

TERESA MOTOWICKA-TERELAK

ZALEŻNOŚĆ MIĘDZY ODCZYNYM A EFEKTEM BARWNYM ZWIĄZKÓW ŻELAZA DWUWARTOŚCIOWEGO W ROZTWORACH I ZAWIESINACH KOLOIDALNYCH

Pracownia Chemii Gleb, IUNG Puławy

Obserwacje polowe i laboratoryjne ujawniły, że barwa poziomów glejowych nie zawsze zależy od ilości zawartego w glebie żelaza dwuwartościowego. Było to nawet powodem przypuszczeń, że oglejenie gleby jest w ogóle niezależne od żelaza dwuwartościowego [1]. Kwestia ta została wyjaśniona przez Si u t ę [2], który wykazał niezbędność żelaza dwuwartościowego do ujawnienia się barwnego efektu oglejenia gleby. Wyjaśniono także, że przyczyna rozbieżności poglądów między różnymi autorami wynika stąd, że efekt barwny gleju jest zależny w bardzo dużym stopniu od odczynu środowiska. Tłumaczy to w pewnym stopniu zaobserwowaną przez A f a n a s j e w a [1] obecność dużej ilości związków żelaza dwuwartościowego w glebach nie wykazujących wyraźnie zielonego lub zielononiebieskiego zabarwienia.

Oprócz stwierdzenia zależności między odczynem a efektem barwnym oglejonej substancji glebowej nie przedstawiono do tej pory bardziej szczegółowego opracowania dotyczącego granicznych przedziałów pH oraz stężeń Fe^{2+} , warunkujących ujawnienie się zjawiska oraz stopień jego nasilenia.

Wstępne badania w tym zakresie prowadzone są obecnie przez Pracownię Chemii Gleb IUNG w Puławach, gdzie dokonano już wielu pomiarów i obserwacji w warunkach laboratoryjnych.

Doświadczenie laboratoryjne prowadzono w ten sposób, że roztwory i zawiesiny koloidalne, zawierające określone ilości żelaza dwuwartościowego, poddawano wielostopniowej alkalizacji i stosując słaby roztwór NH_4OH .

Roztwory soli żelaznych traktowano NH_4OH uzyskując szybko kolor charakterystyczny dla zjawisk glejowych, ale związki żelazowe ulegają niemal natychmiastowemu utlenieniu, co prowadzi do zmian w zabarwieniu. Utrudnia to ustalenie zależności pomiędzy odczynem roztworu a natężeniem barwy. Pomiar pH zobojętnionych roztworów żelaza dwuwartościowego pozwalają stwierdzić jedynie, że zmiana barwy ze słomkowożółtej (w roztworach kwaśnych) dokonuje się wyraźnie przy pH około ok. 6,0 i utrzymuje się przy wyższych wartościach pH. Dalszy wzrost pH powoduje intensyfikację barwy według następującej kolejności: słabozielona \rightarrow zielona \rightarrow ciemnozielona \rightarrow niebieskozielona \rightarrow niebieska \rightarrow ciemnoniebieska.

W celu dokonania ściślejszych pomiarów i ustalenia zależności między reakcją środowiska a zabarwieniem substancji zawierających różne ilości żelaza dwuwartościowego zastosowano zawiesiny koloidalne (bentonitowe). Dziesięciogramowe naważki bentonitu, którego odczyn zbliżony jest do obojętnego, umieszczono w szklanych naczyniach o pojemności 100 ml. Odważki te traktowano następnie roztworami soli żelazowych o różnych stężeniach (0,0225n, 0,05n, 0,1n) w ilości 30 ml. Niezależnie od wymienionych wyżej stężeń doświadczenie zróżnicowano w ten sposób, że do części próbek dodawano także substancje organiczne w postaci kwasu cytrynowego i sacharozy. Wszystkie próbki niezależnie od kombinacji zobojętniano po upływie 2 godz. od czasu potraktowania roztworem soli żelazowej. Każda seria doświadczenia składała się z 10 próbek, w których zmienianym elementem był stopień zobojętnienia czy też alkalizacji. Wyniki najbardziej istotnych pomiarów zestawione są w tab. 1 i 2.

