

JOLANTA BIEDROŃ, MARIAN MARCZAK

Kinetyka procesu ługowania cynku z poziomu akumulacyjnego gleb leśnych narażonych na emisję przemysłową

Кинетика выщелачивания цинка из аккумуляционного горизонта лесных
почв подвергнутых промышленной эмиссии

The kinetics of the process of zinc leaching from the accumulation horizon of
forest soils exposed to industrial air pollution

Migracja i akumulacja pierwiastków w glebach uzależniona jest od wielu czynników. Przebieg tych procesów zależy m.in. od właściwości fizycznych i chemicznych pierwiastków, chemicznego i mineralnego składu gleby, jej podłoża, zawartości substancji humusowych o specyficznych właściwościach sorpcyjnych i kompleksotwórczych, stężenia jonów wodorowych, potencjałów utleniająco-redukcyjnych, wilgotności i stosunków wodnych.

Wszystkie te czynniki działają w sposób specyficzny, a następstwem tego jest określona intensywność migracji i akumulacji pierwiastków w profilu glebowym. Przemieszczanie się substancji chemicznych w profilu glebowym związane jest przede wszystkim z dynamiką ruchu wody.

Głównym źródłem skażenia powietrza atmosferycznego metalami ciężkimi, a w konsekwencji wód i gleb, są zakłady przemysłowe, których udział w zanieczyszczeniu środowiska szacowany jest na ok. 60% (2). Emitowane do atmosfery pyły i gazy wywołują niepożądane zmiany w glebach (3, 11), a w roślinach nagromadzenie substancji toksycznych dla zwierząt i ludzi (5).

Emisja przemysłowa powoduje skażenie przede wszystkim wierzchniej warstwy gleby (6, 7, 8). Około 85—95% ogólnej zawartości cynku i 95% kadmu znajduje się w wierzchniej, 15-centymetrowej warstwie gleby (1), gdyż pierwiastki te występują tu w formie związków trudno rozpuszczalnych (siarczki, tlenki) (3).

Rozpuszczalność związków tych metali ściśle wiąże się z pH gleby (4). Im bardziej kwaśne jest środowisko glebowe, tym łatwiej metale mogą przechodzić w formy rozpuszczalne i silniej oddziaływać na rośliny.

Procesy roztwarzania trudno rozpuszczalnych związków metali ciężkich w roztworach glebowych w warunkach naturalnych są złożone

i trudne do precyzyjnego i indywidualnego scharakteryzowania z punktu widzenia mechanizmu reakcji i jej kinetyki (10, 12).

Celem niniejszej pracy jest określenie kinetyki procesu ługowania cynku z poziomu akumulacji biologicznej gleb leśnych. Powierzchnie te znajdują się pod wpływem intensywnej emisji przemysłowej — Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”.

ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Do analizy chemicznej pobrano 52 próbki gleb z poziomu akumulacji biologicznej powierzchni doświadczalnych Instytutu Badawczego Leśnictwa (9). Sposób pobierania i przygotowania próbek glebowych, tok analitycznego postępowania oraz wyniki analiz opublikowano wcześniej (6).

Ze względów metodycznych przyjęto założenia, które polegały na:

- 1) śledzeniu procesu ługowania cynku z próbek glebowych w warunkach laboratoryjnych, a nie naturalnych, tj. polowych,
- 2) stosowaniu wody zdejonizowanej jako czynnika ługującego (wody opadów atmosferycznych w strefie intensywnej emisji gazów przemysłowych są względnie mocnymi elektrolitami),
- 3) przyjęciu ustalonej objętości wody do ługowania w odniesieniu do określonej masy próbki z powierzchniowej warstwy gleby, adekwatnej do średniej rocznej opadów atmosferycznych na tym terenie.

MATEMATYCZNE UJĘCIE PROCESU ŁUGOWANIA CYNKU

Badając stopień ługowania cynku stwierdzono różną podatność poszczególnych próbek na ten proces. To zróżnicowanie przejawiało się w tym, że czas niezbędny do ustalenia się stanu równowagi między fazą stałą próbki a tworzącym się roztworem, czyli czas potrzebny do wyekstrahowania cynku w środowisku wodnym był różny. Czas ten liczony w dobach w podanych warunkach wynosił od 1 do 19. Ponadto stwierdzono, że czas ługowania nie zależy od ilości cynku roztwarzalnego w 0,1 M HCl, ani od ilości cynku podatnego na proces ługowania wodą. Z porównania krzywych kinetycznych przedstawiających proces ekstrakcji można sądzić, że przebiega on według równania pierwszego rzędu.

Podjęto próbę matematycznego ujęcia sumarycznego przebiegu procesu ługowania w czasie, w następującej postaci: jeżeli N_0 wyraża całkowitą wymywalną masę (ilość atomów) cynku w próbce, która może przejść do roztworu w wyniku ekstrakcji wodnej przy $t \rightarrow \infty$, $n(t)$ ilość cynku, która przechodzi do roztworu po czasie t , $N(t)$ ilość cynku wymywalnego, pozostała w fazie stałej próbki po czasie t , to dla każdego dowolnego t zachodzi równość:

$$N_0 = n(t) + N(t) \quad (1)$$

Ilość cynku $dn(t)$ wyługowanego z próbki w czasie dt wyraża kolejne równanie:

$$dn(t) = aN(t)dt \quad (2)$$

gdzie: a — stała proporcjonalności.

