

MARIA DROŻDŹ-HARA

STUDIA NAD WPŁYWEM ZANIECZYSZCZENIA SIARKĄ
NA PRZEMIANY GLEB UPRAWNYCH W SĄSIEDZTWIE KOPALNI
SIARKI

CZĘŚĆ III. ZAWARTOŚĆ RÓŻNYCH FORM KRZEMIONKI, GLINU I ŻELAZA
W GLEBACH UPRAWNYCH SKAŻONYCH SIARKĄ

Instytut Gleboznawstwa, Chemii Rolnej i Mikrobiologii Akademii Rolniczej
w Krakowie

Większość gleboznawców przyjęła pogląd, że rozmieszczenie wolnych form krzemionki, glinu i żelaza w profilu glebowym jest często wskaźnikiem i wykładnikiem zachodzących procesów glebotwórczych [6].

Na podstawie badań modelowych w warunkach laboratoryjnych stwierdzono, że powstający w procesie utleniania siarki elementarnej kwas siarkowy w większym stężeniu powoduje rozkład minerałów ilastych, uwalniając znaczne ilości krzemionki, glinu i żelaza.

Zachodzi pytanie, w jakim stopniu długotrwałe zanieczyszczenie siarką gleb uprawnych położonych w pobliżu kopalni siarki wpływa na zmiany składu chemicznego masy glebowej, a w szczególności na rozmieszczenie w profilu wolnej krzemionki, wolnego glinu i różnych form żelaza.

Ogólną charakterystykę gleb z uwzględnieniem źródeł zanieczyszczenia gleb, warunków klimatycznych i właściwości fizykochemicznych gleb przedstawiono w poprzedniej części niniejszego opracowania [3]. Zakres prac analitycznych i stosowaną metodykę podano w I części opracowania [2].

SKŁAD CHEMICZNY MASY GLEBOWEJ

Zmiany składu chemicznego w profilu spowodowane oddziaływaniem siarki były wyraźne, szczególnie w wierzchnich poziomach. Podobnie w modelowym profilu skażonym siarką następowało zubożenie w R_2O_3 , CaO i MgO przy jednoczesnym wzbogaceniu w SiO_2 . Za wskaźnik prze-

mian dokonujących się w glebie przyjęto porównanie zmian w czasie stosunków molarnych $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$. Najszersze ich wartości we wszystkich poziomach profilu 6 wystąpiły w piątym roku skażenia, a następnie w profilu 21 w trzecim roku oddziaływania siarki

T a b e l a 1

Skład chemiczny części ziemistych - analiza stopów
Chemical composition of fine earth - analysis of melts

Rok Year	Profil Profile	Poziom Horizon	Strata żarowa Loss on ignition	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{H}_2\text{O}_3}$
				%					10	11	12
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1968	Grzybów 6	0-18	3,61	91,31	0,67	3,05	0,15	0,20	377,5	49,9	41,4
		18-23	2,48	91,84	0,66	3,28	0,25	0,39	380,0	50,6	44,7
		23-50	1,04	92,85	0,62	3,46	0,30	0,39	385,0	43,6	41,6
		50-60	1,02	92,30	0,80	3,69	0,39	0,45	308,0	42,7	37,3
		60-90	4,59	86,00	2,52	5,09	0,44	0,58	94,6	28,6	22,0
1971	Grzybów 6	0-25	5,17	89,63	0,43	2,59	0,10	0,13	496,7	59,6	53,2
		25-40	1,41	93,43	0,39	2,26	0,15	0,20	620,0	70,4	63,2
		40-60	2,31	92,00	0,45	2,47	0,15	0,22	655,0	63,7	69,5
		60-90	1,81	92,42	0,90	2,74	0,25	0,23	275,2	58,8	43,4
		90-120	1,03	93,42	0,78	2,59	0,24	0,35	325,0	62,0	55,4
		120-150	2,39	91,25	1,32	3,87	0,19	0,30	190,0	40,0	33,0
1968	Grzybów 21	0-20	2,25	92,33	0,93	3,10	0,29	0,37	256,7	51,3	42,7
		20-40	1,18	92,45	1,12	3,58	0,21	0,41	220,0	44,0	36,7
		40-60	1,29	92,33	1,04	3,79	0,44	0,51	256,7	41,6	35,8
		60-120	5,87	83,00	3,35	5,60	0,54	0,85	65,7	25,1	18,2
		120-150	4,39	85,93	2,74	5,72	0,44	0,50	84,1	25,5	19,6
1970	Grzybów 21	0-20	1,91	92,65	0,86	2,98	0,16	0,23	290,6	53,1	44,9
		20-40	1,00	93,54	0,78	3,10	0,20	0,31	316,3	51,7	44,4
		40-60	1,05	92,00	0,96	3,17	0,33	0,40	255,0	49,3	41,3
		60-90	2,85	88,00	3,05	5,10	0,45	0,49	75,8	28,8	20,9
		90-120	3,99	86,00	3,47	5,72	0,57	0,69	68,1	25,5	18,5
		120-150	4,34	86,43	2,99	5,72	0,39	0,43	79,8	25,6	19,2
1971	Grzybów 21	0-15	2,72	93,11	0,63	2,65	0,10	0,17	397,2	59,7	51,6
		15-30	1,75	93,44	0,75	2,99	0,15	0,29	238,0	53,6	46,2
		30-50	0,93	93,60	0,85	3,05	0,27	0,31	303,0	54,3	45,9
		50-90	1,45	90,90	2,14	3,94	0,44	0,36	113,2	39,2	29,6
		90-130	4,25	86,00	3,11	5,55	0,46	0,55	75,3	26,5	19,6
		130-150	4,02	86,55	2,83	5,79	0,50	0,67	84,7	25,7	19,7
1970	Grzybów 1	0-20	2,61	91,68	0,97	3,10	0,29	0,41	253,3	50,6	42,2
		20-40	0,89	93,91	1,44	3,10	0,31	0,43	221,4	51,6	41,8
		40-67	4,99	86,40	3,24	3,62	0,29	0,46	71,4	40,9	26,0
		67-98	3,50	86,49	3,15	5,68	0,44	0,62	75,8	25,1	19,4
		98-130	4,19	85,03	2,81	5,72	0,59	0,71	82,9	25,1	19,3
		130-150	3,17	87,11	2,70	4,97	0,46	0,64	90,6	30,2	22,7
1971	Grzybów 1	0-30	3,38	90,31	0,88	2,99	0,24	0,37	307,2	52,9	45,1
		30-50	0,98	92,05	1,65	3,05	0,28	0,40	153,0	51,0	38,2
		50-80	5,20	86,60	3,18	3,52	0,31	0,44	72,0	48,0	28,8
		80-110	3,32	86,31	3,25	5,82	0,48	0,59	71,2	24,6	18,6
		110-130	4,49	85,41	2,69	5,69	0,59	0,74	88,8	25,7	20,0
		130-150	2,94	87,35	2,85	5,39	0,53	0,66	85,5	27,4	20,7

