

SORPCJA KONKURENCYJNA KATIONÓW MIEDZI(II) Z KATIONAMI METALI CIĘŻKICH W GLEBACH MINERALNYCH

Ryszard Gąszczyk, Paweł Muszyński

Katedra Chemii, Akademia Rolnicza w Lublinie

Wstęp

Przebieg procesów sorpcyjno-desorpcyjnych kationów metali w glebach zależy od wielu czynników, m.in. od: składu granulometrycznego gleb, odczynu, siły jonowej roztworu, zawartości kationów wymiennych. Wśród kationów metali ciężkich, wprowadzanych do gleb w następstwie nawożenia i opadu pyłów przemysłowych, kationy Pb^{2+} , Cu^{2+} i Cr^{3+} wykazują tendencję do silnego łączenia się ze składnikami glebowymi w przeciwieństwie do kationów Ni^{2+} , Co^{2+} , a zwłaszcza Cd^{2+} , które są bardzo ruchliwe i łatwo migrują w głąb profilu glebowego [TYLER, McBRIDE 1982; KARATHANANIS 1999].

Bezpośrednie zagrożenie roślin i wód gruntowych, wynikające z obecności w glebach toksycznych metali, zależy od zdolności przechodzenia tych metali do roztworu glebowego. W ostatnich latach dużo uwagi poświęcono wpływowi zakwaszenia gleb i dodatku różnych nawozów na stężenie kationów metali ciężkich w roztworze glebowym [PRUSINKIEWICZ i in. 1992; GĘBSKI 1997]. Tymczasem wzajemne interakcje między kationami metali ciężkich także mogą decydować o ich przemieszczaniu się do wód podziemnych lub o akumulacji w wierzchniej warstwie gleby.

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu kationów Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} i Pb^{2+} na wielkość sorpcji kationów Cu^{2+} w kwaśnych glebach mineralnych.

Materiał i metodyka

Doświadczenia wykonano na próbkach gleby płowej wytworzonej z piasku słabo gliniastego (Podzoluvisols) i płowej wytworzonej z lessu (Orthic Luvisols). Gleba piaszczysta charakteryzowała się niskimi zawartościami węgla organicznego (0,3%), frakcji spławialnych (6%) oraz małą wielkością powierzchni właściwej ($13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Gleba lessowa zawierała 1,2% węgla organicznego i 36% frakcji spławialnych, a powierzchnia właściwa wynosiła $24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Pozostałe właściwości gleby piaszczystej: pH w 1 mol $\text{KCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ – 4,7, pH w H_2O – 5,5; zawartość części pyłowych (0,1–0,02 mm) – 14%; zawartość przyswajalnego fosforu, potasu i magnezu

– 5,6 mg P·kg⁻¹ gleby, 8,9 mg K·kg⁻¹ gleby i 1,0 mg Mg·kg⁻¹ gleby. W przypadku gleby lessowej: pH w 1 mol KCl·dm⁻³ – 4,3, pH w H₂O – 4,8; zawartość części pyłowych (0,1–0,02 mm) – 63%; zawartość przyswajalnego fosforu, potasu i magnezu – 17,5 mg P·kg⁻¹ gleby, 18,8 mg K·kg⁻¹ gleby, 4,1 mg Mg·kg⁻¹ gleby.

Badania procesów sorpcyjno-desorpcyjnych kationów metali ciężkich prowadzono w warunkach dynamicznych w kolumnach ze szkła organicznego (ϕ – 44 mm, długość – 75 mm), w których umieszczano 100 g powietrznie suchego i luźno usypanego materiału glebowego, zwilżanego wodą redestylowaną metodą podsiąku kapilarnego. Następnie na wierzchołek kolumny wkraplano, ze stałą prędkością 2 cm³·min⁻¹, 180 cm³ dwuskładnikowego roztworu chlorków Cu(II) i odpowiednio: Zn, Cd(II), Ni(II), Co(II), Cr(III) oraz Pb(II) w postaci azotanu(V), zawierającego 2,998 mmol jonów Me²⁺ lub 1,999 mmol jonów Cr³⁺. Wyciek z kolumny zbierano w 10 cm³ porcje przy pomocy kolektora frakcji i oznaczano zawartość metali ciężkich metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA).

