

Izabella JACKOWSKA

**Badania modelowe wpływu wymuszonego niedotlenienia gleby gliniastej
na sorpcję jonów żelaza i manganu przy zróżnicowanym odczynie gleby**

Model Testing of the Influence of Forced Unoxxygenated Material of Heavy Loam Soil on the Sorption of Iron, and Manganese Ions at Differentiation of Soil Reaction

Problem zagrożenia gleb metalami ciężkimi ściśle wiąże się z warunkami ich akumulacji (1, 2). Warunki akumulacji metali decydują o ich ruchliwości w środowisku, a pośrednio o ich toksyczności (7). Mogą również w przyszłości decydować o kondycji gleb i plonowaniu oraz zdrowotności ludzi i zwierząt.

Niniejsza praca stanowi kontynuację badań modelowych będących próbą oceny wpływu niedotlenienia materiału glebowego – gleby gliniastej, na zachodzące procesy sorpcyjne jonów Fe^{2+} , Fe^{3+} Mn^{2+} (3, 4, 5).

METODYKA BADAŃ

Badania procesów sorpcyjno-desorpcyjnych przeprowadzono na próbkach z gleby gliniastej, pobranych z warstwy ornej (0-20 cm, Sobieszyn). W glebie tej frakcja spławialna stanowiła 52%, węgiel organiczny 1,7 %, zawartość kwarcu 48%, a jej powierzchnia właściwa wynosiła $59 \text{ m}^2/\text{g}$. Do badań użyto powietrznie suchego materiału przesianego przez sito o średnicy oczek 1 mm. Doświadczenie, którego celem było uzyskanie informacji o powinowactwie sorpcyjnym kationów Fe^{2+} , Fe^{3+} i Mn^{2+} oraz zdolności zatrzymywania ich przez materiał glebowy, przeprowadzono w próbkach glebowych o odczynie kwaśnym oraz odczynie zmodyfikowanym. Próbkę o odczynie zmodyfikowanym otrzymano przez zalanie próbek glebowych 0,3% zawiesiną CaCO_3 na czas 4 miesięcy. Po upływie tego okresu materiał glebowy suszono i przesiewano przez sito o średnicy oczek 1 mm. Właściwości sorpcyjne materiału glebowego przebadano w następujący sposób: 100 g materiału glebowego usypywano w kolumnie ze szkła organicznego o średnicy 44 mm, długości 100 mm i napełniano wodą destylowaną metodą podsiąku kapilarnego. Na tak przygotowany materiał wkraplano pod ciśnieniem 96 hPa roztwory poszczególnych kationów metali o stężeniu: Fe^{2+} i Mn^{2+} – 0,05 M oraz Fe^{3+} – 0,033 M. Roztwory te podawano z szybkością $2 \text{ cm}^3/\text{min}$. do uzyskania 140 cm^3 wycieku, co odpowiadało nasyceniu sorpcyjnemu kolumny przez poszczególne kationy metali. W celu wymycia zatrzymanych w przestrzeniach międzyziarnowych i najslabiej związanych w kompleksie sorpcyjnym jonów przemywano kolumnę wodą destylowaną pod ciśnieniem 96 hPa do uzyskania 140 cm^3 wycieku. Wyciek zbierano w częściach po 10 cm^3 . Zawartość kationów metali w poszczególnych częściach wycieku mierzono za pomocą absorpcyjnego spektrofotometru atomowego AAS-1. Absorbancję mierzono przy długości fali dla Mn = 279,5 nm i dla Fe = 248,3 nm. Materiał glebowy usypyany w kolumnie ze szkła organicznego odleniano metodą fluidyzacji - wprowadzając czysty azot z butli z szybkością

