

Ryszard GĄSZCZYK, Maria BUBICZ, Izabella JACKOWSKA,
Tadeusz PASZKO

Procesy sorpcyjno-desorpcyjne cynku w glebach

Sorptive-Desorptive Processes of Zinc in the Soils

W praktyce rolniczej nawożenie podstawowe często łączy się m. in. z wprowadzaniem metali ciężkich do kompleksu sorpcyjnego gleb, jak również z ich desorpcją ze wszystkimi negatywnymi skutkami dla środowiska naturalnego (10). Kierując się tymi przesłankami podjęto badania modelowe nad określeniem zakresu desorpcji kationu cynku w materiale glebowym pochodzącym z trzech rodzajów polskich gleb, stosując metodę wymuszonego przepływu.

Metoda dynamiczna, od dawna stosowana w chemii fizycznej, nie znalazła jak dotąd szerszego zastosowania w badaniach z użyciem materiału glebowego z uwagi na duże trudności w interpretacji otrzymanych wyników. W celu uzyskania wiarygodnych wyników odzwierciedlających złożoność omawianych zjawisk obliczenia przeprowadzono więc opierając się na programie komputerowym bazującym na równaniach bilansu substancji oraz warunkach początkowych i granicznych (4, 5, 7).

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Do badań wzięto próbki świeżo pobrane z warstwy ornej (0-20 cm) trzech polskich gleb mineralnych, skrajnie różniących się składem granulometrycznym i właściwościami chemicznymi (3). Analizowany materiał stanowił utwory charakteryzowane według kryteriów gleboznawczych jako piasek słabogliniasty (*Podzoluvisols*), less (*Orthic Luvisols*) i glina ciężka (*Eutric Cambisols*). Odczyn wszystkich utworów był kwaśny, do czego przyczyniła się i jednolitość procesu glebotwórczego, jakiemu były poddane te utwory.

Badania procesów sorpcyjno-desorpcyjnych prowadzono w kolumnach z materiałem glebowym, przepuszczając kolejno 0,05 mol dm⁻³ roztwór ZnCl₂ do pełnego wysycenia sorpcyjnego, następnie wodą destylowaną w celu wymycia kationu cynku z przestrzeni międzyziarnowej i desorpcji części najslabiej związanej w kompleksie sorpcyjnym.

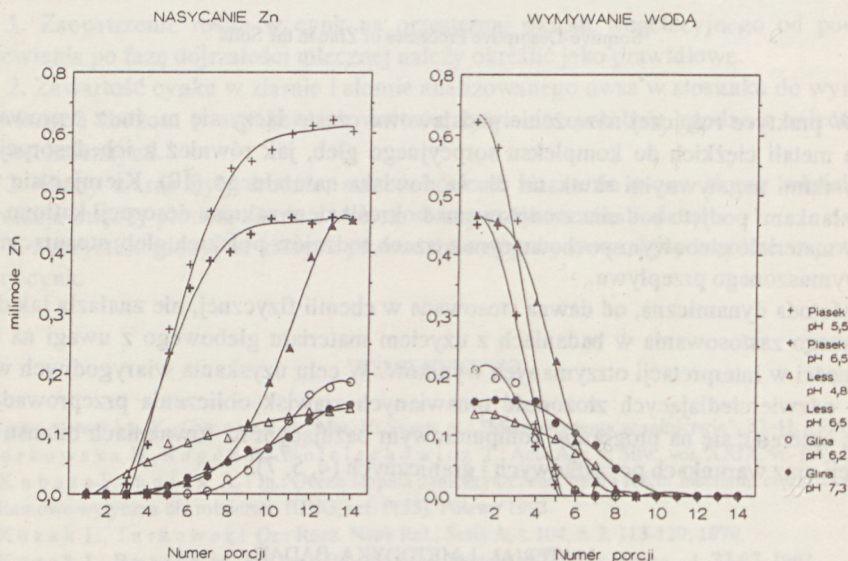
Zasadniczy proces desorpcji kationu cynku prowadzono przy użyciu roztworów wodnych 0,1 mol dm⁻³ KCl i NH₄Cl oraz 0,05 mol dm⁻³ MgCl₂, CaCl₂ i BaCl₂, przepuszczając 160 cm³ roztworu. Wyciek z kolumny zbierano w 10 cm³ partie do próbek z polipropylenu. Zawartość metalu określano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Dawkę CaCO₃ niezbędną do odkwaszenia gleby obliczono na podstawie oznaczonej kwasowości hydrolicznej H metodą Kappena. Materiał glebowy o odczynie obojętnym otrzymano przez zalanie gleb o odczynie kwaśnym 0,3% zawiesiną CaCO₃ na okres 4 miesięcy. Po upływie tego czasu materiał suszono i przesiewano, zbierając frakcję poniżej 1 mm.