Z równania (1) można wyprowadzić wartość na $N(t)$:

$$N(t) = N_0 - n(t) \quad (3)$$

Po podstawieniu równania (3) do równania (2) otrzymuje się:

$$dn(t) = a(N_0 - n(t)) dt \quad (4)$$

Przekształcając równanie (4) otrzymuje się wyrażenie:

$$\frac{dn(t)}{N_0 - n(t)} = a dt \quad (5)$$

Po obustronnym scałkowaniu równania (4) otrzymuje się:

$$-\ln(N_0 - n(t)) = at + c \quad (6)$$

$$\ln(N_0 - n(t)) = -at \pm c \quad (6a)$$

gdzie c jest stałą całkowania.

Po obustronnym zdelogarytmowaniu równania (6a):

$$N_0 - n(t) = Ce^{-at} \quad (7)$$

Z równania (7) wynika, że:

$$n(t) = N_0 - Ce^{-at} \quad (8)$$

Z warunku: $n(t) = 0$ dla $t = 0$ (moment początkowy procesu ługowania) wynika, że

$$C = N_0$$

Zatem

$$n(t) = N_0 (1 - e^{-at}) \quad (9)$$

$$i \quad \frac{n(t)}{N_0} = k(t) = 1 - e^{-at}, \quad (10)$$

gdzie $k(t)$ wyraża ułamek masy (atomów) cynku wyługowanego z próbki po czasie t .

Po podstawieniu w równaniu (10) $a = \frac{1}{\tau}$, gdzie τ jest stałą czasową procesu ługowania, równanie (10) przyjmuje postać:

$$k(t) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (11)$$

Równanie (11) określa zależność ułamka masy (atomów) cynku wyługowanego z próbki od stałej czasowej ługowania τ

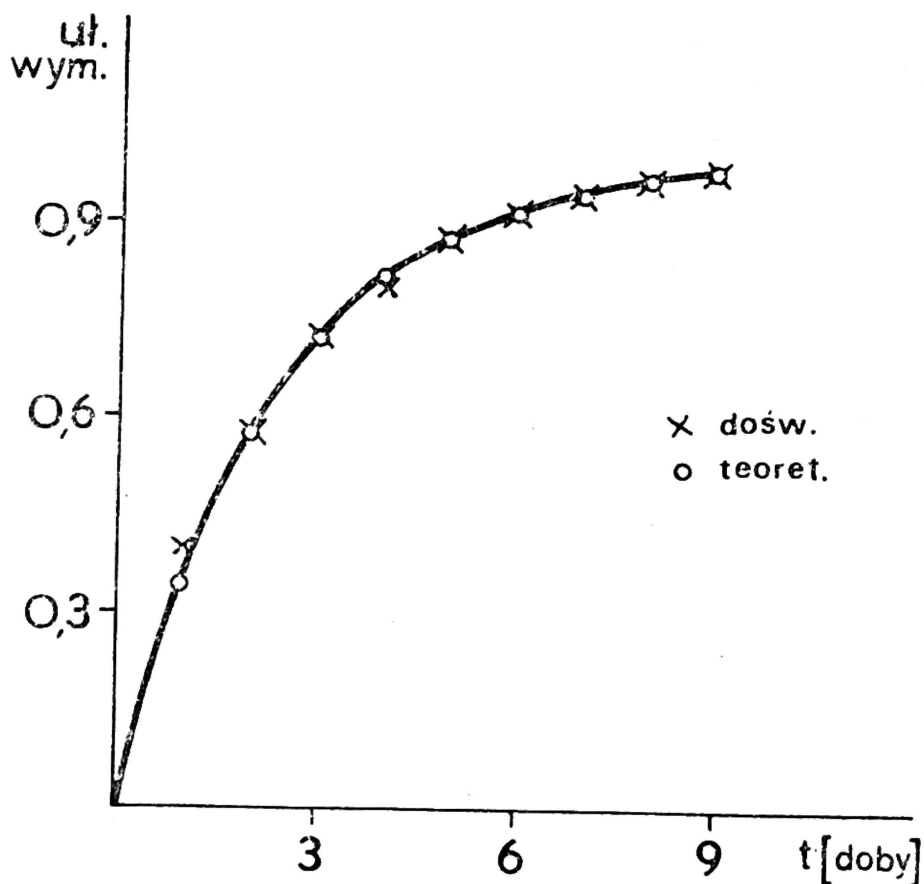
$$\tau = \frac{t}{\ln(1 - k(t))} \quad (12)$$

τ jest wielkością charakterystyczną tego procesu. Jest to zatem czas w jakim z próbki zostaje wyługowane $(1 - \frac{1}{e})$ masy (atomów) pierwiastka.

