

ANDRZEJ SAPEK, BARBARA SAPEK

## SORPCJA CEZU-137 NA ZWIĄZKACH ŻELAZA I GLINU Z SUBSTANCJAMI HUMUSOWYMI Z BIELICY

Stacja Chemiczno-Rolnicza w Koszalinie

### WSTĘP

W pracach nad poziomem udziału substancji humusowych w sorpcji kationów przez glebę rozpatrzono dotychczas właściwości sorpcyjne samych substancji humusowych lub ich organiczno-mineralnych kompleksów z minerałami glebowymi. Brak natomiast prac nad poznaniem właściwości sorbowania kationów przez związki żelaza i glinu z substancjami humusowymi.

To ostatnie zagadnienie ma szczególne znaczenie dla bielicy piaszczystych, gdzie sorpcja jedno- i dwuwartościowych kationów odbywa się głównie na substancjach humusowych, a związki żelaza i glinu z tymi substancjami są bardzo pospolite. W poziomie akumulacyjnym bielicy substancje humusowe sorbują kationy i zapobiegają w ten sposób wypłukiwaniu składników pokarmowych w głąb profilu. Część tych substancji jest związana z żelazem i glinem, powstaje więc pytanie, jaki wpływ ma związanie tych trójwartościowych pierwiastków na właściwości sorpcyjne. Natomiast w poziomie iluwialnym w zasadzie wszystkie substancje humusowe występują w postaci związków z żelazem i glinem. W tym poziomie sorpcja kationów odbywa się głównie na omawianych związkach.

Celem niniejszej pracy było jakościowe określenie zdolności sorpcyjnej związków żelaza i glinu z substancjami humusowymi z bielicy na przykładzie cezu-137. Przyjmuje się, że cezu-137 jest w glebach lekkich sorbowany głównie przez substancje humusowe [4], w ten sposób jest unieruchomiony i nie przedostaje się do łańcucha pokarmowego.

Do prac doświadczalnych wykorzystano odpowiednie preparaty substancji humusowych z poziomu  $A_o$  i  $B_h$  bielicy oraz wysuszone preparaty związków żelaza i glinu z tymi substancjami.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### OTRZYMYWANIE PREPARATÓW SUBSTANCJI HUMUSOWYCH I ZWIĄZKÓW ŻELAZA I GLINU Z SUBSTANCJAMI HUMUSOWYMI

Materiałem wyjściowym były próby glebowe pobrane z poziomów  $A_oH$  i  $B_h$  odkrywki bielicy, zrobionej w projektowanym rezerwacie glebowym „Bielica” na Górze Chełmskiej, koło Koszalina. Pobrane próby wysuszone powietrznie i roztarto w agatowym moździerzu. Wyciągi substancji humusowych otrzymano, stosując 0,5n roztwór wodorotlenku sodowego w przypadku próby z poziomu  $A_o$  i 0,1n roztwór w przypadku próby z poziomu  $B_h$ . Wszystkie czynności, dopóki wyciąg miał odczyn zasadowy, wykonywano w atmosferze azotu. Oczyszczanie wyciągów od kationów i anionów nieorganicznych przeprowadzono za pomocą wymienniczy jonowych. Szczegółowy sposób otrzymywania i oczyszczania wyciągów podano w poprzednich pracach [5, 6, 8].

Odwadnianie oczyszczonych wyciągów przeprowadzano w suszarce próżniowej, stosując temperaturę 35 - 38°C. Preparaty substancji humusowych z poziomu  $A_o$  ( $SHA_o$ ) były nierozpuszczalne w wodzie. Natomiast preparaty substancji humusowych z poziomu  $B_h$  ( $SHB_h$ ) powoli rozpuszczały się w wodzie.

Preparaty związków żelaza i glinu z substancjami humusowymi otrzymywano, działając odjonizowanymi wyciągami na złożę wymiennicza

T a b e l a 1

Wyniki niektórych analiz chemicznych preparatów substancji humusowych i ich związków z żelazem i glinem  
Results of some chemical analyses of humic substance preparations and their compounds with iron and aluminium