cd. tabeli 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1970	Tuczępy 23	0-20	2,61	92,14	1,02	3,22	0,33	0,44	255,0	51,0	42,5
		20-40	1,53	93,13	1,22	3,56	0,39	0,53	217,1	45,0	37,3
		40-55	3,61	86,43	3,13	5,72	0,42	0,59	75,7	25,7	19,2
		55-90	4,76	84,00	4,02	5,84	0,61	0,81	55,9	24,5	17,0
		90-120	2,59	69,00	3,05	5,32	0,55	0,79	77,9	29,0	21,1
		120-150	2,84	89,40	2,43	5,02	0,53	0,65	99,1	29,6	22,9
1971	Tuczępy 23	0-30	2,61	92,38	0,99	3,10	0,29	0,40	256,0	51,0	42,7
		30-50	0,95	92,00	1,34	3,44	0,36	0,54	193,0	46,8	37,6
		50-80	4,69	86,11	3,03	5,48	0,42	0,65	75,4	27,0	19,9
		80-95	2,51	89,60	4,12	5,43	0,65	0,88	59,7	28,1	19,1
		95-120	1,68	90,00	3,35	5,66	0,57	0,74	69,8	27,2	19,1
		120-150	2,17	88,94	2,59	5,72	0,53	0,65	91,2	26,0	20,2

(tab. 1). Analogicznie zmieniał się skład chemiczny części ziemistych w zanieczyszczonych siarką profilach modelowych [2].

Pionowe rozmieszczenie wymienionych proporcji w profilach 1 i 23 wyraźnie różnicuje profil na dwie części; górną o mniejszej zawartości R₂O₃ i dolną z wyższą ilością przy stosunkowo mniejszej zasobności w SiO₂. Taki układ wiąże się z budową dwuczłonową profilu, uwarunkowaną przede wszystkim przez procesy geologiczne i przez wtórne procesy glebotwórcze. Zaznaczające się poziomy wmycia glinu i żelaza na głębokości 60-120 cm są wynikiem aktualnie zachodzącego procesu glebotwórczego. Całkowita zawartość CaO i MgO w profilach skażonych 6 i 21 w miarę upływu czasu malała, szczególnie w poziomach wierzchnich (tab. 1).

Zróznicowanie składu chemicznego części ziemistych w najbardziej zanieczyszczonych profilach 6 i 21 należy tłumaczyć przede wszystkim długotrwałym wpływem na glebę siarki, a w mniejszym stopniu zmiennością składu mechanicznego i mineralnego. Świadczy o tym mała zmienność składu chemicznego profili nie zanieczyszczonych, zarówno modelowych, jak i w terenie, w porównaniu z analogiczną zmiennością w czasie gleb zanieczyszczonych.