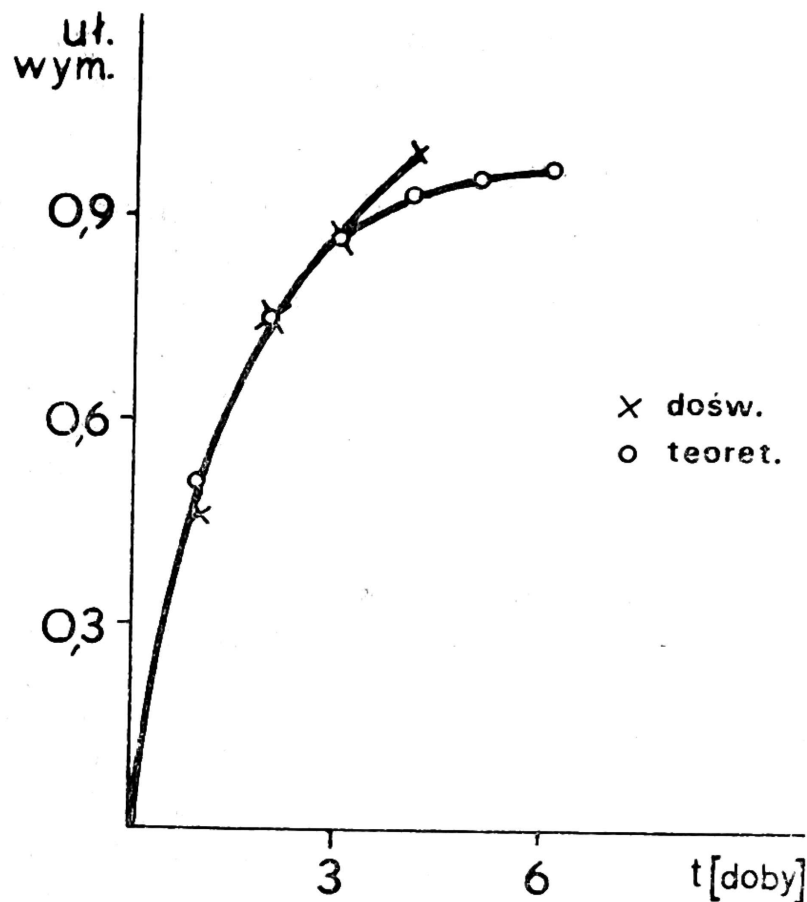
Charakteryzuje ona właściwości adsorbenta, tj. próbki glebowej.

Wartość liczbowa parametru τ jest wynikiem ogółu właściwości fizykochemicznych próbki glebowej i zależy od jej odczynu, pojemności sorpcyjnej, właściwości kompleksotwórczych, budowy strukturalnej komponentu organicznego i nieorganicznego itp.

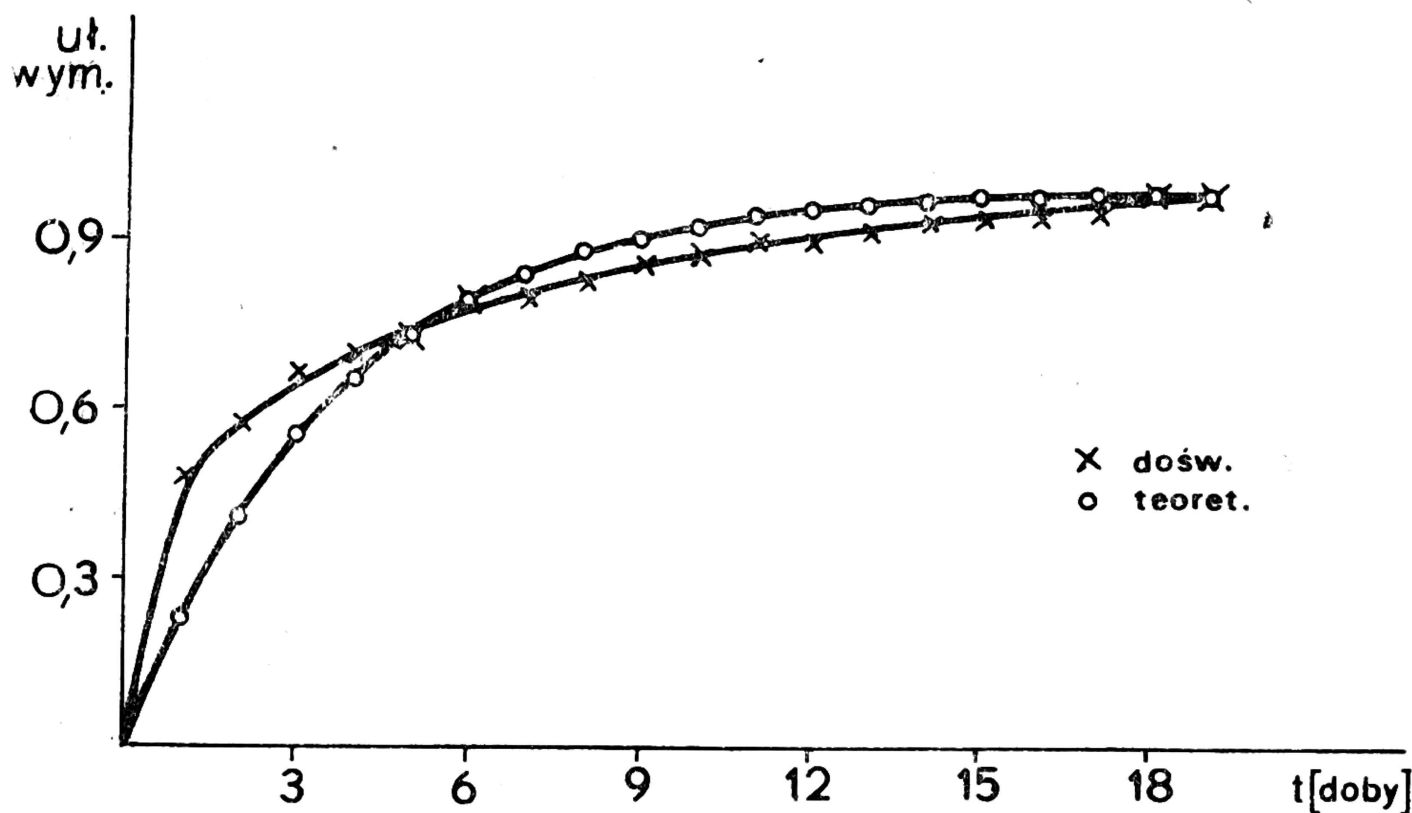
Wydaje się, że obszerniejsze opracowanie stosowalności stałej czasowej procesu ługowania τ mogłoby doprowadzić do ustalenia jej jako wartościowego współczynnika charakteryzującego właściwości kompleksu sorpcyjnego gleb.