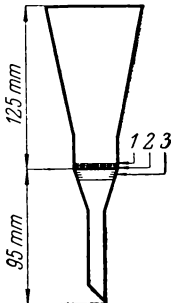
Preparat Preparation	$SHA_o$	$SHB_h$	$A_oFe$	$A_oAl$	$B_hFe$	$B_hAl$
Zawartość w % s.m.: Content in % of d.m.:						
$C_{org}$	54,8	48,2	49,1	50,6	37,8	41,7
N/Kjeldahl/	1,46	1,22	1,29	1,35	0,95	1,06
$Fe_2O_3$	0,06	0,12	11,4	n.o.	21,2	n.o.
$Al_2O_3$	0,04	0,08	n.o.	7,20	n.o.	13,0
Popiół nierozpuszczalny w 10% HCl Ash insoluble on 10% HCl	1,05	3,20	0,95	1,00	2,90	2,80

jonowego Amberlite IR-120, wysycone żelazem lub glinem. Wytrącone osady związków odwirowywano i suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 35 - 38°C. Szczegółowy przepis otrzymywania omawianych związków podano w poprzedniej pracy [7]. Związki żelaza i glinu z substancjami humusowymi z poziomu  $A_o$  oznakowano  $A_oFe$  i  $A_oAl$ , a związki z substancjami z poziomu  $B_h$  — odpowiednio  $B_hFe$  i  $B_hAl$ .

Preparaty roztarto w agatowym moździerzku i przesiano przez sito o wielkości oczek 0,063 mm. Wyniki niektórych analiz chemicznych preparatów substancji humusowych i ich związków z żelazem i glinem podano w tab. 1. Wszystkie preparaty były całkowicie rozpuszczalne w 0,2m roztworze amoniaku.

#### SORPCJA CEZU-137 NA PREPARATACH HUMUSOWYCH

Z uwagi na niewielkie ilości otrzymanych preparatów sorpcję przeprowadzano w cienkiej warstwie złoża. Wykorzystano do tego celu lejek radiochemiczny (rysunek), składający się z dwóch skręcanych ze sobą części. Pomiędzy nóżką a górną częścią lejka znajdowała się perforowana płytka, na którą układano krążek twardej bibuły filtracyjnej.



Rys. 1. Lejek radiochemiczny

1 — krążek z twardej bibuły filtracyjnej, 2 — perforowana płytka z pleksiglasu, 3 — miejsce skręcenia obu części lejka

#### Radiochemical funnel

1 — Disc of hard filter paper, 2 — perforated plate of plexiglas, 3 — place of twisting of both funnel parts

Naważkę 120 mg preparatu humusowego rozpraszano w 20 ml wody. Zawiesinę przenoszono do lejka radiochemicznego, umieszczonego w kolbie ssawkowej, połączonej z wodną pompką próżniową. W celu dokładnego ułożenia złoża preparatu na sączku spłukiwano kolistym ruchem wewnętrzną powierzchnię lejka silnym strumieniem wody z ręcznej tryskawki. Poziom wody ustalono na 2/3 wysokości lejka (ok. 100 ml). Grubość przygotowanej w ten sposób warstwy złoża (ciężar powierzchniowy) wynosiła 22,5 mg/cm<sup>2</sup>.

Po ułożeniu warstwy preparatu zmniejszono próżnię i po pałeczce szklanej nalewano porcjami 150 ml aktywnego roztworu zawierającego 17,8  $\mu\text{Ci}$  <sup>137</sup>Cs w 0,001n roztworze kwasu azotowego. Po wprowadzeniu całej objętości aktywnego roztworu ścianki boczne lejka spłukiwano

50 ml wody. Wszystkie czynności wykonywano z dużą ostrożnością, by nie naruszyć złoża na sączku. Czas sorpcji cezu-137 z objętości 150 ml roztworu wynosił ok. 30 minut. Po zakończonej sorpcji osuszano złożo zwiększając próżnię. Odkręcano górną część lejka i przy włączonej pompce próżniowej nakładano na złożo cieniutką błonkę kolodium. Na tak zabezpieczone złożo przyklejano metalowy pierścień, który służył jako podstawa złoża przy wykonywaniu pomiaru aktywności. Sorpcję dla każdego preparatu wykonano w trzech powtórzeniach.

Preparat  $SHB_h$  już w czasie przeprowadzania w zawiesinę rozpuszczał się częściowo w wodzie, podczas dalszej obróbki prawie cała ilość preparatu przeszła do roztworu. Musiano więc zrezygnować z przeprowadzenia sorpcji na tym preparacie.

#### POMIAR AKTYWNOŚCI I OSZACOWANIE ZDOLNOŚCI SORPCYJNEJ PREPARATÓW

Jako metodę oszacowania zdolności sorpcyjnej badanych preparatów przyjęto bilans cezu-137, obliczony z wyników pomiaru aktywności początkowej (roztwór wzorcowy) i aktywności zasorbowanej na złożach preparatów. W tym celu wszystkie przesącze po sorpcji na preparatach humusowych oraz trzy porcje aktywnego roztworu wzorcowego, zawierającego po  $17,8 \mu\text{Ci}$   $^{137}\text{Cs}$  przepuszczano przez złożo fosfomolibdenianu amonowego (AMP), które selektywnie wiąże cez [1]. Przygotowanie złoża AMP oraz selektywne wydzielanie cezu wykonano według metody opisanej w literaturze [2]. Wydzielanie cezu-137 wykonano w lejku radiochemicznym, nanosząc na sączek 120 mg złoża AMP.

