

Rafał Wójcik\*, Łukasz Zawadzki\*

## WYMYWALNOŚĆ ANIONÓW Z POWIERZCHNIOWEJ WARSTWY SKŁADOWISK ODPADÓW KRAKOWSKICH ZAKŁADÓW SODOWYCH

### ANION LEACHABILITY FROM THE TOP LAYER OF THE CRACOW SODA WASTE DUMPS

**Słowa kluczowe:** odpady przemysłu sodowego, aniony nieorganiczne.

**Key words:** soda waste dumps, inorganic anions.

*Krakow Soda Mills ended production over 20 years ago. Eight double samples from the so called 2 complex of the old waste dumps has been collected. The first sample has been taken directly beneath soil over-burden at the depth 35–50 cm, and the second at the depth 100–110cm below the surface.*

*An ignition loss measured water content varies from 32 to 71 w% of bulk sample and the calcium carbonate content varies from 31 to 94 w% of dried sample (d.s.). The pH of water extracts (L/S=10) for 12 samples is above 12. For the remaining 4 samples all taken at shallow depth the pH changes from 8 to 9. A conductivity of most of water extracts is over 8 mS/cm, which is caused by high pH.*

*Leachability of fluorides changes from < 1 to 4.2 mg/kg d.s., chlorides from 4.7 to 73.8 mg/kg d.s., nitrates from < 3 to 17.6 mg/kg d.s. (except one sample showing ca 220 mg/kg d.s.), phosphates is below 5 mg/kg d.s., and sulphates from 8.5 to 1240 mg/kg d.s..*

*It has been found that except of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and a small amount of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  other easily soluble salts has been washed away from the top section of the Krakow Soda Waste Dumps.*

---

\* Dr inż. Rafał Wójcik, mgr inż. Łukasz Zawadzki – Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Geologii Ogólnej, Ochrony Środowiska i Geoturystyki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; tel.: 12 617 35 57; e-mail: rwojcik@agh.edu.pl

## 1. WPROWADZENIE

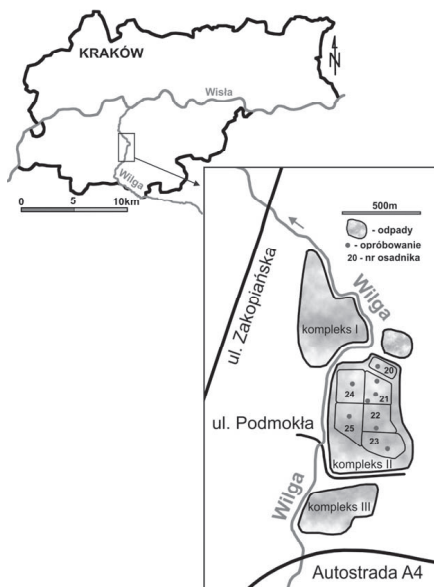
Nieczynne od ponad dwudziestu lat składowiska odpadów po Krakowskich Zakładach Sodowych (KZS) zajmują obszar ponad 70ha. Utworzono je w dolinie środkowego biegu rzeki Wilgi. Zgromadzone odpady to przede wszystkim szlamy posolankowe, podestylacyjne, pokaustyczne oraz z lasowania wapna. Szlamy te zawierają w swoim składzie  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  oraz glinokrzemiany [Jarosiński, Kowalski 1996]. Całkowita ich ilość to ponad 5 mln ton [Ślęzak 1993].

Badania odpadów z I kompleksu osadników wykazały brak możliwości ich wykorzystania jako środka nawozowego w rolnictwie. Powodowała to m.in. wysoka zawartość chlorków dochodząca do 7% i niska zasadowość ogólna, często poniżej 40% w przeliczeniu na  $\text{CaO}$  [Nagawiecka, Klimek 1990]. Odpady zgromadzone na składowiskach w kompleksie II charakteryzuje gęstość fazy stałej od 2,26 do 2,66  $\text{g/cm}^3$  i porowatość ogólna od 74,4 do 85,0% [Boroń, Ryczek 1992]. Ze względu na skład chemiczny odczyn odpadów jest silnie alkaliczny – wartość pH już na głębokości większej niż 20cm przekraczała 12 [Boroń, Ryczek 1996]. Przewodnictwo elektrolityczne wyciągu wodnego z odpadów (wartość stosunku: woda/faza stała = 2,5) przekracza granicę szkodliwości w odniesieniu do większości roślin, co jest skutkiem wysokiej zawartości rozpuszczalnych soli [Zajac i in. 2007]. Zasolenie utworów glebowych zastosowanych do rekultywacji stawów nie jest szkodliwe, ale ich miąższość jest zbyt mała, aby zapewnić prawidłowy rozwój roślinności drzewiastej – w 75 procentach badanych punktów mieściła się w granicach 10–30 cm [Zajac 2009].