Ryc. 1. Kinetyka procesu ługowania cynku z poziomu akumulacji biologicznej powierzchni doświadczalnej Brynica 225 $\tau=2,3$ doby



Ryc. 2. Kinetyka procesu ługowania cynku z poziomu akumulacji biologicznej powierzchni doświadczalnej Świerklaniec 97d $\tau = 1,4$ doby



Ryc. 3. Kinetyka procesu ługowania cynku z poziomu akumulacji biologicznej powierzchni doświadczalnej Świerklaniec 131 $\tau = 3,7$ doby

Na rycinach 1—3 przedstawiono przykładowo krzywe wybrane dla trzech powierzchni doświadczalnych o różnych wartościach stałej czasowej τ wyrażające kinetykę procesu ługowania cynku z próbek pobranych z poziomu akumulacji biologicznej.

Z porównania przebiegu krzywych doświadczalnych i teoretycznych wyznaczonych testem najmniejszych kwadratów w oparciu o równanie (12) można sądzić, że równanie dobrze opisuje kinetykę procesu ługowania tego pierwiastka.

Obserwowane nieznaczne odchylenia krzywych doświadczalnych, które leżą z reguły powyżej krzywych teoretycznych, mogą być wynikiem pewnych odstępstw od prostego modelu adsorpcji fizycznej wynikających z charakteru badanej próbki.

W przypadku długiego czasu ługowania (rzędu 19 cykli dobowych) otrzymane wartości doświadczalne dla początkowej fazy procesu są nieco wyższe od wartości teoretycznych, zaś w dalszej fazie wartości doświadczalne leżą nieco poniżej teoretycznych. Może być to spowodowane szczególnie silnymi właściwościami sorpcyjnymi substancji badanych próbek lub też zmianą charakteru procesu sorpcji, przewagą zjawisk chemisorpcyjnych itp. W tych warunkach postulowany tutaj ogólny przebieg procesu desorpcji może być zakłócony zjawiskami ubocznymi.

Opisaną wyżej metodą uzyskano wartości liczbowe dla wszystkich 52 powierzchni. Tytułem przykładu w tabeli przedstawiono wyniki obliczeń odnoszące się do wybranych powierzchni doświadczalnych.

Wielkości charakteryzujące kinetykę procesu ługowania cynku w poziomie akumulacji biologicznej w warunkach laboratoryjnych dla przykładowo wybranych powierzchni doświadczalnych

Lp.	Obręb — oddział	Zn wy- ługow. H ₂ O ppm	Czas wymy- wania (doby)	τ 1) (doby)	Stop. ługow. α 2)
1	Herby 158	4,3	4	1,6	0,56
2	Świerklaniec 96f	13,2	11	3,5	0,22
3	Ostrowy 57	6,9	4	0,9	0,08
4	Świerklaniec 99	15,3	11	3,5	0,11
5	Świerklaniec 931	125,0	3	0,3	0,70
6	Świerklaniec 125i	11,4	3	0,5	0,04
7	Panewnik 45A	16,4	10	4,0	0,04
8	Świerklaniec 97d	12,5	4	1,4	0,08
9	Świerklaniec 128	69,3	7	1,0	0,13
10	Świerklaniec 131 A	34,8	19	3,7	0,05
11	Brynica 225	78,0	9	2,3	0,07
12	Szopienice A	25,0	5	0,5	0,02
13	Żyglinek 134	59,9	10	2,5	0,04

1) — stała czasowa wymywania — czas w jakim zostaje wymyte $1 - \frac{1}{e}$ cynku

2) $\alpha = \frac{\text{il. Zn ług. H}_2\text{O}}{\text{il. Zn roztw. w 0,1 M HCl}}$

Przedstawiona kinetyka procesu ługowania cynku z poziomu akumulacji biologicznej, którą można brać pod uwagę także w przypadku innych metali ciężkich, powinna być uwzględniona przy ocenie intensywności migracji tych pierwiastków w głąb profilów glebowych.

DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

Powierzchnie leśne charakteryzujące się długim czasem ługowania z poziomu akumulacji biologicznej (ryc. 4) będą silnie i długotrwale kumulowały metale ciężkie w powierzchniowej warstwie gleby, a zmian w głębszych warstwach profilu glebowego należy spodziewać się znacznie później, niekiedy dopiero po kilku, kilkunastu, a nawet kilkudziesięciu latach.

Natomiast na powierzchniach o krótkim czasie ługowania (ryc. 5) sytuacja jest zupełnie odmienna: głębsze poziomy profilu glebowego będą stosunkowo wcześniej osiągnane przez skażenia przemysłowe.

Posługując się wspomnianą już wartością stałej czasowej procesu ługowania τ można ustalić dla poziomu akumulacji biologicznej swego rodzaju „czas przebicia” analogiczny do czasu przebicia filtrów, pochłaniaczy itp. „Czas przebicia” poziomu akumulacji biologicznej pozwoli stosunkowo ściśle prognozować długość okresu, po którym w głębszych poziomach profilu glebowego, a także w warstwach wodonośnych, mogą pojawić się w dużym stężeniu metale ciężkie.

