

SŁAWOMIR S. GONET, IRENA SZYMURA, WOJCIECH WIŚNIEWSKI

WPLYW SKŁADU FRAKCYJNEGO PRÓCHNICZY NA SORPCJĘ
JONÓW MIEDZI I CYNKU¹

Zakład Chemii Ogólnej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy

WSTĘP

Zagadnienie wiązania kationów mikroelementów przez próchnicę jest bardzo złożone ze względu na różnorodne połączenia organiczno-mineralne gleby, nie daje również możliwości dokonywania porównań wyników otrzymanych w różnych laboratoriach. Na ogół przyjmuje się, że wiązanie kationów (np. Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} itp.) przez próchnicę glebową następuje głównie przez adsorpcję, tworzenie soli oraz tworzenie połączeń chelatowych i kompleksowych.

Wiązanie kationów w chelaty odgrywa szczególną rolę w środowisku alkalicznym, gdyż tworzą się związki rozpuszczalne w wodzie. Szczególnie trwałe są kompleksy Cu i Pb. Szereg przedstawiający trwałość kompleksów jest następujący: $\text{Cu} \geq \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Mn}$ [2, 4]. Potwierdzono również, że zdolność do wiązania kationów maleje po zablokowaniu grup karboksylowych i hydroksylowych w kwasach próchnicznych.

W przedstawionej pracy podjęto próbę znalezienia zależności między składem frakcyjnym próchnicy a sorpcją wybranych mikroskładników, głównie cynku i miedzi.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

BADANY MATERIAŁ

Do badań wiązania cynku i miedzi użyto próbek pobranych z poziomu akumulacyjnego siedmiu gleb, oznaczonych w pracy symbolami G 1 do G 7. Gleba oznaczona symbolem G 1 należy do gleb pływających i pochodzi z obiektu nawadnianego ściekami krochmalniczymi. Gleby G2-G5 i G7 to gleby brunatne, G6 — czarnoziemna.

¹ Praca została wykonana w ramach Problemu Międzyresortowego MR II/23

Próbki wysuszono na powietrzu w temperaturze pokojowej i przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm. Podstawową charakterystykę próbek wykonano powszechnie przyjętymi metodami. Skład granulometryczny próbek określono metodą areometryczną Bouyoucosa w modyfikacji Casagrande'a i Prószyńskiego, pojemność wymienną kationów (PWK) — metodą Bascomba, procentową zawartość węgla organicznego (% C_{org}) — metodą Tiurina, zawartość procentową wolnego węgla wapniowego (% CaCO₃) — metodą Scheiblera, odczyn (pH) — elektrometrycznie w zawiesinie 1 M KCl zachowując stosunek gleby do roztworu równy 1:2,5 (tab. 1).

T a b e l a 1

Niektóre właściwości badanych gleb
Some characteristic of soil samples

Gleba	Czastki Fraction <0,02 mm %	PWK CSC meq/100 g	C _{org}	CaCO ₃	pH _{KCl}
			%		
G1	9	4,4	0,23	0,0	5,62
G2	26	6,8	0,17	2,1	6,57
G3	22	24,0	0,34	0,6	6,94
G4	24	18,0	0,23	0,0	5,95
G5	9	10,0	1,02	0,2	6,40
G6	23	24,4	2,18	1,7	7,08
G7	13	17,6	1,63	0,0	6,00

OZNACZANIE FRAKCJI PRÓCHNICY

W celu bliższego scharakteryzowania próchnicy w wybranych próbkach glebowych wykonano jej frakcjonowanie (tab. 2). Zastosowano metodę Łoginowa i Wiśniewskiego [6], w której podziału na poszczególne

T a b e l a 2

Skład frakcyjny próchnicy oznaczony metodą z użyciem K₂MnO₄
Fractional composition of organic matter determined by the K₂MnO₄ method

Gleba Soil	Procent C organicznego we frakcjach: Per cent of organic C in fractions			
	I	II	III	IV
G1	56,0	9,9	6,6	27,5
G2	31,4	4,5	9,0	55,1
G3	35,7	8,9	8,9	46,5
G4	13,0	45,6	6,5	34,9
G5	33,0	5,7	7,3	56,0
G6	20,7	6,9	3,4	69,0
G7	13,4	32,2	9,2	40,2

frakcje dokonuje się na podstawie różnic w podatności na utlenianie roztworami KMnO_4 o różnym stężeniu. Uzyskuje się cztery różniące się frakcje określane w procentach węgla organicznego.