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów stwierdza się, że zielona barwa typowa dla płam, smug i poziomów glejowych, występujących w profilu gleb podmokłych i okresowo za wilgotnych, uwarunkowana jest głównie przez obecność żelaza dwuwartościowego. Opisane w doświadczeniu barwy dla różnych wielkości pH dowodzą, że efekt barwny procesu glejowego zależy głównie od reakcji środowiska. We wszystkich próbkach, w których odczyn zawiesiny bentonitu był kwaśny, mimo obecności dużych ilości żelaza dwuwartościowego nie stwierdzono zmiany zabarwienia. Dostrzegalna zmiana barwy w zawieszynie bentonitu wystąpiła dopiero przy pH 5,9 z dodatkiem $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ i przy pH równym 6,0 z dodatkiem FeCl_2 . Dodatek kwasu cytrynowego i sacharozy nie zmienia tej prawidłowości. Wyraźnie zielone zabarwienie stwierdzono w zawieszynie koloidalnej przy pH równym 6,5, ale tylko w kombinacji z maksymalną ilością Fe (83,790 mg na 10 g bentonitu). Przy niższych stężeniach Fe^{2+} barwa zielona wystąpiła dopiero wtedy, gdy pH zawiesiny wynosiło 6,8. Prawidłowość ta jest jednakowa zarówno dla zawiesin z dodatkiem $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, jak też z dodatkiem FeCl_2 . Barwa zielona, odpowia-

Zależność między zawartością Fe^{++} , pH i zabarwieniem zawiesiny koloidalnej
 Relationship between contents of Fe^{++} , pH and colour of the colloidal suspension

| Nr próbki Sample No. | $FeCl_2$ | | | | | | $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ | | | |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| | 20,947 mg Fe^{++} /10 g bentonitu 20,947 mg Fe^{++} in 10 g of the bentonite | | 41,895 mg Fe^{++} /10 g bentonitu 41,895 mg Fe^{++} in 10 g of the bentonite | | 83,790 mg Fe^{++} /10 g bentonitu 83,790 mg Fe^{++} in 10 g of the bentonite | | 41,895 mg Fe^{++} /10 g bentonitu 41,895 mg Fe^{++} in 10 g of the bentonite | | 83,790 mg Fe^{++} /10 g bentonitu 83,790 mg Fe^{++} in 10 g of the bentonite | |
| | pH | Barwa - Colour | pH | Barwa - Colour | pH | Barwa - Colour | pH | Barwa - Colour | pH | Barwa - Colour |
| 1 | 5,7 | Biała - White | 5,1 | Biała - White | 4,5 | Biała - White | 4,8 | Biała - White | 4,6 | Biała - White |
| 2 | 5,9 | | 5,6 | | 5,2 | | 5,4 | | 5,8 | |
| 3 | 6,1 | | 5,9 | | 5,8 | | 5,9 | Biała z odcieniem zielonym White with a green hue | 6,2 | Biała z odcieniem zielonym White with a green hue |
| 4 | 6,3 | Biała z odcieniem zielonym White with a green hue | 6,1 | Biała z odcieniem zielonym White with a green hue | 6,1 | Biała z odcieniem zielonym White with a green hue | 6,3 | Bardzo słabo zielona Very light green hue | 6,5 | Słabozielona Light green hue |
| 5 | 6,5 | | 6,4 | | 6,2 | Bardzo słabo zielona Very light green hue | 6,5 | Jasnozielona Light green | 6,7 | Jasnozielona Light green |
| 6 | 6,7 | | 6,6 | | 6,3 | Słabozielona Light green hue | 6,7 | | 6,8 | Zielona - Green |
| 7 | 7,3 | Bardzo słabo zielona Very light green hue | 6,8 | Bardzo słabo zielona Very light green hue | 6,4 | Jasnozielona Light green | 6,8 | | 6,8 | |
| 8 | 7,4 | | 7,2 | Słabozielona Light green hue | 6,5 | Zielona - Green | 7,4 | Zielona - Green | 7,5 | Ciemnozielona Dark green |
| 9 | 7,5 | | 7,5 | | 6,8 | | 7,6 | Zielononiebieska blue green | 7,8 | Zielononiebieska Blue green |
| 10 | 7,7 | Słabozielona Light green hue | 7,7 | Jasnozielona Light green | 7,2 | Ciemnozielona Dark green | 8,1 | | 8,0 | |
| 11 | 7,9 | Jasnozielona Light green | 8,3 | Zielona - Green | 7,7 | Niebieskozielona Blue green | | | | |
| 12 | 8,3 | | 8,8 | Ciemnozielona Dark green | 8,6 9,2 | | | | | |