ZAWARTOŚĆ WOLNEJ KRZEMIONKI, WOLNEGO GLINU I RÓŻNYCH FORM ŻELAZA

Zawartość w glebie wolnych form związków krzemu, glinu i żelaza oraz ich rozmieszczenie w profilu glebowym zależne jest od intensywności przebiegających procesów glebotwórczych [6]. Analogicznie jak w profilu modelowym skażonym siarką wpływ długotrwałego oddziaływania siarki na ilość i rozmieszczenie wolnych form krzemionki, glinu i żelaza w profilu glebowym był wyraźny.

Zawartość wolnych form krzemionki, glinu, żelaza w % gleby i w % ogólnej zawartości składnika;
 substancja organiczna gleby, stosunek C/N w badanych profilach
 Contents of free forms of silica, aluminium and iron in percent of soil and of total element content;
 organic matter in soil, ratio C/N in investigated profiles

Rok Year	Profil Profile	Poziom Horizon cm	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃ ruchome w mg/100 g gleby Mobile Fe ₂ O ₃ mg/100 g soil	Lichome wolne mobile free	C organiczny Organic C	Substancja organiczna Organic substance	N ogólny Total N	C/N
			wolna free %	wolna ogólna free total 100	wolny free %	wolny ogólny free total 100	wolne free %	wolne ogólnie free total 100						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1968	Grzybów 6	0-18	1,98	2,16	0,37	12,13	0,31	46,26	29,95	9,6	1,18	2,03	0,110	10,7
		18-23	1,76	1,91	0,39	12,29	0,29	43,94	19,97	6,8	0,70	1,21	0,083	8,4
		23-50	1,49	1,60	0,49	14,15	0,43	71,66	14,97	3,4	0,21	0,36	0,042	5,0
		50-60	1,64	1,77	0,56	15,17	0,63	78,75	17,93	2,8	0,14	0,24	0,035	4,0
		60-90	1,66	1,93	0,69	13,15	1,69	67,06	34,97	2,0	0,18	0,31	0,040	4,5
1971	Grzybów 6	0-25	2,43	2,71	0,31	11,96	0,15	34,88	69,88	33,2	1,31	2,25	0,100	13,1
		25-40	1,73	1,81	0,42	18,64	0,18	46,15	29,97	10,3	0,17	0,29	0,031	5,4
		40-60	1,69	1,83	0,63	39,20	0,31	68,88	39,95	12,9	0,20	0,34	0,039	5,1
		60-90	1,84	1,99	0,84	31,02	0,40	44,44	34,97	8,7	0,17	0,29	0,031	5,4
		90-120	1,78	1,90	0,96	37,03	0,24	30,76	19,97	8,3	0,14	0,24	0,021	6,6
		120-150	1,44	1,58	0,47	11,80	0,43	32,57	44,97	10,4	0,10	0,17	0,020	5,0
1968	Grzybów 21	0-20	0,95	1,02	0,14	4,51	0,39	40,62	19,98	5,1	0,77	1,32	0,072	10,6
		20-40	0,69	0,74	0,11	3,07	0,42	40,17	16,99	3,7	0,23	0,40	0,027	8,5
		40-60	0,93	1,01	0,29	7,65	0,39	38,17	14,16	3,6	0,16	0,28	0,027	6,4
		60-120	0,19	1,43	0,63	12,35	1,87	55,82	34,16	1,8	0,26	0,45	0,041	6,3
		120-150	0,54	0,74	0,27	4,72	0,54	19,71	12,21	1,8	0,06	0,10	0,009	6,5
1970	Grzybów 21	0-20	1,04	1,12	0,34	11,40	0,33	38,33	24,97	7,5	0,75	1,29	0,070	10,6
		20-40	0,90	0,96	0,39	12,58	0,39	50,00	19,97	5,1	0,20	0,34	0,031	6,4
		40-60	1,04	1,13	0,39	12,30	0,41	42,70	14,99	3,8	0,16	0,28	0,022	7,2
		60-90	1,14	1,29	0,95	18,82	1,99	65,73	26,77	1,3	0,14	0,24	0,021	6,6
		90-120	1,44	1,67	0,73	12,54	2,11	60,80	24,97	1,2	0,16	0,27	0,022	7,2
		120-150	1,04	1,20	0,38	6,64	1,67	55,85	34,99	2,0	0,17	0,29	0,031	5,4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1971	Grzybów 21	0-15	2,33	2,50	0,47	17,73	0,21	33,33	35,04	12,1	1,01	1,74	0,100	10,1
		15-30	1,44	1,54	0,33	11,03	0,37	39,33	29,97	8,1	0,61	1,05	0,053	11,5
		30-50	1,64	1,75	0,34	11,11	0,35	41,17	14,99	4,2	0,18	0,31	0,017	7,6
		50-90	1,77	1,93	1,63	29,90	1,21	56,54	37,68	3,1	0,13	0,22	0,017	7,6
		90-130	1,52	1,76	1,59	28,54	1,79	57,55	53,79	3,0	0,18	0,31	0,027	6,6
		130-150	1,26	1,45	1,41	24,35	1,47	51,94	54,88	3,7	0,18	0,31	0,027	6,6
1970	Grzybów 1	0-20	1,39	1,51	0,26	8,39	0,47	48,46	24,97	5,3	0,78	1,34	0,074	10,5
		20-40	0,93	1,00	0,13	4,19	0,38	26,39	18,98	5,0	0,19	0,33	0,029	6,5
		40-67	0,83	0,96	0,13	5,59	0,99	30,59	12,44	1,2	0,14	0,24	0,022	6,4
		67-98	1,25	1,44	0,55	9,68	1,28	40,95	15,44	1,2	0,24	0,41	0,039	6,1
		98-130	0,67	0,79	0,57	9,96	1,03	36,65	19,98	1,9	0,23	0,39	0,038	6,0
		130-150	0,63	0,72	0,38	7,64	0,41	15,58	14,93	3,4	0,11	0,19	0,022	5,0
1971	Grzybów 1	0-30	1,54	1,70	0,22	7,3	0,42	47,73	29,95	7,1	0,75	1,29	0,081	9,2
		30-50	0,97	1,05	0,19	6,2	0,57	34,54	19,97	3,5	0,19	0,33	0,029	6,5
		50-80	1,03	1,18	0,16	4,5	1,33	41,82	19,97	1,0	0,19	0,33	0,029	6,5
		80-110	1,31	1,51	0,34	5,8	1,25	38,46	24,97	1,9	0,24	0,41	0,040	6,0
		110-130	0,70	0,81	0,37	6,5	0,87	32,30	39,94	4,5	0,23	0,39	0,039	6,0
		130-150	0,69	0,80	0,37	6,8	0,65	23,52	29,95	4,5	0,11	0,19	0,022	5,0
1970	Tuczępy 23	0-20	1,25	1,34	0,10	3,10	0,49	48,03	19,98	4,0	0,71	1,22	0,070	10,4
		20-40	1,07	1,16	0,29	8,14	0,55	45,08	14,97	2,7	0,14	0,24	0,022	6,4
		40-55	1,21	1,40	0,31	5,41	1,25	39,93	19,97	1,6	0,19	0,33	0,029	6,5
		55-90	1,06	1,26	0,47	8,05	1,93	48,01	19,98	1,0	0,25	0,43	0,037	6,8
		90-120	1,08	1,21	0,35	6,12	0,75	21,34	9,98	1,3	0,13	0,22	0,021	6,1
		120-150	0,82	0,92	0,30	5,24	0,45	22,63	4,93	1,0	0,13	0,22	0,021	6,1
1971	Tuczępy 23	0-30	1,19	1,28	0,23	7,4	0,52	52,53	17,97	3,4	0,78	1,34	0,074	10,5
		30-50	1,07	1,14	0,29	8,6	0,61	45,52	19,98	3,2	0,12	0,21	0,020	6,0
		50-80	1,43	1,66	0,63	11,5	1,37	45,21	24,99	1,8	0,14	0,24	0,024	5,8
		80-95	1,41	1,57	0,58	10,0	2,13	51,70	34,97	1,6	0,23	0,42	0,037	6,2
		95-120	0,96	1,07	0,19	3,5	0,94	28,06	14,99	1,5	0,13	0,22	0,022	5,9
		120-150	1,23	1,38	0,18	3,1	0,74	27,50	19,97	1,3	0,12	0,21	0,020	6,0