WYNIKI BADAŃ

SORPCJA KATIONU CYNKU W ZRÓŻNICOWANYCH WARUNKACH ODCZYNU MATERIAŁU GLEBOWEGO

Nasycanie gleb kationem cynku doprowadziło do otrzymania zróżnicowanych wielkości jego sorpcji (ryc. 1). Najmniejszy zakres sorpcji wystąpił w glebie piaszczystej o najslabiej rozwiniętej powierzchni właściwej ($0,013 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$). Gleba ta, o odczynie obojętnym, sorbowała o 50% więcej kationu cynku niż gleba o odczynie kwaśnym. W glebie lessowej zmiana odczynu nie wpłynęła już w tak znacznym stopniu na wielkość sorpcji. Jak wynika z ryciny, kation cynku wykazał największe powinowactwo chemiczne z glebą gliniastą, przy czym zaznaczyło się tu wyraźne zróżnicowanie wielkości sorpcji w zależności od odczynu gleby.

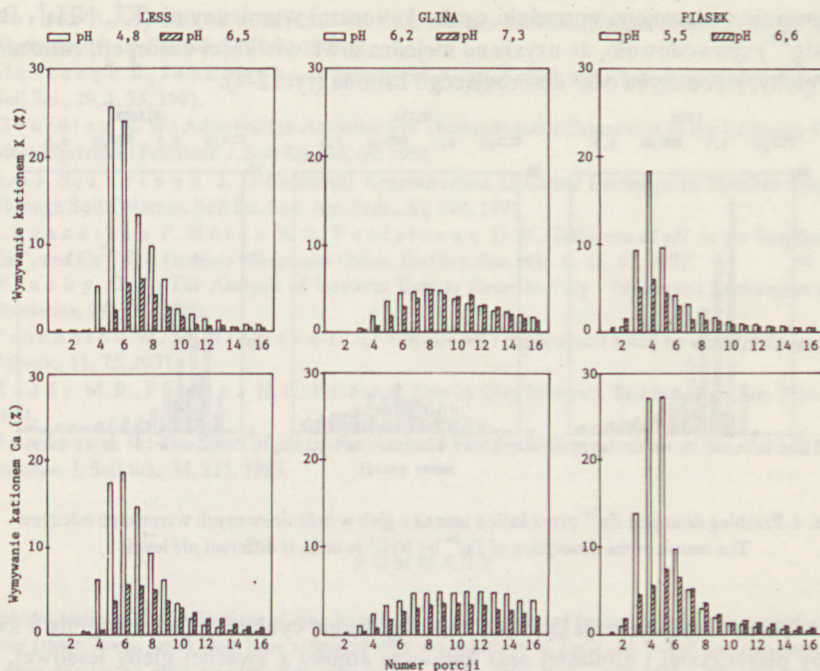


Ryc. 1. Przebieg sorpcji i wymywania wodą Zn^{2+} w kwaśnych i zwapnowanych glebach
The course of the sorption and leaching of Zn^{2+} in acid and saturated soils