ok. $50 \text{ cm}^3/\text{min.}$ przez 2 godziny. Jednocześnie wytrząsano kolumnę w celu zapewnienia dostępu azotu do całej masy próbek. Następnie zestaw inkubowano przez 24 godziny w atmosferze azotu. Wszystkie procesy przeprowadzono w temperaturze $293^\circ\text{K} \pm 2^\circ$. Jako wskaźniki natlenienia próbek glebowych mierzono natężenie dyfuzji tlenu (ODR) i potencjał oksydoredukcyjny (Eh). Pomiary dokonywano po uszczelnieniu kolumny wodą destylowaną (przed podaniem roztworu) przy użyciu aparatu ODR-Eh konstrukcji Malickiego i Walczaka.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wartości mikrodyfuzji tlenu (ODR) i potencjału oksydoredukcyjnego (Eh) w próbkach glebowych uzyskane w czasie pomiarów przedstawiono w tab. 1 i 2. Z uzyskanych danych wynika, że pod wpływem przepuszczania azotu przez materiał glebowy oraz inkubacji próbek w atmosferze azotu uzyskano efekt niedotlenienia materiału glebowego (6).

Tab. 1. Wartości ODR (w $\mu\text{g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
Values ODR (in $\mu\text{g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

pH = 6,2		pH = 7,5	
I	II	I	II
39,5	18,0	36,0	12,0
41,8	15,6	36,6	15,0
43,0	18,6	35,3	14,0
średnio 41,4	17,4	35,9	13,6

I – próbki glebowe nieodtleniane

II – próbki glebowe niedotlenione

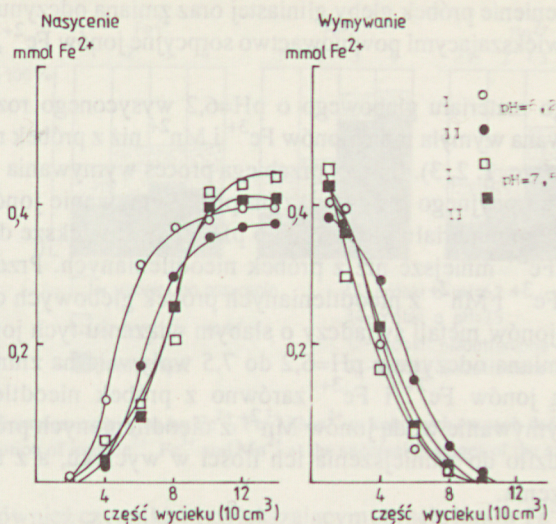
Tab. 2. Wartości potencjału redoks Eh (w mV)
Values of redox potential Eh (in mV)

pH = 6,2		pH = 7,5	
I	II	I	II
380,5	240,4	393,0	270,2
376,4	242,4	390,8	278,2
382,2	248,5	397,9	274,8
średnio 379,7	243,7	393,9	274,4

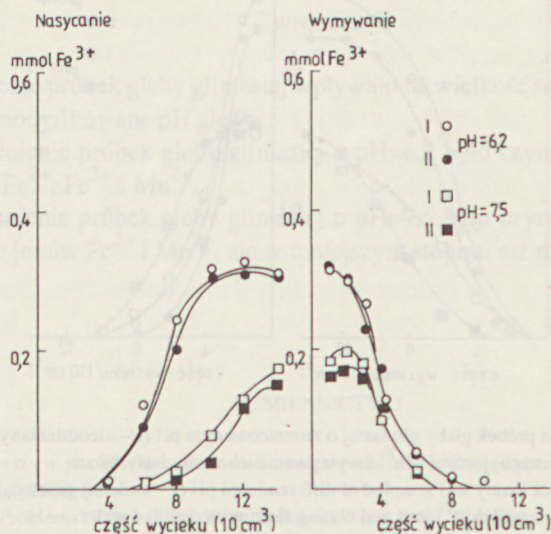
I – próbki glebowe nieodtleniane

II – próbki glebowe niedotlenione

Podczas nasycania próbek gleby gliniastej o pH=6,2 i pH=7,5 roztworami jonów metali widać, że niedotlenienie materiału glebowego spowodowało wzrost ilości zasorbowanych jonów Fe^{2+} , Fe^{3+} i Mn^{2+} . Uzyskane krzywe nasycania próbek gleby niedotlenionej dla poszczególnych jonów (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}) mają bardzo podobne kształty do krzywych nasycania nieodtlenianych próbek (ryc. 1, 2, 3). Na podstawie przebiegu izoterm można