BADANIE SORPCJI JONÓW Zn^{2+} I Cu^{2+}

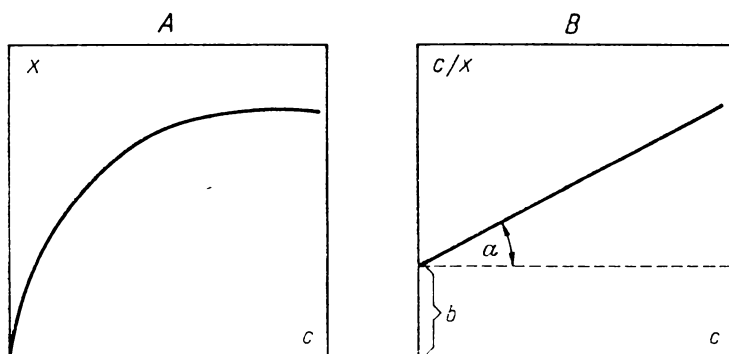
W celu oznaczenia sorpcji Zn^{2+} wytrząsano do osiągnięcia stanu równowagi sorpcyjnej 1 g s.m. gleby ze 100 cm^3 wodnych roztworów ZnCl_2 o stężeniach początkowych od 5 do 80 $\mu\text{g Zn}^{2+}$ w cm^3 . Po odwirowaniu i filtracji w przesączu oznaczano cynk metodą ASA [1]. Ilość zasorbowanego cynku obliczono z różnicy stężeń roztworów przed sorpcją i po sorpcji.

W celu określenia wielkości sorpcji Cu^{2+} wytrząsano do osiągnięcia stanu równowagi sorpcyjnej 1 g s.m. gleby z 200 cm^3 wodnych roztworów CuCl_2 o stężeniach od 2 do 30 $\mu\text{g Cu}^{2+}$ w cm^3 . Miedź w roztworach oznaczano kalorymetrycznie z DDTK [8]. Ilość zasorbowanej miedzi obliczono z różnicy stężeń roztworów przed sorpcją i po sorpcji.

Do opracowania wyników zastosowano metodę wyznaczania izoterm adsorpcji, na podstawie których konstruowano równania sorpcji Langmuira. Równanie izoterm Langmuira zostało wyprowadzone dla adsorpcji gazów na sorbentach stałych. Dotychczasowe badania [3, 9, 10, 11] wykazały, że może być ono stosowane z dobrym skutkiem do opisu sorpcji różnych jonów przez gleby.

Do badań sorpcji jonów przez gleby oraz do wyznaczania stałych w równaniach Langmuira użyto ich postaci liniowych (ryc. 1).

$$\frac{c}{x} = \frac{1}{kQ_m} + \frac{c}{Q_m}$$



Ryc. 1. Izoterma adsorpcji Langmuira

A — postać ogólna, B — postać liniowa, $\text{tg}\alpha=1/Q_m$, $b=1/kQ_m$

Fig. 1. Langmuir adsorption isotherm

A — general plot, B — linear plot, $\text{tg}\alpha=1/Q_m$, $b=1/kQ_m$

gdzie:

c — stężenie sorbowanych jonów w roztworze w stanie równowagi ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$),

x — ilość jonów zasorbowanych przez 1 g gleby ($\mu\text{g}/\text{g}$),

k — stała wyrażająca energię wiązania jonów przez gleby ($\text{cm}^3/\mu\text{g}$),

Q_m — stała wyrażająca maksimum sorpcji ($\mu\text{g}/\text{g}$).

W przypadku, gdy sorpcja jonów przez glebę przebiega zgodnie z równaniem, wykres zależności c/x od c jest prostoliniowy, o nachyleniu $1/Q_m$ i wartości $\text{tg } \alpha$ przy $c = 0$ równej $1/kQ_m$ (ryc. 1B).

Wyznaczony parametr równania Q_m wyraża tzw. maksimum sorpcji, co daje możliwość oceny zdolności sorpcyjnej gleby w stosunku do oznaczanego kationu. Jest to oczywiście możliwe, o ile uzyskane wartości sorpcji kationu przy różnych stężeniach w roztworze spełniają równanie Langmuira, o czym świadczy istotność współczynnika korelacji danych doświadczalnych z obliczonymi (tab. 3).