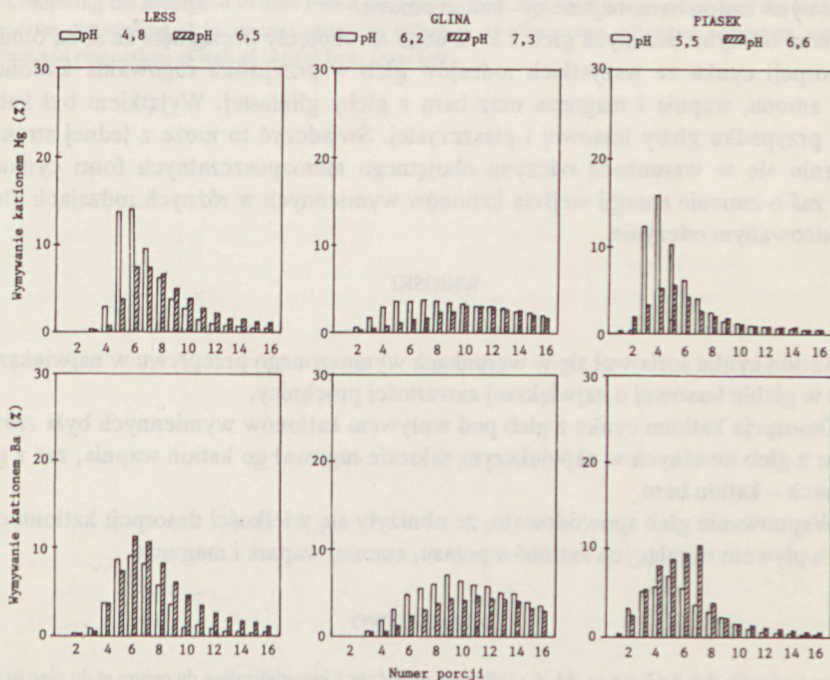
Kształt krzywych jednoznacznie wskazuje na zachodzące podczas wymywania wodą procesy rozcieńczania i usuwania z przestrzeni międzyziarnowej gleby roztworu cynku oraz niewielkiego usuwania cynku najslabiej związanego z glebą.

DESORPCJA KATIONU CYNKU Z GLEB MINERALNYCH

Kation cynku wiąże się z kompleksem sorpcyjnym gleb przy pomocy sorpcji jonowymiennej przez mineralną część gleby, tworzenia nierozpuszczalnych związków nieorganicznych (cynkanów wapnia, fosforanów i krzemianów), tworzenia trudno rozpuszczalnych związków (również kompleksowych) z substancją organiczną (8). Cynk, jako pierwiastek grupy pobocznej układu okresowego, wiąże się z sorbentem (zwłaszcza krystalicznym) również przez siły oddziaływania tzw. sorpcji specyficznej (1, 2, 6, 9).

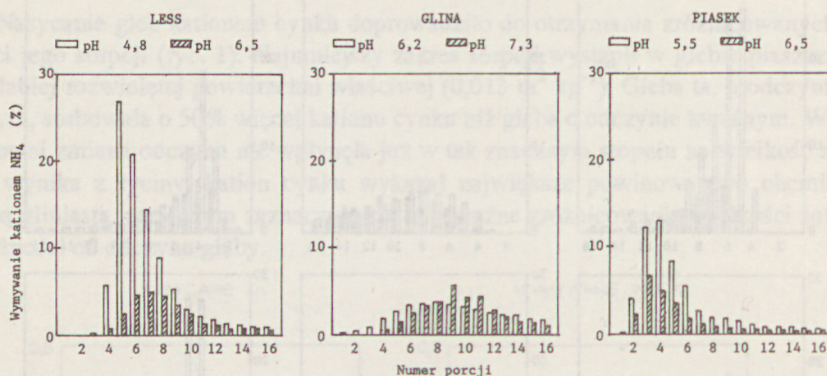


Ryc. 2. Przebieg desorpcji Zn^{2+} przez kationy potasu i wapnia z gleb w zróżnicowanych warunkach odczynu
The course of the desorption of Zn^{2+} by K^+ and Ca^{2+} in soils at different pH levels



Ryc. 3. Przebieg desorpcji Zn^{2+} przez kationy magnezu i baru z gleb w zróżnicowanych warunkach odczynu
The course of the desorption of Zn^{2+} by Mg^{2+} and Ba^{2+} in soils at different pH levels

Rugowanie związanej uprzednio cynku kationami wymiennymi (K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} i Mg^{2+}) spowodowało, że uzyskano niejednakowe wielkości desorpcji, zależnie od rodzaju gleby, jej odczynu oraz desorbującego kationu (ryc. 2-4).