Wyniki i dyskusja

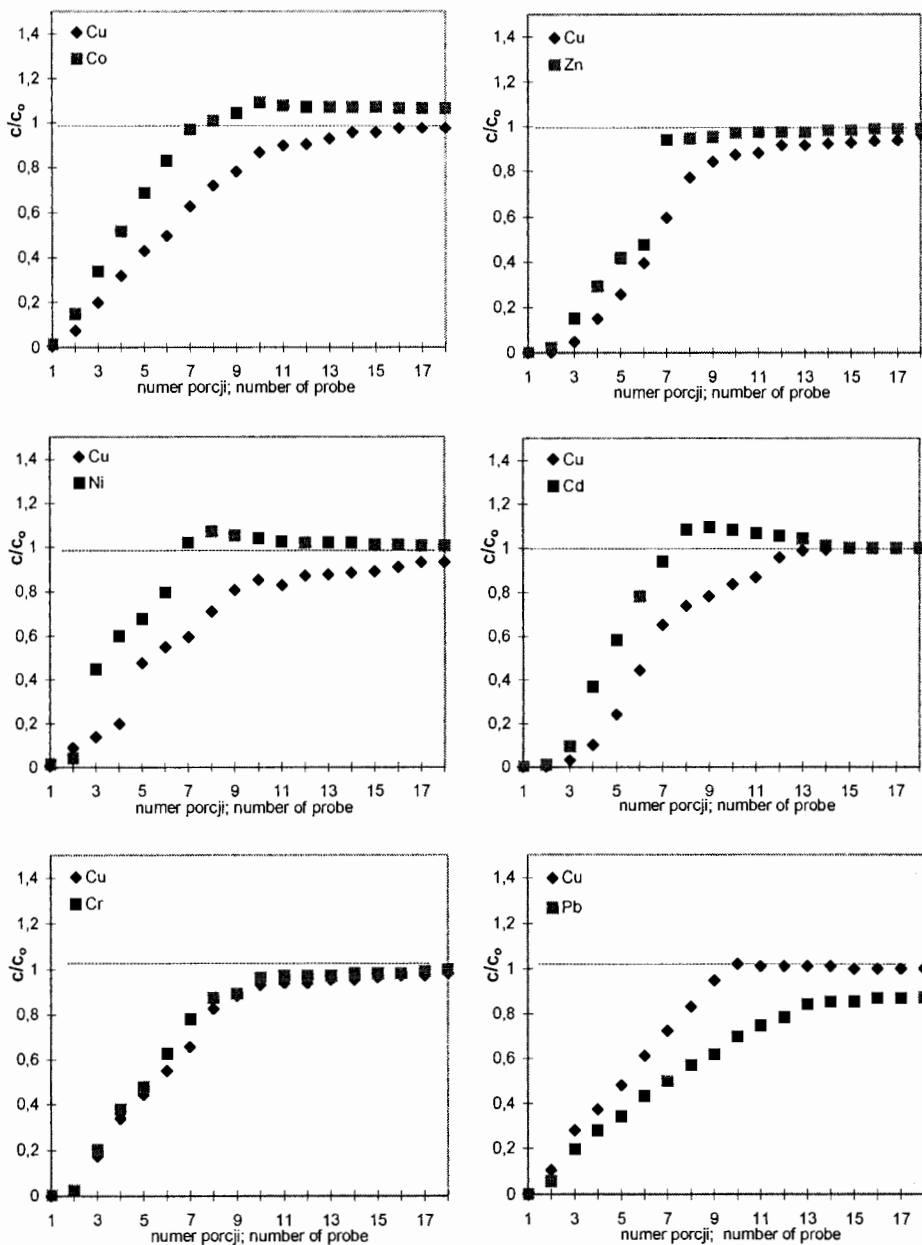
Wyniki uzyskane z doświadczeń przedstawiono w tab. 1 oraz na rys. 1 i 2. Jak wynika z danych zamieszczonych w tab. 1, jony Co²⁺ były wiązane przez próbki obu gleb mineralnych w najmniejszej ilości mieszczącej się w granicach 0,447–1,063 mmol. Sorpcja jonów Pb²⁺ z roztworów dwuskładnikowych była ilościowo największa i stanowiła: w glebie piaszczystej 42%, w glebie lessowej 72% ilości ołowiu wprowadzanej na kolumnę glebową. Wysoka sorpcja jonów Pb²⁺ wiąże się z dużym powinowactwem kationów Pb²⁺ do organicznych i mineralnych składników gleby, co potwierdzają badania innych autorów [LI, SHUMAN 1997].