Całkowita zawartość glinu malała w czasie w obrębie gleb skażonych siarką i jednocześnie wzrastał w nim udział wolnego glinu, szczególnie w poziomach głębszych profilu (tab. 2). Glin wolny w profilach 6 i 21 zanieczyszczonych siarką wynosił od 6,6 do 39% ogólnej zawartości składnika.

W piątym roku oddziaływania związków siarki na glebę w profilu 6 całkowita ilość glinu była mniejsza niż w roku 1968, udział w nim wolnej formy był największy w poziomach głębszych i stanowił do 39% ogólnej zawartości składnika.

W początkowym okresie skażenia w latach 1970–1971 w profilu 21 zwiększała się ilość wolnego glinu, przy czym najwięcej glinu wolnego stwierdzono w poziomach głębszych przy stosunkowo mniejszej ogólnej zawartości składnika.

Zmniejszenie całkowitej zawartości glinu i znaczny udział w nim wolnych jego form, szczególnie w poziomach głębszych, świadczy o procesie uwalniania glinu z sieci przestrzennej minerałów ilastych przez tworzący się H_2SO_4 i przemieszczanie produktów rozkładu w głąb profilu i poza profil. Ten ostatni fakt potwierdza analiza chemiczna wody gruntowej (tab. 3), w której znaleziono glin i żelazo w ostatnim roku

Tabela 3

Analiza chemiczna wód gruntowych i studziennych
Chemical analysis of ground and well water