Zachowano takie same warunki wydzielania z roztworów wzorcowych, jak i z przesączy po sorpcji na preparatach humusowych.

Pomiar aktywności cezu-137, wydzielonego na złożu AMP i zasorbowanego na złożu preparatów humusowych, wykonano za pomocą licznika okienkowego G-M typu BOH-42 w układzie z przelicznikiem elektronowym LL-1 i przystawką sterującą PS-1. Złoża umieszczano w domku ołowianym typu CELOR na półce nr 1. Dla każdego złoża wykonano po trzy 5-minutowe pomiary.

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Zdolność sorbowania cezu-137 przez preparaty humusowe, wyrażoną w procentach aktywności początkowej obliczono według wzoru:

$$\frac{N_{\text{wzorca}} - N_{\text{przesącze}}}{N_{\text{wzorca}}} \cdot 100\%$$

gdzie:

$N_{wzorca}$  — aktywność roztworu wprowadzonego do sorpcji (aktywność początkowa) wyrażona w imp./min,

$N_{przesączu}$  — aktywność przesączu w imp./min.

T a b e l a 2

Sorpcja cezu-137 przez preparaty humusowe  
Sorption of cesium-137 by humic preparations

Preparat Preparations	Sorpcja Cs-137 na */ preparatach w % aktywności początkowej Sorption of Cs-137 by the preparations in % of initial activity	Aktywność */ preparatów zmierzona imp./min Measured activity of the preparations, counts per minute	Aktywność */ preparatów obliczona z bilansu imp./min Activity of the preparations calculated from balance counts per minute
I	II	III	IV
SHA <sub>o</sub>	13,5*	601	507
A <sub>o</sub> Fe	20,5	855	806
A <sub>o</sub> Al	30,5	1102	1192
B <sub>h</sub> Fe	34,0	1455	1330
B <sub>h</sub> Al	38,0	1595	1485

\*/ Wartości umieszczone w tabeli są średnią arytmetyczną z trzech równoległych wykonanych sorpcji cezu-137 przez poszczególne preparaty

The values quoted in the table are arithmetical means from three parallel sorptions of cesium-137 by particular preparations

Obliczone średnie wyniki z trzech równoległych sorpcji zestawiono w tab. 2, kolumna druga. Jak widać, badane preparaty wykazywały wysoką zdolność sorbowania cezu-137. Najsłabiej był sorbowany cez-137 przez niezwiązane substancje humusowe z poziomu A<sub>o</sub> (SHA<sub>o</sub>), silniej przez związki A<sub>o</sub>Fe i najsilniej przez związki A<sub>o</sub>Al. Również związki B<sub>h</sub>Fe i B<sub>h</sub>Al wykazywały bardzo wysoką zdolność sorbowania cezu-137. Należy żałować, że nie udało się wykonać sorpcji na preparacie SHB<sub>h</sub>, aczkolwiek miałyby to jedynie teoretyczne znaczenie, gdyż trudno sobie wyobrazić, by nie związane przez kationy tego typu substancje humusowe mogły występować w nierozpuszczalnym stanie w wilgotnej glebie.

W warunkach przeprowadzonego doświadczenia sorpcja cezu-137, mieszcząca się w granicach 13 - 38% wprowadzonego w kontakt cezu-137, jest stosunkowo bardzo wysoka, gdyż przez niewielką masę złoża (ciężar powierzchniowy 22,5 mg/cm<sup>2</sup>) preparatów humusowych przeprowadzono około 250 ml roztworu aktywnego i wody płuczającej. Ponadto roztwór aktywny był zakwaszony kwasem azotowym do pH 3,0, co utrudniało sorpcję. Jednakże preparaty humusowe były wyodrębnione z bardzo kwaśnej gleby o wartościach pH tego samego rzędu co roztwór aktyw-

ny. W poziomie  $A_oH$  pH mierzone w wodzie wynosiło 3,32, a w poziomie  $B_h$  odpowiednio 3,98 [3].