Składowiska nie mają bariery izolacyjnej, więc ich odcieki przedostają się do środowiska gruntowego. Zawartość chlorków w przykładowej próbce wody podziemnej pobranej spod najstarszego składowiska (I kompleks) wynosiła 12 700  $\text{mg/l}$  [Sroczyński 2008]. W latach 1985 – 1987 ich średnie stężenie w wodzie Wilgi poniżej składowisk wynosiło 3800  $\text{mg/l}$ , przy 61  $\text{mg/l}$  powyżej składowisk [Ślęzak 1993]. W czasie obserwacji prowadzonych latach 2007 – 2009 stwierdzono, że przedostające się do rzeki Wilgi odcieki ze składowisk powodują w czasie niskich stanów wody w rzece ponad dziesięcio-krotny wzrost stężenia chlorków w wodzie; a największa ich zawartość poniżej składowisk przekraczała nawet 1500  $\text{mg/l}$  [Wójcik, Morawski 2009]. Doprowadzenie stanu Wilgi do I klasy czystości było planowane w strategicznym planie ochrony wód ówczesnego województwa krakowskiego [Małecki 1997].

Obecnie, na obszarze I kompleksu składowisk, najstarszego i najwcześniej rekultywowanego, powstaje Centrum Jana Pawła II „Nie lękajcie się”. Prowadzone wstępne badania hydrogeochemiczne potwierdziły, że chlorek wapnia jest tu podstawowym zanieczyszczeniem, a pewne ryzyko może powodować także zasadowy odczyn odpadów [Sroczyński i in. 2009].

Celem prowadzonych badań było określenie ilości rozpuszczalnych w wodzie anionów, które jeszcze pozostały w płytkiej, powierzchniowej warstwie odpadów w II kompleksie nieczynnych składowisk II Krakowskich Zakładów Sodowych, najdłużej eksploatowanych.



**Rys. 1.** Mapa miejsc opróbowania składowisk

**Fig. 1.** Map of the sampling spots

## 2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Kompleks II składowisk odpadów KZS składa się z powstałych wcześniej osadników o numerach od 7 do 15. Na osadnikach tych nadbudowano później stawy osadowe o numerach od 21 do 25 które razem z osadnikiem nr 20 były eksploatowane do 1990 r. [Boroń i in. 2000]. Próbkę odpadów do badań pobrano w 7 punktach z obszaru osadników nr 21–25, są one najwyżej wypiętrzone i sięgają do ponad 27m npt. Dla porównania pobrano także próbki z punktu na obszarze niżej położonego stawu nr 20 (rys. 1). W wytypowanych 8 punktach pobierano próbki odpadów z warstwy o grubości około 10–20 cm pod glebowym nadkładem rekultywacyjnym, tj. z warstwy około 30–50 cm poniżej poziomu terenu (głębokość a), i z około 100–110cm poniżej poziomu terenu (głębokość b).

Na podstawie ubytku masy próbek w trakcie prażenia kolejno w temperaturach 105°C, 550°C i 950°C określono w nich zawartość wody oraz zawartość węgla wapnia w suchej masie (s.m.) [Heiri i in. 2001].

Zgodnie z PN-EN 12457-2 przygotowano także wyciągi wodne z próbek odpadów dla L/S=10 (proporcja wagowa wody do suchej masy odpadu).

W uzyskanych eluatach określono pH i przewodnictwo elektrolityczne właściwe (PEW). Oznaczono w nich także stężenie fluorków, chlorków, azotanów, fosforanów i siarczanów metodą chromatografii jonowej przy użyciu chromatografu jonowego firmy DIONEX, model DX-100.