Tabela 1; Table 1

Ilości zasorbowanych i zdesorbowanych kationów metali ciężkich w procesie sorpcji konkurencyjnej (mmol)

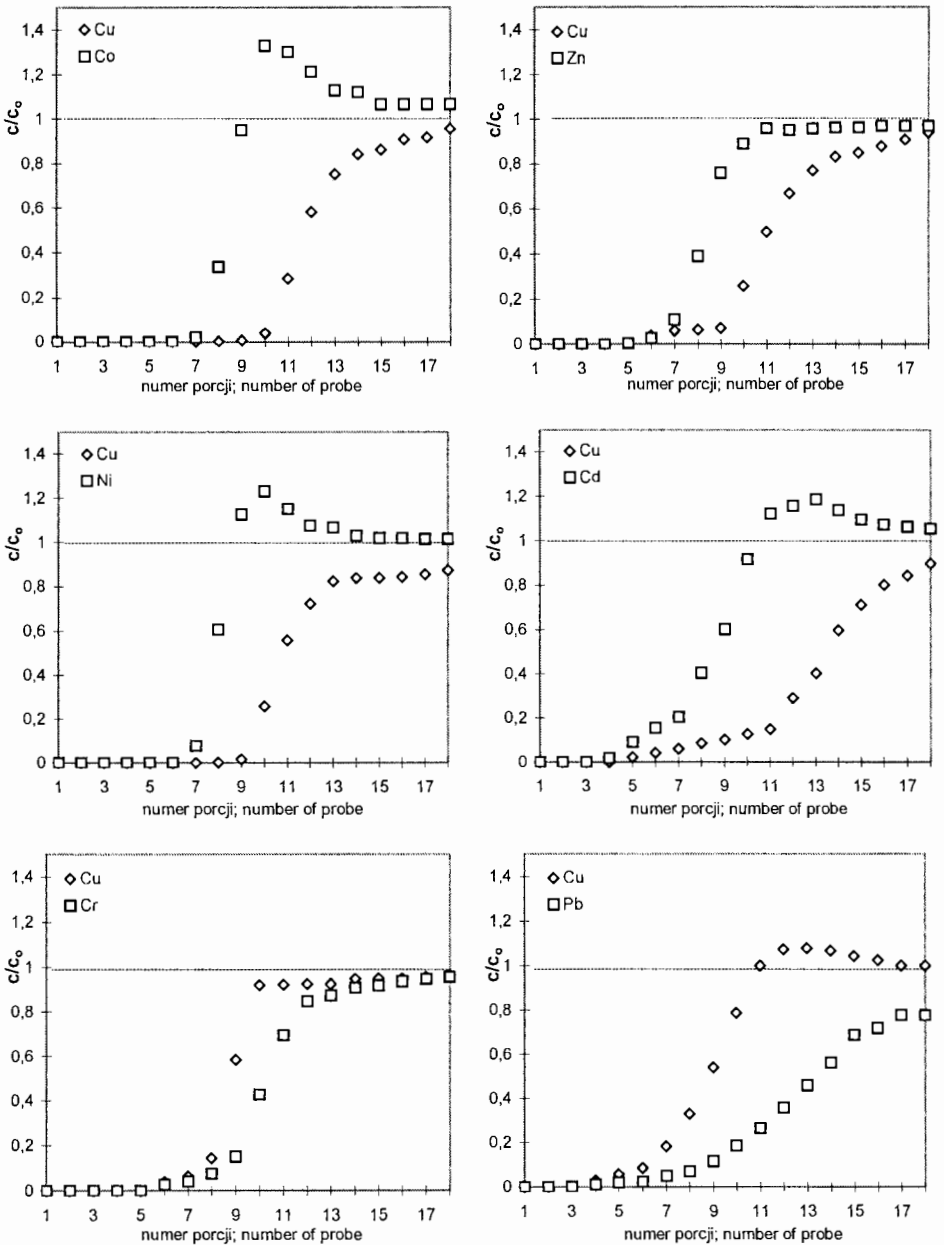
The amounts of sorbed and desorbed heavy metal cations in competitive sorption process (mmol)

Kationy Cations	Gleba piaszczysta; Sandy soil		Gleba lessowa; Loess soil	
	ilość zasorbowana sorbed amount	ilość zdesorbowana desorbed amount	ilość zasorbowana sorbed amount	ilość zdesorbowana desorbed amount
Cu ²⁺	0,926	0,000	1,457	0,000
Cr ³⁺	0,543	0,005	1,133	0,000
Cu ²⁺	1,116	0,000	1,869	0,000
Zn ²⁺	0,834	0,000	1,361	0,000
Cu ²⁺	0,69	0,012	1,240	0,047
Pb ²⁺	1,72	0,000	2,156	0,000
Cu ²⁺	1,081	0,000	1,894	0,000
Ni ²⁺	0,529	0,051	1,104	0,120
Cu ²⁺	1,009	0,000	2,075	0,000
Cd ²⁺	0,674	0,072	1,082	0,138
Cu ²⁺	0,992	0,000	1,979	0,000
Co ²⁺	0,477	0,113	1,063	0,224