Ryc. 4. Przebieg desorpcji Zn^{2+} przez kation amonu z gleb w zróżnicowanych warunkach odczynu
The course of the desorption of Zn^{2+} by NH_4^+ in soils at different pH levels

Największą desorpcję uzyskano podczas rugowania cynku kationem wapnia z kwaśnej gleby piaszczystej i gliniastej oraz kationem amonu z kwaśnej gleby lessowej, najmniejszą zaś podczas rugowania kationem baru z gleby piaszczystej i lessowej oraz kationem amonu z gleby gliniastej. Ze zwapnowanych gleb w największym stopniu rugował cynk kation baru, najslabiej - kation amonu.

Zmiana odczynu badanych gleb z kwaśnego na obojętny pociągnęła za sobą obniżenie desorpcji cynku ze wszystkich rodzajów gleb w przypadku rugowania kationami potasu, amonu, wapnia i magnezu oraz baru z gleby gliniastej. Wyjątkiem był kation baru w przypadku gleby lessowej i piaszczystej. Świadczyć to może z jednej strony o wytrącaniu się w warunkach odczynu obojętnego nierozpuszczalnych form cynku, z drugiej zaś o zmianie energii wejścia kationów wymiennych w różnych rodzajach gleb i w zróżnicowanym odczynie.

WNIOSKI

1. Kation cynku sorbował się w warunkach wymuszonego przepływu w największym stopniu w glebie lessowej o największej zawartości próchnicy.
2. Desorpcja kationu cynku z gleb pod wpływem kationów wymiennych była zróżnicowana: z gleb kwaśnych w największym zakresie rugował go kation wapnia, zaś z gleb obojętnych - kation baru.
3. Wapnowanie gleb spowodowało, że obniżyły się wielkości desorpcji kationu cynku pod wpływem rugujących kationów potasu, amonu, wapnia i magnezu.

PIŚMIENNICTWO

1. Burgeois S., Abdel-Azis M. A.: Influence du pH sur l'immobilisation du cuivre et du zinc dans un sol de Bretagne. Materiały XIII Kongresu ISSS, 2, 248, Hamburg 1986.

2. Forbes E. A., Posner A. M., Quirk J. P.: The Specific Adsorption of Divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on Goethite. *J. Soil Sci.*, 27, 154, 1976.
3. Gąszczyk R., Jackowska I.: Sorption of Nickel, Cobalt, and Chromium in Mineral Soils. *Pol. J. Soil Sci.*, 29, 1, 35, 1991.
4. Goulding K. W.: Adsorbed Ion Activities and Thermodynamic Parametres of Ion Exchange Defined by More Equivalent Fractions. *J. Soil Sci.*, 34, 69, 1983.
5. Lai S., Jurinak J. J.: Numerical Approximation of Cation Exchange in Miscible Displacement Through Soil Columns. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35, 894, 1971.
6. Loganathan P., Bureau R. G., Fuerstenau D. W.: Influence of pH on the Sorption of Co^{2+} , Zn^{2+} , and Ca^{2+} by a Hydrous Manganese Oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 57, 1977.
7. Pinsky D. L.: The Analysis of Isotherm Data to Describe Poly - functioned Exchangers and Soils. *Geoderma*, 24, 337, 1980.
8. Prochorov W. M., Gromova E. A.: Wlianie pH i koncentracji soliej na sorbciju Zn w poczwach. *Počvov.*, 11, 75, 1971.
9. Reddy M. R., Perkins H. F.: Fixation of Zinc by Clay Minerals. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38, 229, 1974.
10. Sanders J. R.: The Effect of pH on the Total and Free Ionic Concentrations of Mn, Zn, and Co in Soil Solution. *J. Soil Sci.*, 34, 315, 1983.

SUMMARY

Model testing of the behaviour of zinc in soils in the conditions of forced flow has been carried out. Soil samples (loess, loam, sand) have been saturated with the solutions of $ZnCl_2$ up to full sorptive saturation and they were eliminated with exchangeable cations: K^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , and Mg^{2+} . The effluent from soil column was analysed as to the zinc content with the AAS method. The soil samples used in the study were differentiated in reaction.

Comparing the desorption of zinc cation from loess, loam and sand it was stated that the liming of soil caused the diminishing of its amount under the influence of eliminating cations of potassium, ammonium, calcium and magnesium as well as barium from loam soil.