### 3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Przeprowadzona analiza wyników badań odpadów z trzech punktów zlokalizowanych w obszarze osadnika 21 wykazała dużą ich zmienność. Przedziały ufności (na poziomie ufności 90%) wybranych parametrów odpadów z głębokości a i b (tab. 1) wyraźnie się zazębiają. Może to powodować m.in. różnicowanie składu granulometrycznego odpadu w zależności od odległości od punktu jego zrzutu, spowodowane szybszą sedymentacją cząstek większych. Ponadto przed przykryciem glebą powierzchnie stawów były wyrównywane, co powodowało częściowe przemieszanie wierzchniej ich warstwy. Zdaje się to potwierdzać większa szerokość przedziału ufności zawartości  $\text{CaCO}_3$ , PEW, a także wymywalność siarczanów z odpadów z głębokości a tego stawu (tab. 1).

**Tabela 1.** Średnia arytmetyczna i przedziały ufności wybranych parametrów wierzchniej warstwy odpadów z osadnika 21

**Table 1.** Arithmetic mean and confidence level of selected parameters of the waste top layer from settler 21

Wyszczególnienie	Odpad		Wyciąg wodny z odpadu L/S = 10					
	CaCO <sub>3</sub> , %w. s.m.		PEW, mS/cm		A-Cl, mg/kg s.m.		A-SO <sub>4</sub> , mg/kg s.m.	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Średnia ar.	56,3	61,3	6,2	8,6	18,9	53,6	593	501
L <sup>+</sup>	112	82,6	15,0	8,7	39,7	95,5	1550	647
L <sup>-</sup>	0,7	40,1	-2,7	8,6	-1,9	11,7	-367	356

**Objaśnienia:** L<sup>+</sup>, L<sup>-</sup> odpowiednio górna i dolna granica przedziału ufności parametru na poziomie ufności 90%, A – wymywalność, a – głębokość mniejsza, bezpośrednio pod warstwą rekultywacyjną, b – głębokość większa, poniżej głębokości a.

Ze względu na stwierdzoną zmienność badanych parametrów w obrębie jednego z osadników oraz na brak dokładnej informacji na temat okresu zakończenia ich eksploatacji, czyli momentu rozpoczęcia „wypłukiwania” niżej omawianych anionów z odpadów, oznaczane parametry omawiano globalnie dla wszystkich badanych próbek – chyba że zaznaczono inaczej. Ponadto prezentowane dalej stwierdzone różnice wartości tych parametrów dla odpadów z głębokości a i b należy traktować jedynie ilościowo.

Wierzchnia warstwa odpadów zgromadzonych w osadnikach II kompleksu jest bardzo silnie zawodniona. Zawartość wody w pobranych próbkach oznaczona na podstawie ubytku ich masy w temperaturze 105°C wynosi od 32 do 71 %w. Stwierdzono ponadto, że generalnie odpady bezpośrednio pod warstwą rekultywacyjną (gł. a) zawierają mniej wody niż odpady z większej głębokości – b (tab. 2). Duża zmienność wartości tego parametru może wynikać m.in. z wspomnianego różnicowania się składu granulometrycznego odpadów. Należy ponadto pamiętać, że wyniki oznaczenia zawartości wody zastosowaną metodą może zawyżać obecność faz zawierających w składzie wodę, np. gipsu (dwuwodny siarczan wap-

nia). W temperaturze 100°C gips oddaje część wody i powstaje siarczan wapnia półwodny [Kolditz 1994]. Istotnej ilości gipsu w badanych próbkach nie potwierdzają jednak omawiane dalej wyniki wymywalności siarczanów.

Straty prażenia w temperaturze 550°C wynoszą od około 2% do około 13 %w. s.m. (tab. 2). W tej temperaturze fazy zawierające wodę hydroksylową mogą ją tracić. Na przykład wodorotlenek wapnia w temp. 450°C rozkłada się na tlenek i wodę [Kolditz 1994]. Jest on jednym z produktów, które były otrzymywane i wykorzystywane w KZS, więc w pewnej ilości mógł przechodzić do odpadów. O obecności wodorotlenków wapnia w części próbek może świadczyć bardzo duża wartość pH wyciągów wodnych.