Data pobrania próbki Sampling date		pH	m.e./1000 ml				
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻
27.X.1970	Tuczepy - studnia MO Tuczepy, well MO	7,2	13,2	5,6	0,00	0,00	6,70
	Tuczepy - studnia 1 Tuczepy, well 1	7,6	5,0	2,3	0,00	0,00	2,75
	Tuczepy 23 - woda gruntowa Tuczepy 23, ground water	5,7	2,3	1,3	0,00	0,00	1,33
	Grzybów 6 - woda gruntowa Grzybów 6, ground water	7,5	25,9	4,2	0,22	0,41	11,73
	12.V.1971	Tuczepy - studnia MO Tuczepy, well MO	7,0	24,3	10,0	0,00	0,00
	Tuczepy - studnia 1 Tuczepy, well 1	7,7	5,0	1,8	0,00	0,00	2,33
	Grzybów - studnia 1 Grzybów, well 1	7,5	11,9	3,7	0,00	0,00	5,25
	Grzybów 1 - woda gruntowa Grzybów 1, ground water	7,5	6,7	1,6	0,00	0,00	3,87
	Grzybów 6 - woda gruntowa Grzybów 6, ground water	6,6	10,1	5,7	2,74	2,61	18,41
13.X.1971	Tuczepy - studnia MO Tuczepy, well MO	7,4	19,4	4,8	0,00	0,00	5,99
	Tuczepy - studnia 1 Tuczepy, well 1	7,4	3,7	1,7	0,00	0,00	2,94
	Grzybów - studnia 1 Grzybów, well 1	7,1	7,1	2,1	0,00	0,00	4,99
	Grzybów 6 - woda gruntowa Grzybów 6, ground water	2,9	20,7	3,9	7,4	5,9	23,40
	Grzybów 21 - woda gruntowa Grzybów 21, ground water	4,7	8,4	1,99	2,7	2,3	9,65

badania, a także analiza chemiczna przesączy wodnych uzyskanych z kolumn z dodatkiem siarki [2].

W pozostałych profilach 1 i 23 całkowita ilość glinu nie uległa istotnemu zróżnicowaniu, a udział glinu wolnego w ogólnej zawartości składnika wahał się od 3 do 11%; większe wartości były charakterystyczne dla poziomów podścielającej gliny.

W grupie gleb skażonych siarką wolne żelazo stanowiło od 33 do 78% ogólnej zawartości składnika (tab. 2). W porównaniu ze stanem wyjściowym z 1968 r. w profilu 6 w ostatnim roku badań obserwowano zmniejszenie całkowitej zawartości żelaza; malał w nim udział żelaza wolnego (tab. 2). Żelazo ruchome, będące najbardziej ruchliwą formą żelaza wolnego, występowało w dużych ilościach w poziomach wierzchnich i dolnych profilu i wynosiło 8,3 do 33% żelaza wolnego (tab. 2). Można przypuszczać, że żelazo wolne w tych warunkach przechodzi w formy ruchliwe związków dwuwartościowych i trójwartościowych, łatwo przemieszczających się do poziomów głębszych i poza profil, o czym świadczy analiza wody gruntowej i przesączy z kolumn zawierających żelazo.

Rozpatrując w skali czasu rozmieszczenie różnych form żelaza w profilu 21 należy przypuszczać, że w pierwszej fazie skażenia siarką ogólna zawartość żelaza malała w poziomach wierzchnich i nieznacznie zwiększała się w poziomach głębszych, a jednocześnie wzrastał udział jego formy wolnej.

Na dalszym etapie skażenia w 1971 r. zubożenie w żelazo obejmowało poziomy głębsze, a zawartość żelaza wolnego malała, szczególnie w poziomie wierzchnim profilu. Żelazo ruchome występowało we wszystkich poziomach, ale jego największy udział w żelazie wolnym widać w poziomie wierzchnim. W profilach 21 (z 1968 r.), 1 i 23 całkowita zawartość żelaza nie uległa istotnemu zróżnicowaniu (tab. 2). Żelazo wolne stanowiło od 15,6 do 52,5% ogólnej ilości składnika, przy czym najniższe wartości były charakterystyczne dla poziomów dolnych.

Zjawisko uruchomienia żelaza w glebie zależy od bardzo wielu czynników; najważniejszą rolę w tym procesie przypisuje się zjawiskom oksydoredukcyjnym [7, 8], procesom glejowym i redukcyjnemu działaniu niektórych drobnoustrojów [7]. W przypadku badanych gleb kontrolnych o uruchomieniu i rozmieszczeniu żelaza wolnego w profilu decyduje proces glejowy. W profilu 1 zaznaczał się wpływ zanieczyszczenia siarką; przemawiał za tym większy procent żelaza ruchomego w stosunku do żelaza wolnego w poziomach wierzchnich i dolnych profilu. Przypuszczać można, że w profilu tym, podobnie jak i w grupie gleb silnie zanieczyszczonych, żelazo wolne przechodziło w formy żelaza dwuwar-

tościowego, łatwo przemieszczanego w głąb profilu i poza profil. Równocześnie w środowisku silnie kwaśnym, charakterystycznym dla gleb zanieczyszczonych siarką, przemieszczać się mogą silnie zdyspergowane kompleksy próchniczno-żelaziste z próchnicą jako koloidem ochronnym, w których żelazo może występować nie tylko jako kation dwuwartościowy, ale i trójwartościowy; na możliwość taką wskazują wyniki badań Koneckiej-Betley [5].