W celu potwierdzenia wyników obliczonych z bilansu cezu-137 wykonano pomiary aktywności złożeń preparatów po sorpcji. Złoża preparatów humusowych miały tę samą wagę i powierzchnię (ciężar powierzchniowy) co złoża  $AMP$ , na które selektywnie wydzielano cez-137 z przesączu i roztworu aktywnego (wzorcowego). Natomiast grubości złożeń były różne; to ostatnie z pewnością decydowało o odmiennych warunkach pomiaru. Można jednak z pewnym przybliżeniem porównywać oba złoża, choć wystąpiły różnice w obliczonych wartościach sorpcji. Różnice te z pewnością wynikały z odmiennej geometrii pomiaru (grubość złoża) oraz z warunków sorpcji na złożu  $AMP$ , które w zależności od układu sorbuje 90 - 100% cezu z roztworu.

W tabeli 2, w kolumnie trzeciej, zestawiono średnie aktywności złożeń preparatów humusowych, a w kolumnie czwartej średnie aktywności obliczone z różnicy aktywności roztworu wzorcowego cezu-137 i aktywności przesączu po sorpcji.

Jak widać, zmierzone aktywności preparatów humusowych i aktywności obliczone z bilansu sorpcji cezu-137 były podobne. Wyniki te wykazały taką samą wyraźną tendencję silniejszej sorpcji przez związki  $A_oFe$  i  $A_oAl$  niż przez same wolne substancje humusowe  $SHA_o$ . Związki  $B_hFe$  i  $B_hAl$  sorbowały zawsze większe ilości cezu-137 niż związki  $A_oFe$  i  $A_oAl$ , jednakże zawierały one dwa razy więcej związanego żelaza lub glinu niż związki  $A_oFe$  i  $A_oAl$  (tab. 1). Wydaje się, że związanie żelaza i glinu przez badane substancje humusowe zwiększa zdolność sorbowania tych ostatnich.

Czynnikiem podwyższającym zdolność sorbowania cezu-137 przez otrzymane preparaty związków substancji humusowych z żelazem i glinem nie są uwodnione tlenki tych pierwiastków. Jak wiadomo, uwodnione tlenki żelaza i glinu odznaczają się wyraźnymi zdolnościami sorpcyjnymi [9]. Poprzednio wykonane badania wykazały, że tak otrzymane związki nie są koloidalnymi asocjacjami uwodnionych tlenków żelaza i glinu z substancjami humusowymi, a są rzeczywistymi związkami chemicznymi, w których żelazo i glin jest połączone z cząsteczkami humusu wiązaniami koordynacyjnymi [6]. Ponadto potwierdzeniem powyższych spostrzeżeń jest fakt, że odwodnione związki były dobrze i bez reszty rozpuszczalne w 0,2m roztworze amoniaku. W przeciwnym przypadku uległyby rozpuszczeniu tylko humusowe składniki asocjacji, a uwodnione tlenki pozostałyby w osadzie. W warunkach doświadczenia w roztworze o pH 3,0 nie mogła przebiegać hydroliza badanych związków, w wyniku której powstawałyby uwodnione tlenki, gdyż jony żelazowe i glinowe są rozpuszczalne przy takim stężeniu jonów wodorowych. Tak

więc, wbrew przypuszczeniom, substancje humusowe po związaniu żelaza i glinu zwiększają wyraźnie swoje zdolności sorpcyjne, a w każdym razie w stosunku do cezu, który z uwagi na swój duży promień jonowy bardzo łatwo ulega sorpcji.

Zaobserwowana wysoka zdolność sorbowania cezu-137 przez substancje humusowe z bielicy i związki tych substancji z żelazem i glinem ma z pewnością podstawowe znaczenie dla gromadzenia się tego promieniotwórczego izotopu w biosferze na terenach występowania piaszkowych gleb biellicowych. Cez-137, groźny dla organizmu ludzkiego produkt wybuchu broni jądrowej, jest w glebach wiązany przez minerały wysokodispersyjne lub przez substancje humusowe i jest w ten sposób unieruchamiany. W bielicach piaszkowych cez-137 jest sorbowany głównie przez substancje humusowe. Z punktu widzenia ochrony przed skażeniem promieniotwórczym fakt ten wydaje się niekorzystny. W piaszkowych glebach biellicowych ten promieniotwórczy izotop z łatwością byłby usunięty, gdyby nie obecność substancji humusowych. Z uwagi na minimalną zawartość minerałów wysokodispersyjnych w tych glebach, cez-137 uległby wypłukaniu w głąb profilu glebowego, zostałyby wyniesiony ze strefy korzeniowej i przez to stałby się niedostępny dla roślin. Być może, rośliny są w stanie pobierać zasorbowany przez substancje humusowe cez-137. W przypadku bielicy o wykształconym poziomie  $B_h$  cez-137 wypłukany z poziomu akumulacyjnego będzie zatrzymany w poziomie iluwialnym i będzie nadal dostępny dla korzeni roślin.