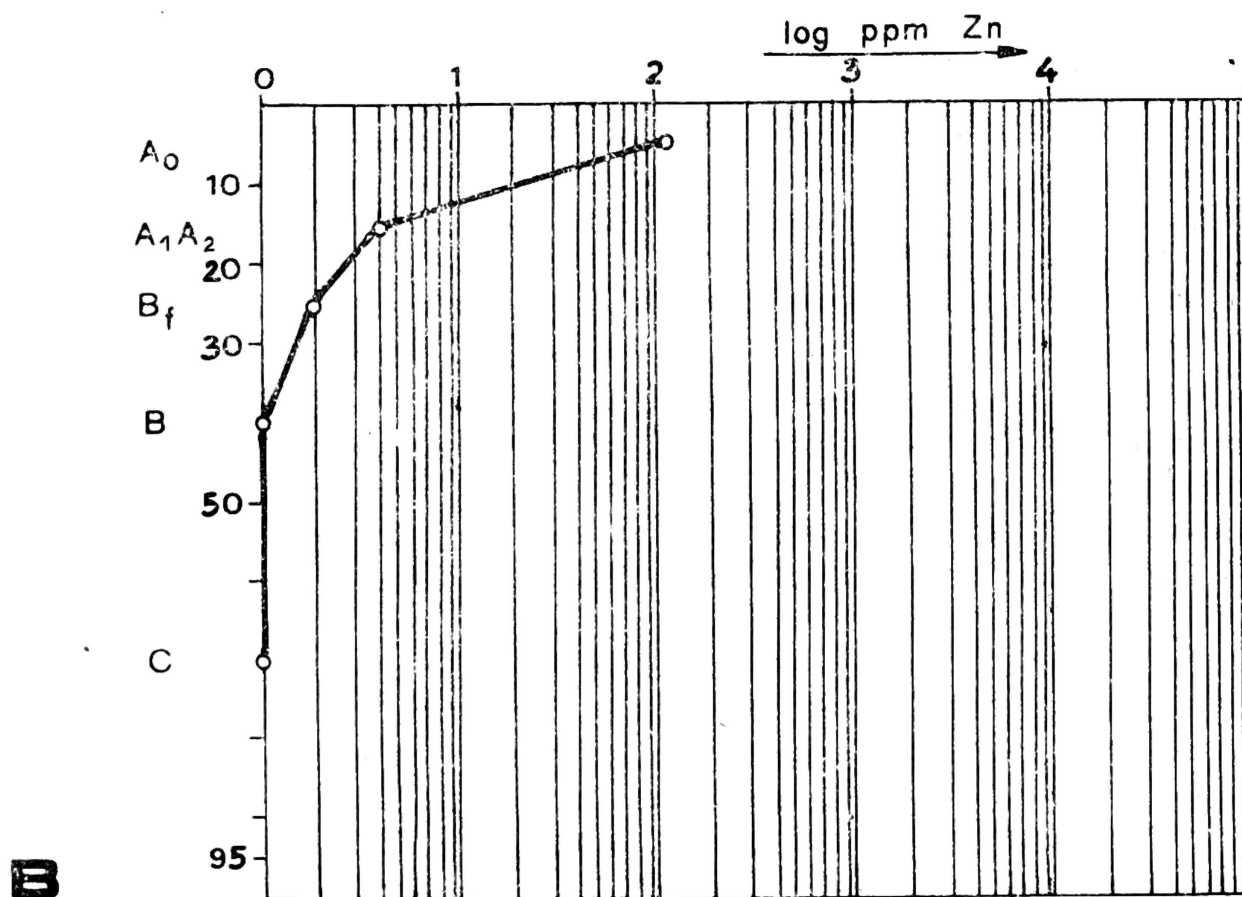
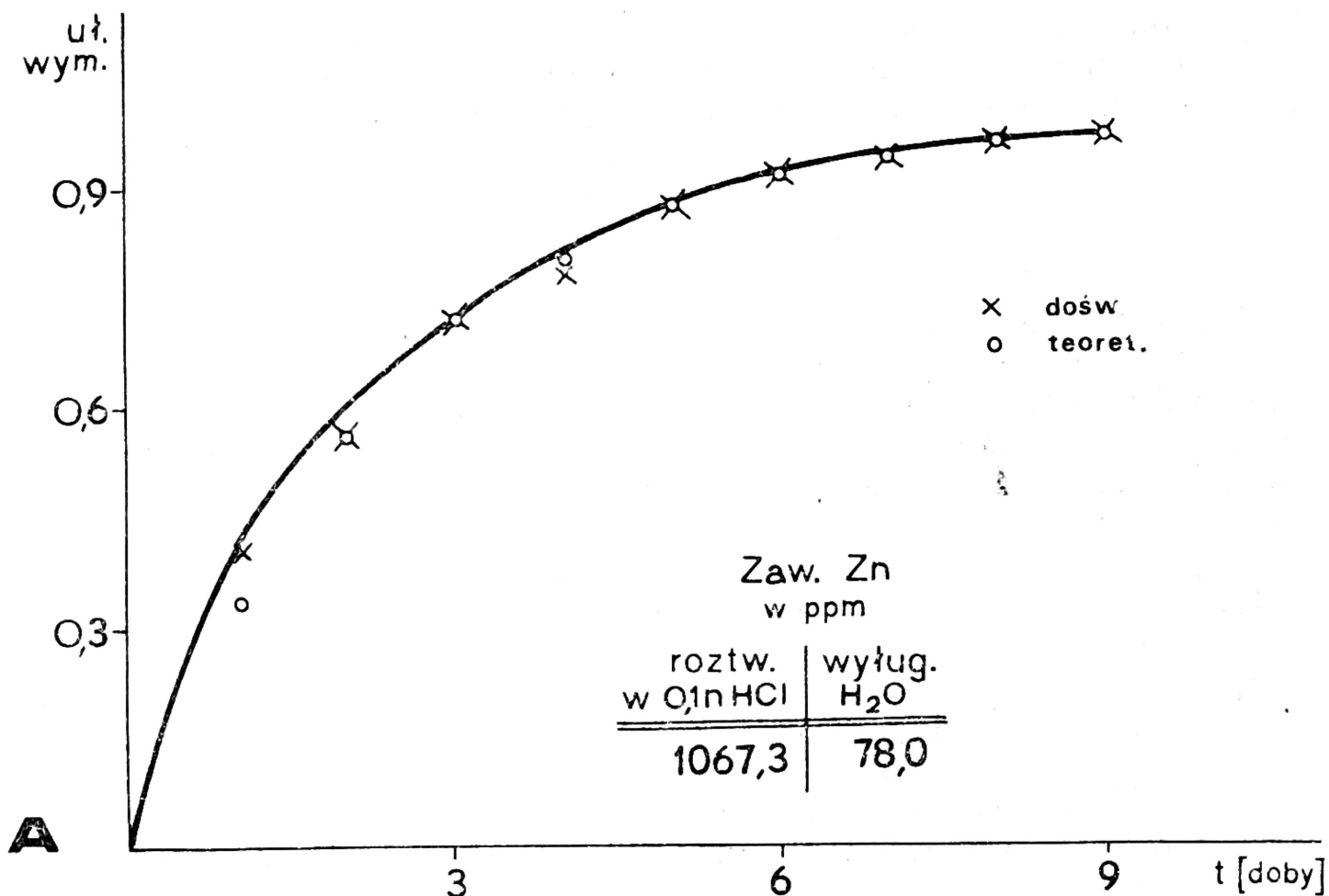
Ważną konsekwencją stwierdzonej tutaj zmienności w czasie dynamiki ługowania metali ciężkich z poziomu akumulacji biologicznej w środowisku wodnym jest uzyskanie realnych możliwości właściwej oceny skutków przemysłowego oddziaływania na środowisko. Stwierdzona jednorazowo, aktualnie niska zawartość metali w tym poziomie, na danej powierzchni niekoniecznie musi świadczyć o słabym oddziaływaniu emisji przemysłowej na badanym obszarze.