T a b e l a 2

Zależność między zawartością Fe^{++} , pH i zabarwieniem zawiesiny koloidalnej
(The) Relationship between contents of Fe^{++} , pH and colour of the colloidal suspension

| Nr próbki Sample Nr. | Fe Cl ₂ | | | | | | | |
|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| | 41,895 mg Fe^{++} /10 g bentonitu + 105,075 mg $C_6H_8O_7$ | | 83,790 mg Fe^{++} /10 g bentonitu + 210,150 mg $C_6H_8O_7$ | | 41,895 mg Fe^{++} /10 g bentonitu + 15 mg $C_{12}H_{22}O_{11}$ | | 83,790 mg Fe^{++} /10 g bentonitu + 30 mg $C_{12}H_{22}O_{11}$ | |
| | 41,895 mg Fe^{++} in 10 g of the bentonite and 105,075 mg $C_6H_8O_7$ | | 83,790 mg Fe^{++} in 10 g of the bentonite and 210,150 mg $C_6H_8O_7$ | | 41,895 mg Fe^{++} in 10 g of the bentonite and 15 mg $C_{12}H_{22}O_{11}$ | | 83,790 mg Fe^{++} in 10 g of the bentonite and 30 mg $C_{12}H_{22}O_{11}$ | |
| | pH | barwa - colour | pH | barwa - colour | pH | barwa - colour | pH | barwa - colour |
| 1 | 5,0 | Biała - White | 3,6 | Biała - White | 4,6 | Biała - White | 4,3 | Biała - White |
| 2 | 5,8 | | 5,1 | | 5,0 | | 5,6 | |
| 3 | 6,1 | | 5,7 | | 5,4 | | 6,0 | Biała z odcieniem zielonym White with a green hue |
| 4 | 6,3 | Biała z odcieniem zielonym White with a green hue | 6,0 | Biała z odcieniem zielonym White with a green hue | 5,8 | | 6,2 | Bardzo słabo zielona Very light green hue |
| 5 | 6,6 | Bardzo słabo zielona Very light green hue | 6,4 | Bardzo słabo zielona Very light green hue | 6,1 | Biała z odcieniem zielonym White with a green hue | 6,4 | Słabozielona Light green hue |
| 6 | 7,0 | Słabo zielona Light green hue | 6,5 | Słabo zielona Light green hue | 6,5 | Bardzo słabo zielona Very light green hue | 6,6 | Jasnozielona Light green |
| 7 | 7,2 | Jasnozielona Light green | 6,7 | Jasnozielona Light green | 6,8 | Jasnozielona Light green | 6,8 | |
| 8 | 7,5 | Zielona - Green | 7,0 | Zielona - Green | 7,2 | Zielona - Green | 7,0 | Zielona - Green |
| 9 | 7,6 | Ciemnozielona Dark green | 7,5 | Ciemnozielona Dark green | 7,7 | Ciemnozielona Dark green | 7,5 | Ciemnozielona Dark green |
| 10 | 8,2 | | 8,0 | Niebieskozielona Blue green | 8,2 | | 8,2 | Niebieskozielona Blue green |

