment in constructed wetland – designers manual*. The Management Institute: Ebeltoft, Denmark.
- Bolewski, A., 1982. *Petrografia*. Wyd. Geologiczne: Warszawa.
- Bolewski, A. (red.), 1992. *Encyklopedia surowców mineralnych H-O*. Wyd. CPPGSMiE PAN: Kraków.
- Brogowski, Z., Gworek, B., 1996. *Próba zastosowania nowego naturalnego sorbentu do oczyszczania ścieków z fosforanów*. Wiad. Mel. Łąk., 4, 162-163.
- Brogowski, Z., Renman, G., 2004. *Characterization of Opoka as a Basis for its Use in wastewater treatment*. Polish Journal of Environmental Studies 13, 1, 15-20.
- Bus, A. 2013., *Usuwanie fosforanów z wód powierzchniowych za pomocą wybranych materiałów reaktywnych*. Maszynopis. Rozprawa doktorska zrealizowana na Wydziale Budownictwa i Inżynierii Środowiska SGGW w Warszawie.
- Cucarella, V., 2009. *Recycling filter substrates used for phosphorous removal from wastewater as soil amendments*. Doctoral Thesis, Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden.
- Cucarella, V., Renman, G., 2009. *Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments – a comparative study*. J. Environ. Qual., 38, 381-392.
- Cucarella, V., Zaleski, T., Mazurek, R., 2007. *Phosphorus sorption capacity of different types of opoka*. Ann. Warsaw Univ. of Life Sci. – SGGW, Land Reclam., 38, 11-18.
- Drizo, A., Frost, C. A., Grace, J., Smith, K. A., 1999. *Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems*. Wat. Res. 33, 17, 3595-3602.
- Johansson, L., 1999. *Industrial by-products and natural substrata as phosphorous sorbents*. Environ. Tech., 20, 309-316.
- Jóźwiakowski, K., 2006. *Próba zwiększenia skuteczności usuwania fosforu w modelu oczyszczalni ścieków*. Inżynieria Rolnicza, 5, 249-256.
- Jóźwiakowski, K., 2012. *Badania skuteczności oczyszczania ścieków w wybranych systemach gruntowo-roślinnych*. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, 01.
- Kalenik, M., Wancerz, M., 2013. *Badania oczyszczania ścieków w piasku średnim z warstwą wspomagającą z chalcedonitu – skala laboratoryjna*. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, 1, 3, 163-173.
- Karczmarczyk, A., 2000. *Influence of some properties of potential sorbent on P-removal from domestic wastewater*. Annals of Warsaw Agricultural University – SGGW, Land Reclamation, 30, 59-65.
- Karczmarczyk, A., 2002. *Upgrading of phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands*. Acta horticulturae et regiotecture, 6, 107-109.
- Karczmarczyk, A., 2003. *Analiza przydatności naturalnych sorbentów do usuwania fosforu w lokalnych systemach oczyszczania ścieków*. Maszynopis. Rozprawa doktorska zrealizowana na Wydziale Inżynierii i Kształtowania Środowiska SGGW w Warszawie.

- Karczmarczyk, A., Kietlińska, A., Renman, G., 2003. *A natural filter substrate for efficient phosphorus removal from wastewater – column studies*. Zeszyty naukowe Akademii Rolniczej im.
- H. Kołłątaja w Krakowie, 24, 397-404.
- Karczmarczyk, A., Mosiej, J., 2003. *Możliwość zwiększenia efektywności usuwania fosforu w hydrofitowych systemach oczyszczania ścieków*. Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, Inżynieria Środowiska, 16, II, 227-232.
- Karczmarczyk, A., Bus, A., 2013. *Usuwanie fosforu z małych cieków i zbiorników wodnych w obszarach użytkowanych rolniczo*. Poster na Konferencji Naukowo-Technicznej Innowacyjne technologie w inżynierii i kształtowaniu środowiska, 27-29 czerwca 2013 r. Lublin.
- Kozłowski, S., 1986. *Surowce skalne Polski*. Wydawnictwa Geologiczne: Warszawa.
- Krzowski, Z., Pawlik, P., Wójtowicz, U., 1979. *Surowce skalne regionu lubelskiego*. Wydawnictwo Uczelniane PL: Lublin.
- McKay, G., 1996. *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. CRC Press: Florida.
- Nilson, Ch., 2012. *P removal in reactive filter materials – factor affecting the sorption capacity*. Licentiate Thesis, Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden.
- Pinińska, J., 2008. *Właściwości geomechaniczne opok*. Górnictwo i Geoinżynieria, 32, 1, 293-301.
- Renman, A., 2008. *On-site wastewaters treatment-Polonite and other filter materials for removal of metals, nitrogen and phosphorus*. Doctoral Thesis, Department of Land and Water Resources. Engineering, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden.
- Renman A., Renman G., 2010. *Long-term phosphate removal by the calcium-silicate material Polonite in wastewater filtration systems*. Chemosphere, 79,659-664.
- StatSoft, Inc., 2011. STATISTICA (data analysis software system), version 10. www.statsoft.com.
- Świeczewska-Gładysz, E., Olszewska-Nejbert, D., 2012. *Życie na grząskim dnie*. Rocznik Muzeum Ewolucji Instytutu Paleobiologii PAN, 4, 17-25.
- Trochonowicz, M., 2011. *Analiza skuteczności przepon wykonanych metodami iniekcji chemicznej w murach z opoki wapnistej*. Wyd. Politechnika Lubelska: Lublin.
- Wąsik, E., Chmielowski, K., 2013. *Skuteczność oczyszczania ścieków bytowych w filtrach piaskowych o przepływie pionowym z dodatkiem ziarnistego węgla aktywnego*. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, 1,3, 7-17.
- Żaba, J., 2003. *Ilustrowany słownik skał i minerałów*. Wyd. VIDEOGRAF: Katowice.

dr inż. Agnieszka Bus,
dr inż. Agnieszka Karczmarczyk
agnieszka_bus@sggw.pl,
agnieszka_karczmarczyk@sggw.pl
Katedra Kształtowania Środowiska,
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Nowoursynowska 161, 02-787 Warszawa