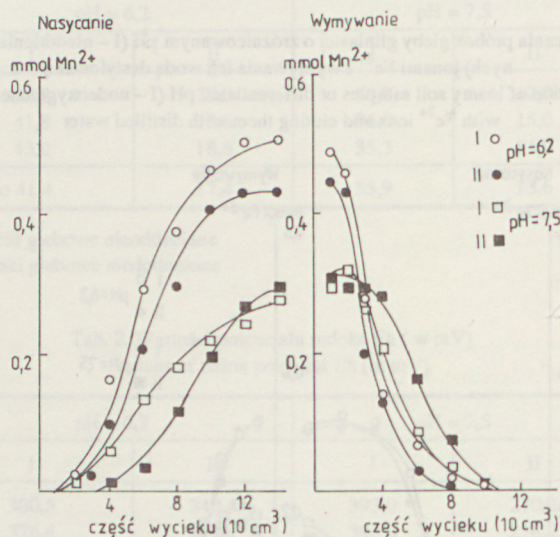
Ryc. 1. Przebieg nasycania próbek gleby gliniastej o zróżnicowanym pH (I – nieodtlenianych, II – niedotlenionych) jonami Fe^{2+} i wymywania ich wodą destylowaną
The course of saturation of loamy soil samples of differentiated pH (I – undeoxygenated, II – unoxxygenated) with Fe^{2+} ions and eluting them with distilled water



Ryc. 2. Przebieg nasycania próbek gleby gliniastej o zróżnicowanym pH (I – nieodtlenianych, II – niedotlenionych) jonami Fe^{3+} i wymywania ich wodą destylowaną
The course of saturation of loamy soil samples of differentiated pH (I – undeoxygenated, II – unoxxygenated) with Fe^{3+} ions and eluting them with distilled water

zauważyć, że niedotlenienie próbek gleby gliniastej oraz zmiana odczynu (podwyższenie pH) są czynnikami zwiększającymi powinowactwo sorpcyjne jonów Fe^{2+} , Fe^{3+} i Mn^{2+} do próbek glebowych.

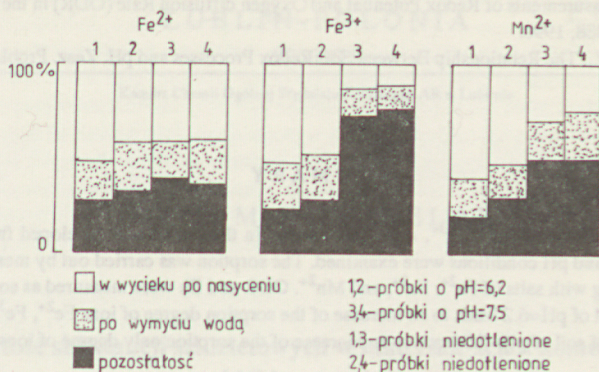
Z niedotlenionego materiału glebowego o $\text{pH}=6,2$ wysyconego roztworami jonów metali woda destylowana wymyła mniej jonów Fe^{3+} i Mn^{2+} niż z próbek niedotlenianych, a więcej jonów Fe^{2+} (ryc. 1, 2, 3). Inaczej przebiega proces wymywania poszczególnych jonów z kompleksu sorpcyjnego przy wyższym pH. Wymywanie jonów Fe^{2+} , Fe^{3+} i Mn^{2+} z niedotlenionego materiału glebowego o $\text{pH}=7,5$ jest większe dla jonów Fe^{2+} i Mn^{2+} , a dla jonów Fe^{3+} mniejsze niż z próbek nieodtlenianych. Przebieg krzywych wymywania jonów Fe^{3+} i Mn^{2+} z nieodtlenianych próbek glebowych o $\text{pH}=7,5$ wysyconych roztworami jonów metali świadczy o słabym wiązaniu tych jonów w kompleksie sorpcyjnym. Zmiana odczynu z $\text{pH}=6,2$ do $7,5$ wpływała na zmniejszenie ilości wymywanych wodą jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} zarówno z próbek nieodtlenianych, jak i niedotlenionych. Wymywanie wodą jonów Mn^{2+} z nieodtlenianych próbek przy zmianie odczynu prowadziło do zmniejszenia ich ilości w wycieku, a z nieodtlenianych próbek – do zwiększenia.