SUBSTANCJA ORGANICZNA

Zawartość próchnicy i stopień jej mineralizacji, wyrażony przez stosunek C/N, nie wykazywał w badanych glebach istotnego zróżnicowania. W poziomach wierzchnich zawartość próchnicy wynosiła od 1,22 do 2,25%, a wartość C/N wahała się od 9,2 do 13,1 (tab. 2). Ze wzrostem głębokości malała ilość substancji organicznej i wartość stosunku C/N.

FRAKCJA ILASTA MNIEJSZA OD 10 MIKRONÓW

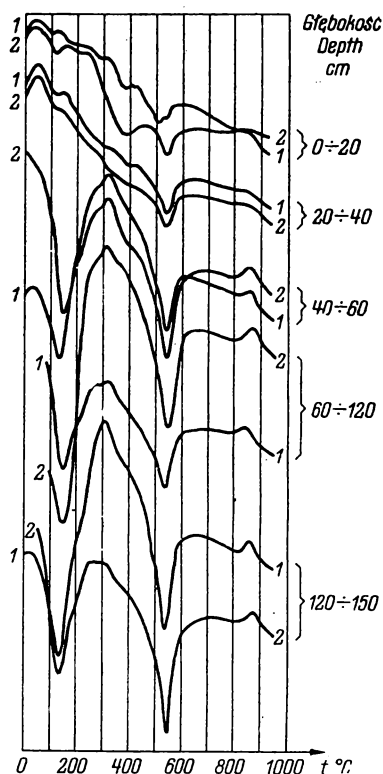
Omawiane gleby zbudowane są z minerałów pierwotnych i wtórnych. Minerale pierwotne stanowią głównie kwarc i skalenie, minerale wtórne reprezentowane są przez illit, montmorylonit i kaolinit. W profilu zaznacza się wyraźna dwuczłonowość. Na podstawie krzywej DTA (rys. 1) w poziomach wierzchnich profilu wyróżniono illit i kaolinit, natomiast w poziomach głębszych montmorylonit i kaolinit, nadto nie jest wykluczona domieszka illitu.

W składzie jakościowym minerałów we frakcji ilastej, podobnie jak i glebie w doświadczeniu modelowym [2], nie stwierdzono zróżnicowania w profilu przed zanieczyszczeniem siarką w porównaniu z tą samą glebą z profilu po trzyletnim okresie oddziaływania siarki. Prawdopodobnie zachodzą raczej zmiany ilościowe minerałów frakcji ilastej, co sugerują efekty endotermiczne i egzotermiczne na krzywej DTA (rys. 1).

CHEMIZM WÓD GRUNTOWYCH I STUDZIENNYCH

Stwierdzone ilości niektórych kationów Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i anionu siarczanowego w wodach studziennych i gruntowych na badanym obszarze wskazywały na zróżnicowanie pod względem składu chemicznego i charakteru zmian w czasie (tab. 3).

Odczyn badanych wód wahał się w granicach od pH 2,9 do 7,6. Najniższe pH (2,9) stwierdzono w wodzie gruntowej profilu 6 na polu górniczym D, a następnie w wodzie gruntowej profilu 21 na polu górniczym



Krzywa DTA frakcji koloidalnej (<math>< 10 \mu</math>) profilu Grzybów 21

1 — gleba przed zanieczyszczeniem siarką, 2 — gleba zanieczyszczona siarką (3-letni okres oddziaływania zanieczyszczenia)

DTA curves of colloidal fraction (less than 10 microns) in profile Grzybow 21
1 — soil before pollution by sulphur, 2 — soil polluted by sulphur (3-year period of pollution taking effect)

czym C. Zawartość siarczanów wynosiła od 1,33 do 23,4 m.e./l i wykazywała zmienność w czasie w tym samym punkcie badawczym, przy czym największe wartości były charakterystyczne dla wód gruntowych pól eksploatacyjnych. Stosunkowo duże zróżnicowanie pod względem składu chemicznego badanych wód studziennych występowało w studniach z Tuczęp położonych na zachód w odległości 11 km od Grzybowa. Wody te różnią się twardością ogólną, a także zawartością siarczanów. Glin i żelazo w większych ilościach stwierdzono w wodzie gruntowej profilu 6 i 21 (tab. 3).

Dopuszczalne wyrtyości niektórych składników w wodzie dla celów pitnych i gospodarczych określone rozporządzeniem Ministerstwa Zdrowia i Opieki Społecznej (Dz. U. nr 59 z dnia 16.XII.1961) kształtują się

następująco: pH w granicach 6,0–8,5, twardość ogólna poniżej 7,1 mmol/l, zawartość SO_4^{2-} poniżej 3,12 mmol/l=150 mg/l. Na tym tle można stwierdzić, że zawartość kationów Ca^{2+} , Mg^{2+} i siarczanów jest przekroczone, z wyjątkiem wody studni 1 z Tuczęp i wody gruntowej profilu Tuczępy 23.