W przypadku powierzchni o krótkim czasie ługowania woda opadów atmosferycznych stosunkowo szybko może uruchamiać znaczne ilości metali ciężkich i innych substancji pochodzenia przemysłowego, a zatem może powodować ich migrację do głębiej położonych warstw gleby. Wskutek tego nie można stwierdzić wyższych koncentracji tych substancji w poziomie akumulacji biologicznej.

Z drugiej strony, również fałszywie można ocenić sytuację na obszarach o wysokiej zawartości badanych metali ciężkich w poziomie akumulacji biologicznej. Wysoki poziom koncentracji może być spowodowany długoletnią, niekoniecznie intensywną, kumulacją pierwiastka w tym poziomie, przy długim czasie ługowania metali ciężkich z poziomu akumulacji biologicznej.

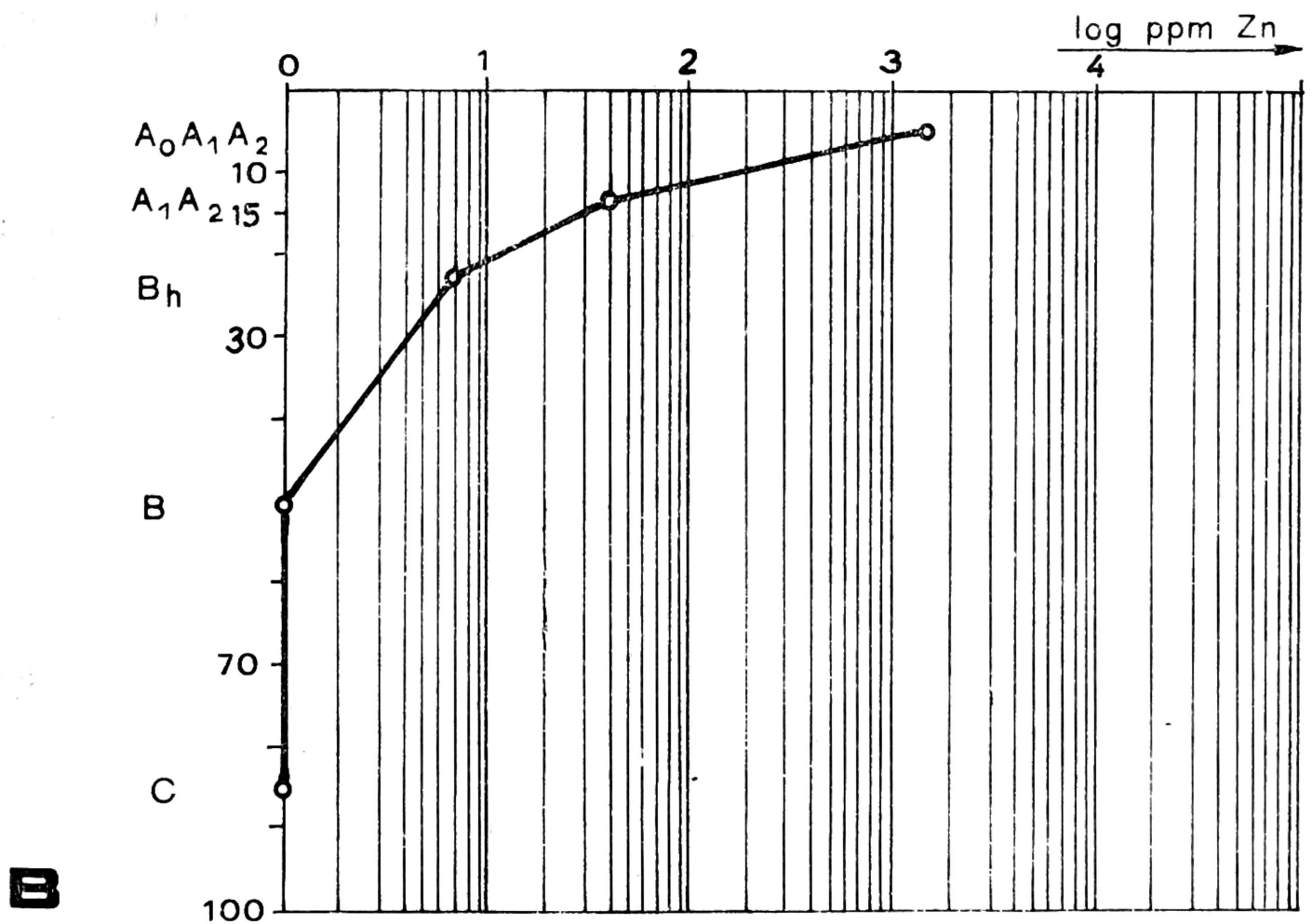
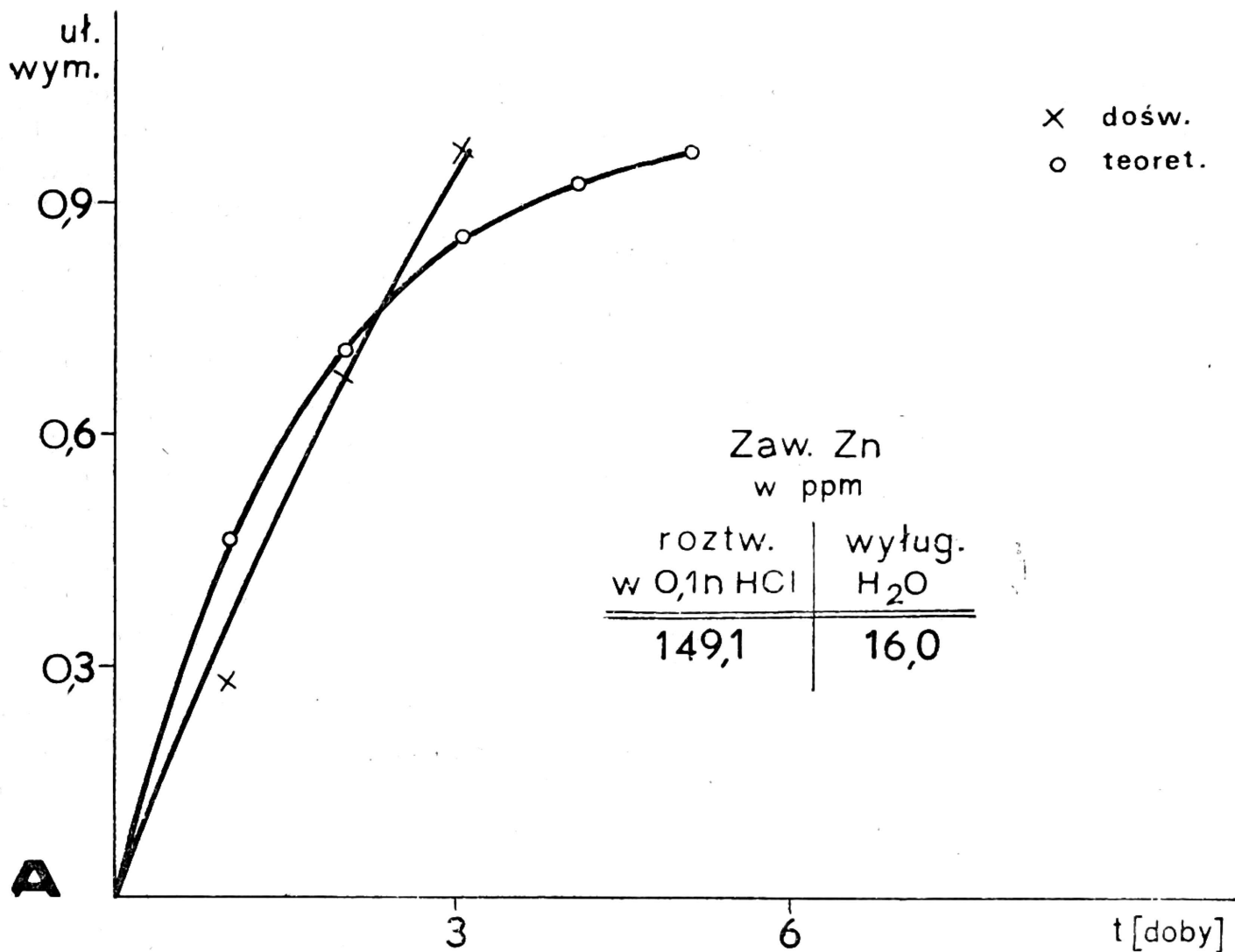
Tak więc pełna ocena intensywności przemysłowego oddziaływania na dane środowisko w czasie musi uwzględniać także dynamikę migracji substancji skażonych w głąb profilów glebowych.