Rys. 1. Przebieg sorpcji konkurencyjnej kationów metali ciężkich z kationami miedzi(II) w glebie piaszczystej (c – stężenie Me^{n+} w danej porcji wycieku, c_0 – stężenie Me^{n+} w roztworze wprowadzającym na kolumnę)

Fig. 1. The course of competitive sorption of heavy metal cations with copper(II) cations in sandy soil (c – concentration of Me^{n+} in given effluent portion, c_0 – concentration of Me^{n+} in solution introduced to column)



Rys. 2. Przebieg sorpcji konkurencyjnej kationów metali ciężkich z kationami miedzi(II) w glebie lessowej (c – stężenie Me^{n+} w danej porcji wycieku, c_0 – stężenie Me^{n+} w roztworze wprowadzonym na kolumnę)

Fig. 2. The course of competitive sorption of heavy metal cations with copper(II) cations in loess soil (c – concentration of Me^{n+} in given effluent portion, c_0 – concentration of Me^{n+} in solution introduced to column)

W przypadku kationów Cr^{3+} , Ni^{2+} oraz Co^{2+} ich sorpcja w glebie lessowej wzrosła przeszło 2 razy w stosunku do gleby piaszczystej, natomiast dla kationów Zn^{2+} , Cd^{2+} oraz Pb^{2+} wzrost ten wyniósł 1,6–1,7 raza. W badanych próbkach gleb mineralnych sorpcja kationów metali ciężkich malała wg następującego szeregu:

gleba piaszczysta: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$,
gleba lessowa: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.

Przeprowadzone doświadczenia dowodzą, iż sorpcja kationów metali ciężkich zależała nie tylko od właściwości fizykochemicznych gleb, ale również od rodzaju kationów obecnych w roztworze wprowadzanym do kolumny glebowej. Rezultatem wzajemnych oddziaływań pomiędzy współsorbuującymi się kationami było ograniczenie w różnym stopniu sorpcji obu kationów oraz desorpcja części kationów jednego z metali, najslabiej związanych z kompleksem sorpcyjnym gleby. Zjawiska tego nie obserwowano podczas sorpcji z roztworu, którego składnikami były oprócz kationów Cu^{2+} , kationy Zn^{2+} lub Cr^{3+} . W obu glebach konkurencja jonów Cu^{2+} o miejsca sorpcyjne powodowała desorpcję uprzednio zasorbowanych kationów Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} . Należy przypuszczać, iż desorpcja miała miejsce na niespecyficznych centrach aktywnych, gdyż kationy Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} są wiązane głównie słabymi siłami sorpcji niespecyficznej [ATANASSOVA 1999]. Inny przebieg sorpcji z dwuskładnikowego roztworu zawierającego kationy miedzi(II) i ołowiu(II) wskazuje na silną konkurencję kationów Pb^{2+} , która była przyczyną desorpcji jonów Cu^{2+} . Desorpcja kationów metali ciężkich zachodziła z większą intensywnością w glebie lessowej, o czym świadczą ilości zdesorbowanych jonów metali.

Jednoczesna sorpcja jonów miedzi(II) z kationami metali ciężkich wywierała wpływ na ilość zasorbowanych kationów Cu^{2+} . W obecności kationów Pb^{2+} gleba piaszczysta zasorbowała 25,6%, a lessowa – 41,4% Cu^{2+} . Wpływ kationów metali na wielkość sorpcji jonów miedzi(II) malał w kolejności:

gleba piaszczysta: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$,
gleba lessowa: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

Wnioski

1. Kationy Pb^{2+} w największym stopniu ograniczały wielkość sorpcji kationów Cu^{2+} . Wpływ kationów Ni^{2+} i Co^{2+} na sorpcję Cu^{2+} był najmniejszy.
2. Sorpcji kationów z roztworów typu $\text{Cu}^{2+}\text{-Me}^{n+}$ towarzyszyła desorpcja niektórych kationów metali ciężkich. Kationy Cu^{2+} desorbowały kationy Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , a kationy Pb^{2+} – Cu^{2+} .
3. Zjawisko desorpcji kationów Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} i Cu^{2+} występowało wówczas, gdy nastąpiło całkowite wysycenie miejsc sorpcyjnych przez kationy jednego z współsorbuujących się metali ciężkich.
4. Podczas sorpcji z dwuskładnikowego roztworu zawierającego, oprócz stałego składnika – jonów Cu^{2+} , także jony Zn^{2+} lub Cr^{3+} , nie stwierdzono desorpcji kationów Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cr^{3+} .