**Tabela 2.** Wybrane parametry statystyczne oznaczonej zawartości wody, strat prażenia w temperaturze 550°C i zawartości CaCO<sub>3</sub> w odpadach z wierzchniej warstwy kompleksu II

**Table 2.** Selected statistical parameters of water content, loss of ignition at 550°C and CaCO<sub>3</sub> amount in the top layer waste group II

Wyszczególnienie	H <sub>2</sub> O, %w.		Δm-550°C, %w. s.m.		CaCO <sub>3</sub> , %w. s.m.	
	a	b	a	b	a	b
Minimum	32,0	40,9	2,2	1,9	23,7	42,5
Maksimum	59,6	71,2	13,2	10,1	93,5	93,1
Mediana	45,0	54,5	4,5	5,3	85,1	70,0
Średnia ar.	45,2	55,0	6,7	5,9	68,6	68,2
L <sup>+</sup>	51,6	63,4	10,0	7,9	88,8	79,6
L <sup>-</sup>	38,9	46,6	3,4	3,9	48,4	56,8

**Objaśnienia:** L<sup>+</sup>, L<sup>-</sup> odpowiednio górna i dolna granica przedziału ufności parametru na poziomie ufności 90%; a i b – jak w tabeli 1.

Straty prażenia w temperaturze 950°C wynoszą od około 10% do 41 %w. s.m. Głównym odpadowym składnikiem produkcji KZS był węglan wapnia. Rozkłada się on w temp. powyżej 900°C na tlenek wapnia i dwutlenek węgla [Kolditz 1994]. Jego zawartość w badanym materiale wyliczona na podstawie strat prażenia zmienia się od około 24 do około 94% w. s.m., przy średniej wynoszącej dla obydwu głębokości bliskiej 68–69% w. s.m. (tab. 2). Stwierdzono, że zawartością węglanu wapnia silnie ujemnie koreluje się ze stratami prażenia w temperaturze 550°C (R<sup>2</sup>>95). Wynika to z wysokiej i zmieniającej się w szerokich granicach zawartości CaCO<sub>3</sub> w badanych próbkach. Im więcej tego składnika, tym mniej składników pozostałych, m.in. aktywnych termicznie w zakresie temperatur 105–550°C.

Odczyn wyciągów wodnych (L/S=10) uzyskanych z większości próbek odpadów jest silnie zasadowy (pH>12). Tylko w 4 próbkach (wszystkie pobrano z mniejszej głębokości, bezpośrednio pod nawiezioną glebą), odczyn ekstraktów był słabo zasadowy, pH wynosiło od 7,9 do 9. Bardzo wysokie pH wyciągów z części badanych odpadów potwierdza, jak wyżej wspomniano, że mogą one zawierać pewną ilość wodorotlenku wapnia.

Przewodność elektrolityczna właściwa (PEW) eluatów z odpadów zmienia się w szerokim zakresie, od 0,1 do ok. 9,4 mS/cm. Zaobserwowano, że PEW wyciągów wodnych z wspomnianych wyżej 4 próbek o słabo zasadowym odczynie jest mniejsza od 0,4 mS/cm i zmienia się proporcjonalnie do ilości jonów siarczanowych i chlorkowych, czyli dominujących anionów w roztworze. O wysokim przewodnictwie pozostałych wyciągów wodnych, > 3,5 mS, decyduje głównie duża zawartość jonów wodorotlenowych (pH>12). W badaniach wskaźnikowych ekstraktów potwierdzono, że to  $\text{Ca}^{2+}$  jest głównym jonem „bilansującym” w roztworze wysoką zawartość jonów  $\text{OH}^-$ .

Największą wymywalność wśród oznaczanych anionów stwierdzono w odniesieniu do siarczanów. Zmienia się ona w szerokim zakresie, od 8,5 do 1240 mg/kg s.m. (tab. 3). Próbkę odpadów oprócz jednej (osadnik 21), pobrane z większej głębokości cechuje, większa wymywalność tego jonu (rys. 2, wymywalności A, dla osad. 21 uśrednione), o czym świadczy może także wyższa wartość średniej i mediany wszystkich badanych próbek (tab. 3). Stwierdzono także, że największa zawartość rozpuszczalnych w wodzie siarczanów cechuje odpady z osadników 20, 21 oraz 22 (rys. 2,  $\text{A-SO}_4$  osad. 21 uśr.).