T a b e l a 3

Strzymane doświadczalnie maksima adsorpcji $/Q_m/$ oraz współczynniki korelacji $/r_{xy}/$ danych doświadczalnych sorpcji miedzi i cynku z izotermą Langmuira
The experimental values of adsorption maxima $/Q_m/$ and correlation coefficients $/r_{xy}/$ for experimental data of Cu and Zn sorption with Langmuir isotherm

Gleba Soil	Zn^{2+}		Cu^{2+}	
	$Q_m - \mu\text{g Zn/g}$	r_{xy}	$Q_m - \mu\text{g Cu/g}$	r_{xy}
G1	1792	0,996	2250	0,959
G2	3039	0,998	2950	0,998
G3	2849	0,996	4670	0,994
G4	2237	0,992	1830	0,843
G5	2247	0,994	3690	0,992
G6	6369	0,990	5469	0,974
G7	1675	0,991	2280	0,990

OMÓWIENIE WYNIKÓW I Dyskusja

FRakcje PRóchnicy WEDŁUG ICH PODATNOŚCI NA UTLENIANIE

Badane próbki wykazały duże różnice w udziale zawartości frakcji węgla. Największa była procentowa zawartość frakcji IV (40,1—69,0%), z wyjątkiem próbek G1 i G4. Drugą pod względem procentowej zawartości węgla była frakcja I, której udział kształtował się od 20,7 do 56,0%. Wyjątkiem były gleby G4 i G7. W glebie G4 na drugim miejscu znalazła się frakcja IV, zaś w G7 — frakcja II. Procentowy udział węgla frakcji II i III był podobny i wahał się od 3,7 do 9,9% dla frakcji II, zaś 3,4 do

9,2% dla frakcji III. Gleby G4 i G7 zawierały odpowiednio 45,6 i 32,2% węgla frakcji II.

Autorzy użytej metody frakcjonowania zwracali w swych pracach uwagę, że zmiany w ogólnej zawartości węgla nie mają wyłącznie charakteru ilościowego, lecz są powiązane ze zmianami jakościowego składu próchnicy [7]. W wielu przypadkach gleby zawierające przeciętnie najwięcej węgla mają równocześnie największą jego część w formie najłatwiej utleniającej, i odwrotnie.

Analizując wyniki oznaczeń składu frakcyjnego próchnicy oraz zawartości węgla organicznego nie stwierdzono zależności między tymi parametrami. Ogólnie można stwierdzić, że udział poszczególnych frakcji przedstawia się w sposób bardzo zróżnicowany. Może to być spowodowane tym, że porównywano gleby różnych typów, różnego pochodzenia i rodzaju użytkowania. Pewien wpływ na zawartość oznaczanych frakcji może wywierać zmienność glebowa. Wynika z tego, że zróżnicowanie składu frakcyjnego próchnicy badanych gleb może wynikać z różnej genezy materii organicznej oraz różnych warunków humifikacji. Jedyne gleba G1 ma największy udział (aż 56,0%) frakcji najłatwiej utleniającej. Być może, że w wyniku nawadniania ściekami krochmalniczymi nagromadziło się w niej dużo węglowodanów, białek oraz innych substancji, które są szczególnie podatne na utlenianie.

SORPCJA JONÓW Zn^{2+} I Cu^{2+} PRZEZ GLEBY WYRAŻONA RÓWNANIEM LANGMUIRA

Na podstawie wyników pomiarów sorpcji jonów Zn^{2+} i Cu^{2+} przez gleby zgodnie z podaną metodyką, wykreślono izotermy sorpcji tych jonów w układzie $x=f(c)$, gdzie x przedstawia ilość jonów zasorbowaną przez 1 g gleby, zaś c — stężenie równowagowe jonów w roztworze sorpcyjnym. Wielkości sorpcji badanych jonów (x), zmierzone doświadczalnie dla każdej gleby, dążyły asymptotycznie do wartości wyrażającej maksimum sorpcji Langmuira Q_m . Wykresów przebiegu izoterm nie podano, ponieważ zgodność uzyskiwanych wyników z równania Langmuira została potwierdzona we wcześniejszych pracach [5, 12].

Do sprawdzenia, czy uzyskane dane eksperymentalne mogą być opisane za pomocą izotermy adsorpcji Langmuira, zastosowano analizę statystyczną. W tym celu dane doświadczalne przedstawiono w postaci punktów w układzie $c/x = f(c)$ po zastosowaniu linearyzacji funkcji. Następnie dla każdej gleby, stosując metodę najmniejszych kwadratów, obliczono równanie regresji liniowej $y=ax+b$ oraz współczynniki korelacji r_{xy} . Otrzymano istotne wartości współczynników korelacji, co dowodzi, że w zakresie stosowanych stężeń sorpcja cynku i miedzi w badanych glebach przebiega zgodnie z izotermą Langmuira (tab. 3). Wniosek ten umożliwił wyznaczenie stałej Q_m wyrażającej maksymalną ilość jonów Me^{2+} , która może być zasorbowana przez glebę na podstawie zwią-