Ryc. 3. Przebieg nasycania próbek gleby gliniastej o zróżnicowanym pH (I – nieodtlenianych, II – niedotlenionych) jonami Mn^{2+} i wymywania ich wodą destylowaną

The course of saturation of loamy soil sampled of differentiated pH (I – undeoxygenated, II – unoxxygenated) with Mn^{2+} ions and eluting them with distilled water

Niedotlenienie materiału gleby gliniastej o $\text{pH}=6,2$ jest przyczyną większej sorpcji jonów: Fe^{2+} z 25,6% do 31,64%, Fe^{3+} z 23,65% do 28,52% i Mn^{2+} z 17,36% do 30,63 w porównaniu z sorpcją w próbkach nieodtlenianych. Niedotlenienie próbek gleby gliniastej



Ryc. 4. Rozmieszczenie jonów Fe^{2+} , Fe^{3+} i Mn^{2+} w kolejnych etapach doświadczenia (w %)
Distribution of ions Fe^{2+} , Fe^{3+} and Mn^{2+} at the successive stages of the experiment (in %)

o pH=7,5 jest również czynnikiem zwiększającym sorpcję jonów Fe^{3+} z 70,07% do 73,36% i Mn^{2+} z 50,18 % do 51,1 % w stosunku do sorpcji i próbkach glebowych nieodtlenianych. Natomiast sorpcja jonów Fe^{2+} w niedotlenionych próbkach zmniejszyła się z 38,39% do 35,56% w porównaniu z sorpcją w próbkach glebowych nieodtlenianych (ryc. 4).

WNIOSKI

Niedotlenienie próbek gleby gliniastej wpływało na wielkość sorpcji jonów Fe^{2+} , Fe^{3+} i Mn^{2+} i było modyfikowane pH gleby.

1. Niedotlenienie próbek gleby gliniastej o pH=6,2 było czynnikiem zwiększającym sorpcję jonów Fe^{2+} , Fe^{3+} i Mn^{2+} .

2. Niedotlenienie próbek gleby gliniastej o pH=7,5 było czynnikiem zwiększającym sorpcję jedynie jonów Fe^{3+} i Mn^{2+} , ale w mniejszym stopniu niż przy pH=6,2.

Praca wpłynęła 22 05 1992

PIŚMIENNICTWO

1. Ganev., Arsova A.: The New Physico-Chemical Solutions in Contemporary Soil Science. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1990, 388.
2. Gliński J.: Problems of Soil Degradation in Poland. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 344, 1987.
3. Jackowska I.: Sorption of Fe^{2+} , Fe^{3+} , and Mn^{2+} Ions in an Oxyanated Material of Loessial Soil. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 398, 1992.
4. Jackowska I.: Wpływ niedotlenienia gleby piaszczystej na sorpcję jonów żelaza i manganu. Badania modelowe. Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sec. E, vol. 1992.
5. Jackowska I., Gąszczyk R.: The Influence of Soil Oxygen and pH Conditions on Fe^{2+} , Fe^{3+} , and Mn^{2+} Desorption in Soils. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 388, 1990.

6. Malicki M.: Measurements of Redox Potential and Oxygen diffusion Rate (ODR) in the Soils. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 388, 1990.
7. Stępniewska Z.: The Relationship Between Soil Redox Processes and pH. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 344, 1987.

SUMMARY

The process of sorption of Fe^{2+} , Fe^{3+} , and Mn^{2+} cations in the brown soil developed from heavy loam in differentiated oxygen and pH conditions were examined. The sorption was carried out by means of the dynamic method through eluting with salts of Fe^{2+} , Fe^{3+} , and Mn^{2+} . ODR and Eh were measured as soil aeration indices. The deoxidation of soil of pH=6.2 leads to an increase of the sorption degree of ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , and Mn^{2+} .

The deoxidation of soil of pH=7.5 leads to an increase of the sorption only degree of ions Fe^{3+} , and Mn^{2+} .