5. Fakt desorpcji kationów metali ciężkich był konsekwencją ich różnych właściwości, zaś o ilości zdesorbowanych jonów metali decydował rodzaj gleby.

Literatura

ATANASSOVA I. 1999. *Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays*. Water, Air and Soil Pollution 113: 115–125.

GEBSKI M. 1997. *Skuteczność wapnowania, gipsowania lub zastosowania CaCl_2 w detoksykacji metali ciężkich w glebie lekkiej*. Mat. II Międzynarodowej Konferencji, Instytut Ochrony Środowiska „Obieg pierwiastków w przyrodzie. Bioakumulacja – toksyczność – przeciwdziałanie – integracja europejska”. Warszawa, 27–29 X 1997: 159–166.

KARATHANASIS A.D. 1999. *Subsurface Migration of Copper and Zinc Mediated by Soil Colloids*. Soil Sci. Soc. Am. J. 63: 830–838.

LI Z., SHUMAN L.M. 1997. *Mobility of Zn, Cd, and Pb in soils as affected by poultry litter extract*. Cz. I. Leaching in soil columns. Environmental Pollution 95(2): 219–221.

PRUSINKIEWICZ Z., POKOJSKA U., FRANK U., KWIATKOWSKA A. 1992. *The effect of simulated acid rain on the composition of soil solutions*. Ekol. Pol. 40(3): 401–405.

TYLER L.D., McBRIDE M.B. 1982. *Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel and zinc in organic and mineral soil columns*. Soil Sci. 137: 198–205.

Słowa kluczowe: kationy metali ciężkich, gleby, sorpcja konkurencyjna

Streszczenie

Sorpcję konkurencyjną kationów Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} i Pb^{2+} badano w dwóch glebach mineralnych metodą dynamiczną w kolumnach glebowych. Wyniki uzyskano dla binarnych układów typu $\text{Cu}^{2+}\text{-Me}^{n+}$ zawierających 2,998 mmol Me^{2+} oraz 1,999 mmol Cr^{3+} w postaci soli MeCl_x i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. W porównaniu do gleby piaszczystej, gleba lessowa zasorbowała większe ilości dodawanych kationów Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} i Pb^{2+} . Kolejność powinowactwa metali do gleby lessowej: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, do gleby piaszczystej: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. Obecność w roztworze wprowadzanym na kolumnę dwóch różnych kationów metali ciężkich wpływała na wiązanie tych jonów metali w obu glebach. Kationy Pb^{2+} desorbowały kationy Cu^{2+} , a kationy Cu^{2+} – jony Cd^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} . Desorpcja kationów metali ciężkich następowała wówczas, gdy miejsca sorpcyjne w glebach zostały wysyczone kationami jednego z metali ciężkich. Ilości zdesorbowanych kationów metali ciężkich były większe w glebie lessowej.

COMPETITIVE SORPTION OF COPPER(II) CATIONS AND HEAVY METAL CATIONS IN MINERAL SOILS

Ryszard Gąszczyk, Paweł Muszyński

Department of Chemistry, Agricultural University, Lublin

Key words: heavy metal cations, soils, competitive sorption

Summary

Competitive sorption of Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} and Pb^{2+} was studied in two mineral soils by dynamic method in soil columns. Results were obtained for a binary systems (Cu^{2+} - Me^{n+}) containing 2,998 mmol Me^{2+} and 1,999 mmol Cr^{3+} in form of MeCl_x , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ salts. As compared to sandy soil, the loess soil sorbed higher amounts of applied Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} and Pb^{2+} . The sequence of metal affinity for loess soil was: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ and for sandy soil: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. The presence of two different heavy metal cations in solution introduce into column, influenced the fixation these ions in both soils. Pb^{2+} cations caused the desorption of Cu^{2+} whereas Cu^{2+} desorbed Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} cations in both soils. Desorption of heavy metal cations followed when the sorption sites in soils were saturated with cations of one heavy metal. The amounts of desorbed heavy metal cations were greater in loess soil.

Dr hab. Ryszard **Gąszczyk**, prof. AR
Katedra Chemii
Akademia Rolnicza
ul. Akademicka 15
20-033 LUBLIN