Określona zawartość w odpadach siarczanów rozpuszczalnych w wodzie może wskazywać na obecność pewnej ilości gipsu. Przy założeniu, że nie osiągnięto maksymalnej rozpuszczalności gipsu w trakcie wymywania przy  $L/S=10$ , jego zawartość maksymalna nie przekracza 2,2 g/kg s.m. wierzchniej warstwy odpadów.

**Tabela 3.** Wybrane parametry statystyczne wymywalności anionów w mg/kg s.m. oznaczonej dla odpadów z wierzchniej warstwy kompleksu II składowisk

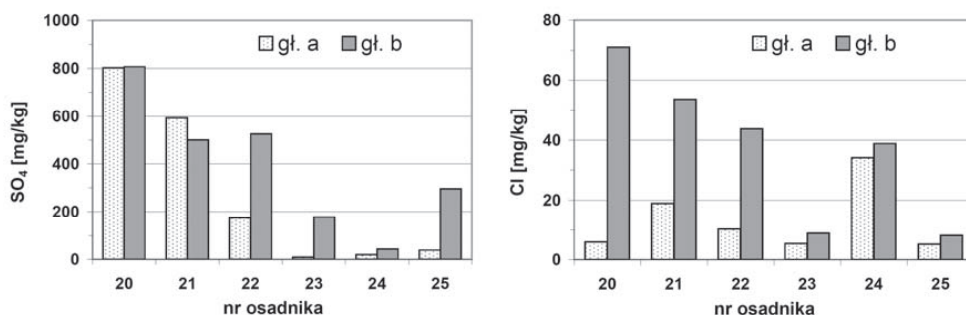
**Table 3.** Selected statistical parameters of anions leachability in mg/kg d.s. from the top layer of the waste group II

Wyszczególnienie	A-SO <sub>4</sub>		A-Cl		A-NO <sub>3</sub>		A-F		A-PO <sub>4</sub>
	a	b	a	b	a	b	a	b	a i b
minimum	8,5	43,1	4,7	8,1	< 3	< 3	< 1	< 1	–
maksimum	1240	807	34,2	73,8	17,6	222	4,2	3,3	< 5
mediana	165	452	8,1	41,4	4,4	3,3	1,0	1,2	–
średnia ar.	353	419	14,7	41,4	–	–	–	–	–
L <sup>+</sup>	651	582	22,8	58,8	–	–	–	–	–
L <sup>-</sup>	54,8	257	6,7	24,0	–	–	–	–	v

**Objaśnienia:** L<sup>+</sup>, L<sup>-</sup> – odpowiednio górna i dolna granica przedziału ufności parametru na poziomie ufności 90%, A – wymywalność; a i b – jak w tabeli 1.

Wymywalność chlorków z badanych próbek odpadów zmienia się w zakresie od 4,7 do 73,8 mg/kg s.m. (tab. 3). Dla wszystkich opróbowanych punktów II kompleksu składowisk z głębszej warstwy odpadów wymywana była większa ilość tego anionu. Należy jednak zaznaczyć, że stwierdzony wzrost wymywalności na głębokości b zmieniła

się w zależności od punktu opróbowania i wynosił od 3 do 65 mg/kg s.m. (rys. 2, A-Cl; osad. 21 uśr.).



**Rys. 2.** Wymywalność siarczanów i chlorków z wierzchniej warstwy odpadów na stawach osadowych

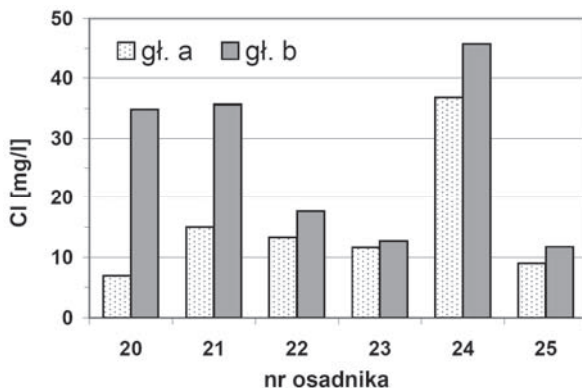
**Fig. 2.** Sulphates and chlorides leachability from the waste top layer

Wymywalność azotanów tylko dla jednej próbki osiągnęła wartość 222 mg/kg s.m. (gł. b, osadnik nr 20), a dla pozostałych, mieściła się w niewielkim zakresie – od < 3 (6 próbek) do 17,6 mg/kg s.m. Badania wykazały także, że wymywalność jonów fluorkowych mieści się w zakresie od < 1 (7 próbek) do 4,2 mg/kg s.m. Wydaje się nieco większa dla odpadów z głębokości b (5 badanych punktów). Stwierdzono także, że wymywalność fosforanów z badanych odpadów nie przekracza 5 mg/kg s.m. (tab. 3).