ku z współczynnikiem regresji wyrażonym przez zależność: $a=1/Q_m$ (ryc. 1). Wartości Q_m wynosiły od 1675 $\mu\text{g Zn}^{2+}$ dla gleby G7 do 6369 $\mu\text{g Zn}^{2+}$ na 1 g w przypadku gleby G6 oraz 1103 $\mu\text{g Cu}^{2+}$ na 1 g dla gleby G1 do 4090 $\mu\text{g Cu}^{2+}$ na 1 g dla gleby G6. Uzyskane wyniki maksimum sorpcji dla badanych gleb były zbliżone do wartości, jakie uzyskali autorzy w swoich wcześniejszych badaniach [5, 12].

WPLYW SKŁADU FRAKCYJNEGO PRÓCHNICZY NA SORPCJĘ JONÓW Cu^{2+} I Zn^{2+}

W celu określenia składu frakcyjnego próchnicy badanych gleb na wielkość sorpcji jonów cynku i miedzi, uzyskane dane doświadczalne poddano analizie statystycznej (tab. 4).

Tabela 4

Współczynniki korelacji liniowej pomiędzy stałą Q_m dla jonów Zn^{2+} i Cu^{2+} a procentowym składem frakcji próchnicy i węgla organicznego gleb
Linear coefficients of correlation between the Q_m constant for Zn^{2+} and Cu^{2+} ions and the fractional composition of organic matter and the organic carbon content in soils

	C_{org} Total organic C	Frakcja I Fraction I	Frakcja II Fraction II	Frakcja III Fraction III	Frakcja IV Fraction IV
$Q_m-\text{Zn}^{2+}$	0,323	- 0,323	- 0,408	0,798 ^x	0,995 ^{xx}
$Q_m-\text{Cu}^{2+}$	0,595	- 0,029	- 0,611	- 0,346	0,791 ^x
Istotne przy:	^x α = 0,01,	^{xx} α = 0,05			
Significant at:	^x α = 0,01,	^{xx} α = 0,05			

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że występuje istotna zależność między maksimum sorpcji gleb a IV frakcją próchnicy, i to zarówno dla cynku, jak dla miedzi. Istotne wartości współczynników korelacji r_{xy} wskazują na to, że jony Zn^{2+} i Cu^{2+} wiązane są przede wszystkim przez składniki próchnicy znajdujące się w IV frakcji. Tak więc frakcja IV, najbardziej odporna na utlenianie, może być parametrem służącym do oceny zdolności wiązania Me^{2+} przez gleby. Podobny wniosek można wyciągnąć w odniesieniu do roli III frakcji w wiązaniu cynku. Poza wymienionymi współczynnikami korelacji pozostałe uzyskane wartości r_{xy} były nieistotne. Może to dowodzić, że znaczna część sorpcji wybranych mikroskładników odbywa się za pośrednictwem IV frakcji. Dla potwierdzenia tego należałoby jednak zastosować inne metody frakcjonowania próchnicy. Zbadano również zależność między maksimum sorpcji gleb Q_m a procentową ogólną zawartością węgla. Zarówno dla cynku, jak i miedzi uzyskano nieistotne wartości współczynników korelacji liniowej. Uzyskanie nieistotnych współczynników korelacji mię-

dzy maksimum sorpcji gleb a procentową ogólną zawartością węgla mogło być spowodowane nieuwzględnieniem w obliczeniach wpływu frakcji iłu koloidalnego, która wydaje się spełniać dodatnią funkcję w stosunku do materii organicznej [12]. Zdaniem wielu autorów [3, 13] nieistotny współczynnik korelacji między maksimum sorpcji gleb a procentową ogólną zawartością węgla nie jest spowodowany brakiem oddziaływań między kationami a próchnicą. Wprost przeciwnie, oddziaływania takie prowadzą do powstania dobrze rozpuszczalnych połączeń metaloorganicznych, co powoduje utrzymywanie mikroskładników w fazie ciekłej. W konsekwencji sorpcja jest niska.

WNIOSKI

— Przeprowadzone badania wykazały, że IV frakcja próchnicy oznaczona metodą utleniania próchnicy nadmanganianem potasowym odgrywa znaczną rolę w wiązaniu jonów Cu^{2+} i Zn^{2+} przez próchnicę.

— Na podstawie przeprowadzonych analiz wykazano, że równanie izotermy Langmuira dobrze opisuje sorpcję cynku i miedzi z roztworów w warunkach doświadczenia.