Wieloletnie obserwacje chemizmu wód czwartorzędowych na obszarze Kopalni Siarki w Grzybowie dowodzą istnienia wpływu zasolonych wód złożowych na chemizm wód gruntowych.

Sezonowe zmiany składu chemicznego wód glebowo-gruntowych są znaczne [1]. Zawartość siarczanów w tych wodach w rejonie pola górniczego D wynosiła dla przykładu 1,0–33,9 m.e./l (wartości graniczne z roku 1970 [1]). Duża zmienność w zawartości siarczanów i innych składników występowała wokół wszystkich pól eksploatacyjnych w poszczególnych latach badań, a w niektórych studniach stwierdzono nawet obecność siarkowodoru [1].

PODSUMOWANIE

Długotrwałe oddziaływanie siarki elementarnej i produktów jej przemian na glebę powodowało zmiany ilościowe w całkowitej zawartości składników masy glebowej. Następowoło zubożenie przede wszystkim w glin, żelazo, wapń i magnez przy jednoczesnym wzbogaceniu w krzemionkę. Produkty rozkładu glinokrzemianów są wymywane poza profil lub gromadzone w poziomach głębszych. G o r b u n o w [4] podkreśla, że jednoczesna ocena ilości niekrzemianowych półtoratlenków i bezpostaciowej krzemionki w roztworach lizymetrycznych i w glebie pozwala wnioskować o procesie rozkładu minerałów wysokodispersyjnych.

W przeprowadzonych badaniach stwierdzono:

- dużą ilość glinu, żelaza i krzemionki w przesączach wodnych i wodzie gruntowej profilów zanieczyszczonych siarką,
- zmniejszenie całkowitej ilości tych składników w poziomach zanieczyszczonych (wierzchnich) z równoczesnym okresowym nagromadzeniem ich wolnych form w poziomach dolnych; świadczy to o zachodzącym procesie rozkładu minerałów ilowych w glebie.

Skutki oddziaływania siarki na glebę, z uwzględnieniem całokształtu czynników wpływających na stopień nasilenia zmian ilościowych zachodzących w glebie w otoczeniu kopalni siarki, można podzielić na:

- trwałe lokalne zubożenie gleby w glinokrzemiany w wyniku ich rozkładu,
- przemijające — lokalne zakwaszenie,
- potencjalne — nadmierne wzbogacenie wód gruntowych w produkty przemian siarki i rozkładu glinokrzemianów.

W ramach rekultywacji prowadzonej na tym obszarze przez Siutę i in. [9, 10] można w przemianach chemicznych zachodzących w tych glebach wyróżnić dwa etapy:

— zużywanie się wapna palonego, stosowanego w celu odkwaszenia, na zobojętnienie kwasów mineralnych (likwidacja bezpośredniej przyczyny zakwaszenia),

— zobojętnienie środowiska przez neutralizację produktów hydrolizy glinu i żelaza, czyli wytrącenie ich w formie nierozpuszczalnych wodorotlenków.

Na terenie złoża siarki Grzybów stwierdzono duże zanieczyszczenie wód gruntowych, tym większe, im większe jest zanieczyszczenie gleby.

*

Profesorowi T. Komornickiemu składam serdeczne podziękowanie za temat, Profesorom B. Reimannowi i T. Skawinie za krytyczne uwagi, które przyczyniły się do właściwego przedstawienia materiału analitycznego.

LITERATURA

- [1] Dokumentacja geologiczna złoża siarki rodzimej Grzybów-Gacki. Kat. B, część hydrologiczna (maszynopis).
- [2] Drożdż-Hara M.: Studia nad wpływem zanieczyszczenia siarką na przemiany gleb uprawnych w sąsiedztwie kopalni siarki. Część I. Niektóre właściwości chemiczne gleby skażonej siarką — doświadczenia modelowe. Roczn. glebozn. 29, 1978.
- [3] Drożdż-Hara M.: Studia nad wpływem zanieczyszczenia siarką na przemiany gleb uprawnych w sąsiedztwie kopalni siarki. Część II. Zmiany właściwości chemicznych i fizykochemicznych gleb uprawnych zanieczyszczonych siarką. Roczn. glebozn. 29, 1978.
- [4] Gorbunow N. I.: Glebowe minerały wysokodispersyjne i metody ich badania. PWRiL, Warszawa 1967.
- [5] Konecka-Betley K.: Zagadnienie żelaza w procesie glebotwórczym. Roczn. glebozn. 19, 1969, 2, 51–96.
- [6] Kuźnicki F., Skłodowski P.: Zawartość w glebie wolnego żelaza, wolnego glinu i wolnej krzemionki jako kryterium typologiczne. Roczn. glebozn. 21, 1970, 1, 3–19.
- [7] Siuta J.: Wpływ procesu glejowego na kształtowanie się cech morfologicznych i właściwości chemicznych profilu glebowego. Pam. puł., Prace IUNG 1963, 9, 123–149.
- [8] Siuta J., Motowicka-Terelak T.: Rozpuszczalność niektórych mineralnych składników gleb pod wpływem działania roztworów HCl, C₂H₄O₂, C₆H₈O₇ i C₁₂H₂₂O₁₁. Pam. puł., Prace IUNG 1966, 22, 81–99.
- [9] Siuta J.: Ochrona środowiska i rekultywacja użytków rolnych. Sprawozdanie z badań. Część II. Grzybów, IUNG, Puławy 1972, 198–362.