Biorąc po uwagę dobrą rozpuszczalność soli chlorkowych zawartych w odpadzie, założono, że ich oznaczona wymywalność pochodzi z zawartości w roztworze porowym odpadu. Stężenie to obliczono uwzględniając zawartość wody w odpadach. Pomimo dużych różnic w zawartości wody stwierdzono, że stężenie tego jonu w roztworze porowym odpadów nie przekracza 50 mg/l i jest większe na głębokości b w każdym z badanych punktów (rys. 3, wyniki dla os. 21 uśr.). Przekłada się to na większość wartości średnią i medianę zawartości chlorków w roztworach porowych z głębokości b wszystkich przebadanych próbek (rys. 4).

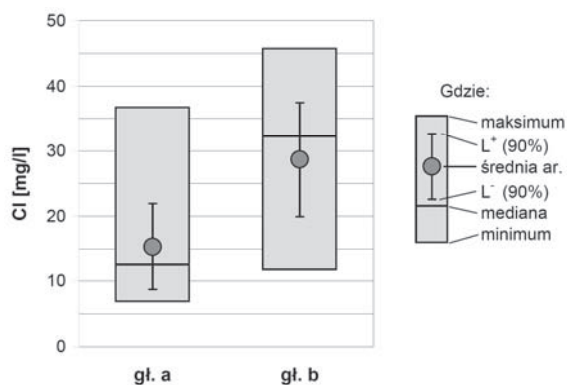
Pomimo opisywanego oddziaływania składowisk odpadów na otaczające środowisko odciekami o wysokiej zawartości chlorków, stężenie tego jonu w roztworze porowym wierzchniej warstwy odpadów jest niewielkie i mniejsze stwierdzane w wodzie rzeki Wilgi powyżej składowisk [Wójcik, Morawski 2009].

Stwierdzono także mniejszą zmienność wyliczonego stężenia chlorków w roztworze porowym dla 3 punktów zlokalizowanych w obszarze osadnika 21. Przedziały ufności (na poziomie ufności 90%) dla średniej zawartości anionu w roztworze gruntowym z głębokości a (15,0–26,3 mg/l) i dla głębokości b (26,4–44,9 mg/l) nie zajązają się. Może to wskazywać, że stężenie w roztworze gruntowym jest bardziej odpowiednim niż wymywalność parametrem do oceny zmian zawartości chlorków w obrębie składowanych odpadów.



**Rys. 3.** Stężenie chlorków w roztworze porowym odpadów na głębokości a i b

**Fig. 3.** Chloride concentration in pore water from the waste layer a and b



**Rys. 4.** Wybrane parametry statystyczne stężenia chlorków w roztworze porowym odpadów na głębokości a i b

**Fig. 4.** Selected statistical parameters of chloride concentration in pore water from the waste layer a and b

Biorąc pod uwagę wszystkie uzyskane wyniki należy stwierdzić, że poza wodorotlenkiem wapnia i pewną ilością siarczanu wapnia pozostałe łatwo rozpuszczalne sole zostały już praktycznie wypłukane z wierzchniej warstwy odpadów KZS.

#### 4. WNIOSKI

1. Przeprowadzone badania odpadów wykazały dużą zmienność większości oznaczanych parametrów, zwłaszcza w warstwie bezpośrednio pod nakładem glebowym.

2. Generalnie odpady zalegające na większej głębokości są silniej zawodnione, bardziej zasadowe ( $\text{pH} > 12$ ) i wymywa się z nich więcej siarczanów i chlorków.
3. Wymywalność siarczanów wynosi od 8,5 do 1240 mg/kg s.m., chlorków od 4,7 do 73,8 mg/kg s.m., azotanów, poza jedną próbką  $\sim 220$ , od mniej niż 3 do 17,6 mg/kg s.m., a fluorków i fosforanów nie przekracza 5 mg/kg s.m.
4. Lepszym wskaźnikiem zmienności badanych odpadów niż wymywalność jest stężenie chlorków w roztworze porowym.