Przedstawione tu zależności podkreślają niezbędność wnikliwej oceny stanu rzeczy, z uwzględnieniem opisowej dynamiki zjawisk towarzyszą-



Ryc. 4. Część A: Zależność ułamka wymycia cynku wodą z poziomu akumulacji biologicznej od czasu dla powierzchni doświadczalnej Brynica 225

Część B: Zmiany zawartości cynku w poziomach profilu glebowego



Ryc. 5. Część A: Zależność ułamka wymycia cynku wodą z poziomu akumulacji biologicznej od czasu dla powierzchni doświadczalnej Żyglinek 134 N
Część B: Zmiany zawartości cynku w poziomach profilu glebowego

cych procesom kumulacji metali ciężkich, która jest podstawowym warunkiem ogólnej oceny szkodliwości oddziaływania przemysłu na środowisko. Istnieją bowiem naturalne czynniki, takie jak np.: intensywne procesy sorpcyjne, kompleksowanie metali ciężkich, oddziaływanie biochemiczne i chemiczne, zbuforowanie odczynu gleby w kierunku zasadowym itp., które sprzyjają procesom samoregeneracji środowiska, bądź ten proces hamują.

Wydaje się, że znajomość zanalizowanej dynamiki procesu uruchamiania metali ciężkich z poziomu akumulacji biologicznej siedlisk leśnych, a stąd możliwość określenia wprost ich „czasów retencji” czy „czasów rezydencji” w tym poziomie i skorelowania ich z dynamiką procesów regeneracyjnych może ułatwić, podnieść skuteczność i przyspieszyć zabiegi rekultywacyjne.

Należy jednak zwrócić baczną uwagę, aby wyników tej pracy przy prognozowaniu możliwości egzystencji środowiska biologicznego nie traktować w sposób mechaniczny i statyczny.

Degradacja i degeneracja populacji mikroflory i mikrofauny wywołane skażeniem mogą bowiem drastycznie zmienić właściwości fizykochemiczne poziomu akumulacji biologicznej, a zwłaszcza organicznego komponentu kompleksu sorpcyjnego gleby.

Z Katedry Geochemii, Mineralogii
i Petrografii Uniwersytetu Śląskiego
w Katowicach

LITERATURA

1. Buchauer M. J.: Contamination of soil and vegetation near a zinc smelter by zinc, cadmium, copper and lead. *Env. Science and Techn.* 1973 nr 2.
2. Fleszar M.: Zanieczyszczenia i ochrona środowiska naturalnego w świecie. Warszawa: PISM 1972.
3. Greszta J., Morawski S.: Rekultywacja nieużytków przemysłowych. *Glebozn.* 1969 T. 20 nr 1.
4. Greszta J., Morawski S.: Rekultywacja nieużytków przemysłowych. Warszawa: PWRiL 1972.
5. Grodzińska K.: I Ogólnopolskie Sympozjum Ekol. aspekty chem. Kom. Ekol. PAN. Łódź 1977.
6. Marczak M., Biedroń J.: Badania nad zawartością cynku w poziomie akumulacji biologicznej gleb leśnych. *Sylwan* 1976 R. 120 nr 1.
7. Marczak M., Biedroń J.: Rozkład zawartości cynku w profilach gleb leśnych narażonych na przemysłowe oddziaływanie. *Sylwan* 1978 R. 122 nr 4.
8. Marczak M., Biedroń J.: Ołów, kadm i miedź w glebach leśnych pozostających pod wpływem emisji przemysłowych. *Sylwan* 1978 R. 122 nr 2.
9. Marczak M., Biedroń J.: Badania nad zawartością pierwiastków przenikających do gleby w emisji przemysłowej. Sprawozdanie z pracy nauk.-bad. Warszawa: IBL 1975.
10. Ościk J.: Adsorpcja. Warszawa: PWN 1973.

11. Skawina T., Węchalewski T.: Pierwiastki śladowe Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. Biul. Zakł. Bad. Nauk. GOP-PAN Zabrze 1965 nr 5.
12. Witekowa S.: Kinetyka chemiczna. Warszawa: PWN 1962.

Praca wpłynęła do Komitetu Redakcyjnego 20 sierpnia 1984 r.

Краткое содержание

В работе представлены результаты исследований кинетики выщелачивания цинка из горизонта биологической аккумуляции лесных почв подверженных интенсивной промышленной эмиссии.

Разработано математическое описание кинетики процесса выщелачивания и введено выражение на так наз. констанс времени процесса выщелачивания τ , который количественно характеризует свойства почвенного комплекса. Установлено, что процесс выщелачивания происходит согласно кинетическому уравнению соответствующему реакции I порядка.

Констатировано, что знание динамики приведения в движение тяжелых металлов из горизонта биологической аккумуляции лесных условий местопроизрастания и корреляции её с динамикой регенерационных процессов может облегчить и ускорить мероприятия по рекультивации.

Summary

Results of studies on the kinetics of zinc leaching from biological accumulation horizon of forest soils intensively affected by industrial air pollution are presented in the paper.

A mathematical description of the kinetics of leaching has been elaborated and an expression of so-called time constant of the leaching process τ , which characterizes the features of the soil complex, has been introduced. It was stated that the leaching process occurred according to a kinetic equation typical for I order reaction.

The authors state that the knowledge of the dynamics of leaching the heavy metals from the biological accumulation horizon of forest sites and its correlation with the dynamics of regeneration processes can facilitate and accelerate the recultivation measures.