Reasumując można przedstawić następujące wnioski:

1. Substancje humusowe z poziomu  $A_0$  bielicy oraz związki żelaza i glinu z substancjami humusowymi z poziomu  $A_0$  i  $B_h$  bielicy wykazują wyraźne zdolności sorbowania cezu-137.
2. Związanie przez substancje humusowe żelaza i glinu zwiększa zdolność sorbowania cezu-137, co stwierdzono na przykładzie substancji humusowych z poziomu  $A_0$ .

#### LITERATURA

- [1] Amphlett C. B.: Inorganic ion exchangers. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1964, s. 77.
- [2] Jankowska S.: Adaptacja metody radiochemicznej oznaczania  $^{137}\text{Cs}$  w mleku. Roczn. Inst. Przem. Mleczar., t. 1, 1965, 26.
- [3] Prusinkiewicz Z.: Opracowanie dokumentacyjne projektowanego rezerwatu glebowego „Bielica”. Maszynopis, 1963.
- [4] Russel S. R.: Radioactivity and human diet. Pergamon Press, London 1966.
- [5] Sapek A.: Połączenie i swójstwa kompleksnych sojedinenij guminowych kislót s niekotorymi kationami. Biologičeskije Nauki. Naucznyje doklady wysszej szkoły, 1969, nr 7, 115 - 123.

- [6] Sapek A.: Rola kompleksotwórczych substancji humusowych w procesie bielicowania. Rozprawa doktorska oddana do druku w Stud. Soc. Sc. Tor. Sect. C, 1970.
- [7] Sapek A.: Otrzymywanie związków żelaza, glinu i miedzi z substancjami humusowymi z bielic. Roczn. glebozn., t. 21 z. 1, s. ...
- [8] Sapek A.: Właściwości związków niklu i kobaltu z substancjami humusowymi z bielic. Roczn. glebozn., w druku.
- [9] Weiser H. B.: Inorganic colloid chemistry, t. 2. The hydrous oxides and hydroxides. J. Wiley, Nowy Jork 1935.

A. САПЕК, В. САПЕК

## АДСОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ-137 НА СОЕДИНЕНИЯХ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ О ГУМУСОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПОДЗОЛОВ

Агрохимическая Станция в г. Кошалин

### Резюме

Проведены исследования по изучению относительной способности адсорбирования цезия-137 гумусовыми веществами подзола и соединениями этих веществ с железом и алюминием. В опытах через тонкий слой (22,5 мг на кв. см) гумусовых препаратов пропускали 150 мл раствора с активностью 17,8 милликюри  $^{137}\text{Cs}$  и 0,001 мол концентрацией по отношению к азотной кислоте. Гумусовые вещества из горизонта  $A_0$  поглощали 13% от внесенного  $^{137}\text{Cs}$ . Те же вещества состоящие в соединении с железом или алюминием поглощали соответственно 20 и 30% от внесенного  $^{137}\text{Cs}$ . Соединения гумусовых веществ из горизонта  $B_h$  связанные с железом или алюминием поглощали соответственно 34 и 38% цезия-137.

A. SAPEK, B. SAPEK

## SORPTION OF CESIUM-137 BY HUMIC SUBSTANCES FROM PODZOLIC SOIL AND THEIR COMPOUNDS WITH IRON AND ALUMINIUM

Agrochemical Station in Koszalin

### Summary

The investigations were carried out on recognition of quantitative ability of humic substances from podzolic soil and of their compounds with iron and aluminium to adsorb cesium-137. The respective experiments consisted in letting 150 ml of solution with the activity of 17,8  $\mu\text{Ci}$   $^{137}\text{Cs}$  and 0,001M in relation to nitric acid through a thin layer of humic preparations (22,5 mg/cm<sup>2</sup>). The humic substances from  $A_0$  horizon adsorbed 13% of introduced  $^{137}\text{Cs}$ . The compounds of these substances with iron and aluminium adsorbed accordingly 20% and 30% of introduced  $^{137}\text{Cs}$ . The compounds of humic substances from  $B_h$  horizon with iron or aluminium adsorbed accordingly 34% and 38% of  $^{137}\text{Cs}$ .

Adres

dr Andrzej Sapek

Instytut Melioracji i Użytków Zielonych

Falenty, poczta Raszyn

Wpłynęło do PTG we wrześniu 1969 r.