Stwierdzono, że poza wodorotlenkiem wapnia i pewną ilością siarczanu wapnia pozostałe łatwo rozpuszczalne sole zostały już praktycznie wypłukane z wierzchniej warstwy odpadów Krakowskich Zakładów Sodowych.

**Badania wsparła finansowo Akademia Górniczo-Hutnicza (umowa nr 11.11.140.447).**

## PIŚMIENNICTWO

- BOROŃ K., RYCZEK M. 1992. Specyfika erozji na osadnikach odpadów posodowych Krakowskich Zakładów Sodowych. Zesz. Nauk. AR, nr 273. Sesja Naukowa, z. 35. Akademia Rolnicza, Kraków.
- BOROŃ K., RYCZEK M. 1996. Charakterystyka niektórych właściwości fizykochemicznych i fizykochemicznych odpadów na osadnikach posodowych byłych Krakowskich Zakładów Sodowych „Solvay” i ziemi użytej do ich rekultywacji. W: III Konferencja Naukowo-Techniczna. Zagospodarowanie Odpadów z Rejonu Krakowa, Osieczany.
- BOROŃ K., ZAJĄC E., KLATKA S. 2000. Rekultywacja terenu składowania odpadów KZS „Solvay” w Krakowie. Inżynieria Ekologiczna nr 1 – Ochrona i Rekultywacja Gruntów, Baranów Sandomierski: 58–64.
- HEIRI O., LOTTER A.F., LEMCKE G. 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. Journal of Paleolimnology nr 25: 101–110.
- JAROSIŃSKI A., KOWALSKI Z. 1996. Odpady chemicznego przemysłu nieorganicznego; stan i możliwości ich zagospodarowania. W: III Konferencja Naukowo-Techniczna. Zagospodarowanie Odpadów z Rejonu Krakowa, Osieczany.
- KOLDITZ L. 1994. Chemia ciała stałego. W: Kolditz L. (red.). Chemia nieorganiczna. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- MAŁECKI Z. (red.) 1997. Restrukturyzacja – likwidacja – zagospodarowanie KZS „Solvay”. Problemy sozologiczne aglomeracji miejsko-przemysłowych. Biuletyn Komitetu Inżynierii Środowiska PAN nr 1/1997.
- NAGAWIECKA H., KLIMEK M. 1990. Możliwości rolniczej utylizacji odpadów z osadników posodowych Krakowskich Zakładów Sodowych. Zesz. Nauk. AGH, nr 1186 – Geodezja, z. 100. AGH Kraków.

- SROCZYŃSKI W. 2008. Geologiczne uwarunkowania rewitalizacji i zagospodarowania tzw. „białych mórz” na terenach po byłych Krakowskich Zakładach Sodowych „Solvay”. Zesz. Nauk. AGH – Geologia, t. 34, z. 4: 701–709.
- SROCZYŃSKI W., SKRZYPCZAK R., SYPOSZ-ŁUCZAK B., WOTA A. 2009. Krakowskie „Białe Morza” – wybrane problemy zagospodarowania i rewitalizacji. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN nr 76, Kraków: 31–43.
- ŚLĘZAK A. 1993. Wpływ składowiska odpadów Krakowskich Zakładów Sodowych na wody [W]: Przewodnik III Konferencji Sozologicznej PTG. Sozologia na obszarze antropopresji – przykład Krakowa. AGH, Kraków.
- WÓJCIK R., MORAWSKI Ł. 2009. Zawartość anionów w wodzie rzeki Wilgi na obszarze składowisk odpadów Krakowskich Zakładów Sodowych. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych nr 41: 497–504. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa.
- ZAJĄC E. 2009. Analiza właściwości fizycznych i chemicznych warstwy izolacyjnej na zreaktywowanych osadnikach posodowych byłych Krakowskich Zakładów Sodowych Solvay. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych nr 38. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa.
- ZAJĄC E., KLATKA S., RYCZEK M. 2007. Wpływ nadkładu glebowego na zmiany odczynu i przewodnictwa elektrolitycznego odpadów posodowych w warunkach doświadczenia modelowego. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, z. 520: 213–219.