[10] Siuta J., Lekan S.: Rekultywacja gleb zdewastowanych w procesie otworowej eksploatacji siarki. XIX Ogólnopolski Zjazd Naukowy PTG. Ochrona środowiska glebowego. Puławy 1972, 251-258.

М. ДРОЖДЖ-ХАРА

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВЛИЯНИЮ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СЕРОЙ
НА ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ОБРАБАТЫВАЕМЫХ ПОЧВ
В ОКРЕСТНОСТЯХ СЕРНОГО РУДНИКА

ЧАСТЬ 3-Я. СОДЕРЖАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ КРЕМНЕЗЕМА, ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ
В ОБРАБАТЫВАЕМЫХ ПОЧВАХ ЗАГРЯЗНЕННЫХ СЕРОЙ

Институт почвоведения, агрохимии и микробиологии,
Сельскохозяйственная академия в Кракове

Резюме

Последствием загрязнения почв серой является обеднение почвы алюминием и общим железом при одновременном росте количества кремнезема, в начальной фазе загрязнения — в поверхностных горизонтах а затем и в более глубоких горизонтах профиля.

В результате длительного воздействия серной кислоты на почву понижалось содержание общего алюминия, одновременно повышалось в нем участие свободной его формы, особенно в более глубоких горизонтах почвенного профиля. В незагрязненных профилях 1, 21 (с 1968 г.) и 23 общее количество алюминия не подвергалось существенной дифференциации; участие свободных форм алюминия в общем содержании этого элемента оказалось самым высоким в горизонтах подстилающего суглинка.

В начальном периоде загрязнения серой понижалось содержание общего железа в поверхностных горизонтах и одновременно повышалось в более глубоких горизонтах. В то-же время повышалось участие свободного железа в его валовом количестве.

В профилях сильно загрязненных серой установлено особенно высокое участие подвижного железа в его свободных формах и в верхних и в нижних горизонтах.

В результате загрязнения поверхности почв серой наступили серьезные изменения в содержании различных элементов: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и So_4^{2-} в грунтовой влаге. Загрязнение распространялось в почвенной среде в итоге движения грунтовых вод.

В исследовании влияния загрязнений на свойства почвы необходимо параллельное ведение испытаний в полевых условиях на естественных почвах и в лаборатории на моделях.

MARIA DROŹDŹ-HARA

STUDIES ON THE EFFECT OF POLLUTION BY SULPHUR ON THE
TRANSFORMATIONS OF CULTIVATED SOILS IN THE VICINITY
OF A SULPHUR MINEPART III. THE CONTENT OF VARIOUS FORMS OF SILICA, IRON AND ALUMINIUM
IN CULTIVATED SOILS POLLUTED BY SULPHURInstitute of Soil Science, Agricultural Chemistry, and Microbiology, Agricultural
University of Cracow

Summary

The pollution of the soil by sulphur causes a depletion of the soil in iron and aluminium, with a simultaneous increase in silica content — in the upper horizons in the initial phase of pollution, and afterwards in the deeper horizons of the profile.

As an effect of a lengthy influence of sulphuric acid on the soil the total content of aluminium decreased; at the same time the proportion of free aluminium increased, especially in the deeper horizons of the profile. In the profiles Nos 1, 21 (1968), and 23 the total content of aluminium was not significantly differentiated, and the proportion of free aluminium (as compared to its total content) was largest in the horizons of the underlying loam.

In the initial phase of pollution the content of total iron decreased in the upper horizons and it simultaneously increased in the deeper ones. At the same time the proportion of free iron in its total content increased. In strongly polluted soils the author found an especially large content of mobile iron in its free forms, in the upper horizons as well as the deeper ones.

The surface pollution of soil by sulphur effected very considerable changes in the content of various constituents: calcium, magnesium, aluminium, iron, and sulphate ions in the ground water. The movements of ground waters caused the pollution to spread in the environment.

When investigating the effect of pollution on soil properties it is indispensable to conduct parallel investigations in the field on natural soils, and in the laboratory on model soils.

Dr Maria Drożdż-Hara
Instytut Gleboznawstwa,
Chemii Rolnej i Mikrobiologii AR
Kraków, al. Mickiewicza 21