dająca wyraźnemu oglejeniu w warunkach naturalnych, nie ujawniła się zupełnie, jeżeli ilość Fe^{2+} była równa lub mniejsza od 20,947 mg na 10 g bentonitu. Przy tej ilości Fe^{2+} i pH równym 8,3 uzyskano zaledwie jasnozielone zabarwienie bentonitu (tab. 1).

Wynika stąd, że efekt barwny gleju zależy przede wszystkim od ilości żelaza dwuwartościowego i reakcji środowiska. Tak na przykład w kombinacjach o niższej koncentracji Fe^{2+} , ale wyższym pH występuje takie same natężenie barwy jak przy niższych wartościach pH w kombinacjach o większych stężeniach Fe^{2+} .

Wyniki przedstawionych eksperymentów nie wyjaśniają jeszcze całości zagadnień związanych z barwnym efektem procesu glejowego. W warunkach naturalnych spotyka się często obecność plam i zacieków glejowych (szarozielonych) w glebach, których odczyn jest wyraźnie kwaśny. Sprawa ta wymaga prowadzenia dalszych badań w warunkach polowych, które są przedmiotem naszych zainteresowań.

LITERATURA

- [1] Афанасьев J. N.: Из области анаэробных и болютных процессов. Почвоведен., nr 6, 1930, s. 4—54.
- [2] Siuta J.: Wpływ procesu glejowego na kształtowanie się cech morfologicznych i właściwości chemicznych profilu glebowego. Roczn. Glebozn., t. 10, z. 2, 1961.

Г. МОТОВИЦКА-ТЕРЕЛЯК

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ РЕАКЦИЕЙ И ЦВЕТНЫМ ЭФФЕКТОМ (окраской) СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРАХ И КОЛЛОИДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

Отделение Почвоведения Института Агротехники Удобрения и Почвоведения, Пулавы

Резюме

Описанный в сообщении эксперимент является продолжением исследований Лаборатории, согласно которым при оглеении окраска зависит не только от содержания двухвалентного железа, но и от реакции среды (2).

Опыт, проведенный в лабораторных условиях, состоял в измерении pH и определении степени окрашивания растворов и коллоидных суспензий содержащих Fe^{++} . Изменение исходной желтой окраски в зеленую происходит в растворах и суспензиях при pH 5,9—6,0. Интенсивная зеленая окраска появляется лишь при нейтральной и слабокислой реакции. Проведенные до сих пор исследования не объясняют вполне, почему в естественных условиях также и при низких значениях pH встречается иногда зеленая окраска оглеения.

T. MOTOWICKA-TERELAK

RELATIONSHIP BETWEEN REACTION AND COLOR EFFECT
OF BIVALENT FERRUM COMPOUNDS IN SOLUTIONS
AND COLLOIDAL SUSPENSIONS

Department of Soil Science, Institute of Soil Science and Plant Cultivation IUNG, Puławy

S u m m a r y

The experiments described in this communication form a continuation of preceding tests which indicate that the color effect of the gleying process is related not only to the soil content of bivalent ferrum but also to the reaction of the medium. The tests performed in laboratory conditions consisted in measuring the pH and specifying the hue of solutions and colloidal suspensions containing Fe^{++} . Chromatic change from strawy yellow (in the initial stage) to green occurs in solutions and colloidal suspensions at pH 5.9 to 6.0. Intense green coloring is observed only with neutral or slightly acid reaction.

The present investigations have not yet fully elucidated all aspects of the coloring effect occurring in natural conditions, where greenish hues are sometimes observed too in gleyed soils.