LITERATURA

- [1] Allan J. E.: Determination of zinc agricultural materials with the help of AAS. *Analyst* 86, 1961, 530—534.
- [2] Bloomfield C., Sanders J. R.: The complexing of copper by humified organic matter from laboratory preparations, soil and peat. *J. Soil Sci.* 28, 1977, 435—444.
- [3] Elsokkary I. H.: The chemical fractionation of soil zinc and its specific and total adsorption by Egyptian alluvial soil. *Plant and Soil* 53, 1979, 117—129.
- [4] Geering H. R., Hodgson J. F.: Micronutrients cation complexes in soil solution. III. Characterization of soil solution ligands and their complexes Zn^{2+} and Cu^{2+} . *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33, 1969, 54—59.
- [5] Gonet S. S.: Adsorpcja jonów Cu^{2+} przez gleby. *Zesz. nauk. ATR Bydgoszcz Rolnictwo* 12, 1981, 21—38.
- [6] Łoginow, W., Wiśniewski W.: Studies of humus fractioning based on its susceptibility to oxidizing agents. *Pol. Ecol. Stud.* 2, 1976, 43—51.
- [7] Łoginow W., Wiśniewski W.: Zmienność zawartości frakcji substancji organicznej gleby, oznaczanych metodą utleniania nadmanganianem potasu. *Zesz. nauk. ATR Bydgoszcz, Rolnictwo*, 14, 1982, 39—48.
- [8] Marczenko Z.: Kolorymetryczne oznaczenie pierwiastków. Warszawa 1976, WNT, 386—403.
- [9] Shuman L. M.: The effect of soil properties of zinc adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39, 1975, 454—458.
- [10] Singh B., Sekhon G. S.: Adsorption, desorption and solubility relationship of lead and cadmium in some alkaline soils. *J. Soil Sci.* 28, 1977, 271—275.
- [11] Syers J. K., Browman M. G., Smillie G. W., Corey R. B.: Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37, 1973, 358—363.

- [12] Szymura I., Wiśniewski W.: Total and specific sorption of zinc by some Polish soils. *Pol. J. Soil Sci.* 16 (w druku).
- [13] Trehan S. P., Sekhon G. S.: Effect of clay, organic matter and CaCO_3 content on zinc adsorption by soils. *Plant and Soil.* 46, 1977, 329—336.

С. С. ГОНЕТ, И. ШИМУРА, В. ВИСЬНЕВСКИ

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ГУМУСА НА СОРБЦИЮ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА

Кафедра общей химии Сельскохозяйственной академии в Быдгоще

Резюме

Исследовали сорбцию ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} гумусом в статических условиях из водных растворов содержащих соответственно 5–80 $\mu\text{г}$ Zn и 2–30 $\mu\text{г}$ Cu в 1 см^3 . Результаты сорбции исследуемых ионов подтвердили уравнение изотермы Лангмуира. Фракции гумуса определяли по методу окисления KMnO_4 . Исчисляли коэффициенты корреляции между максимумом адсорбции Лангмуира (Q_m) и фракциями гумуса. Существенные коэффициенты корреляции были получены между значениями Q_m для ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} и IV-ой фракцией органического вещества (устойчивой к окислению), а также между Q_m для ионов Zn^{2+} и III-ей фракцией органического вещества.

S. S. GONET, I. SZYMURA, W. WISNIEWSKI

INFLUENCE OF FRACTIONAL COMPOSITION OF SOIL ORGANIC MATTER ON SORPTION OF Cu^{2+} AND Zn^{2+} IONS

Section of General Chemistry, Technical and Agricultural University of Bydgoszcz

Summary

The Zn^{2+} and Cu^{2+} ions adsorption by organic matter was investigated in static conditions from aqueous solutions containing respectively 5–80 μg Zn/ cm^3 or 2–30 μg Cu/ cm^3 . Adsorption of ions studied confirmed the Langmuir adsorption equation. The fractional composition of soil organic matter was determined by progressive oxidation with KMnO_4 method. Correlation coefficients were calculated between the Langmuir adsorption maximum Q_m and fractional composition of organic matter. Significance of correlation coefficients were obtained between values Q_m for Cu^{2+} and Zn^{2+} ions and IVth fraction (non-oxidizable) of organic matter content, and Q_m for Zn^{2+} sorption and IIIrd fraction of organic matter.

Dr Sławomir S. Gonet
Zakład Chemii Ogólnej ATR
Gdygoszcz, ul. Bernardyńska 6

Wpłynęło do redakcji 1984.01.22