

## DESORPCJA JONÓW MIEDZI W ZRÓŻNICOWANYCH WARUNKACH GLEBOWYCH

*Izabella Jackowska*

Katedra Chemii, Akademia Rolnicza w Lublinie

### Wstęp

Większość reakcji chemicznych w glebie zachodzi w roztworze glebowym. Stanowi on dla roślin źródło składników pokarmowych. Zawartość miedzi w roztworze glebowym informuje o jej występowaniu w formach ruchliwych [LAWRANCE, DAVID 1996; SMAL 2000]. W glebach mała część miedzi występuje w formach ruchliwych, tzn. w formach łatwo rozpuszczalnych i wymiennych [JAKUBUS, CZEKAŁA 1995; KARCZEWSKA 1996]. Pomimo stosunkowo małej migracji, miedź przedostaje się do wód podziemnych [MACIASZEK 1991]. Nadmiar miedzi w wodzie jest silnie toksyczny dla biologicznej aktywności [BAKER 1990; KABATA-PENDIAS 1996]. Ze względu na stosunkowo wysoki współczynnik bioakumulacji miedzi oraz duży stopień antropogenicznego jej uruchamiania, stanowi ona ryzyko lokalnego skażenia środowiska biologicznego [SZERSZEŃ i in. 1991; DĄBKOWSKA-NASKRĘT, KĘDZIA 1996; JACKOWSKA 1997].

Celem podjętych badań było określenie desorpcji jonów miedzi w glebie lessowej, piaszczystej i gliniastej przy zmianie odczynu w różnym czasie.

### Material i metodyka

Badania przeprowadzone w skali laboratoryjnej obejmowały oznaczenie całkowitej zawartości miedzi w materiale glebowym oraz oznaczenie ilości uruchomionych jonów miedzi w materiale glebowym za pomocą wody redestylowanej, 0,1, 0,5 i 1 mol HCl·dm<sup>-3</sup>. Badania przeprowadzono po 1, 30 i 60 dniach na glebie lessowej, piaszczystej i gliniastej. Powietrznie suchą glebę przesiano przez sito zbierając frakcje poniżej 1 mm. Całkowitą zawartość miedzi oznaczono po rozтворzeniu próbek glebowych mieszaniną stężonych kwasów H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> i HClO<sub>4</sub>. 100 gramowe próbki gleby traktowano 0,1 dm<sup>-3</sup> wody redestylowanej i taką samą ilością wodnych roztworów HCl w temperaturze 20°C. Po upływie czasu inkubacji przeprowadzono pomiary odczynu (pH) i potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (Eh). W przesączach oznaczono zawartość jonów miedzi techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA). Badania wykonano w 2 seriach, na każdej próbce przeprowadzono 3 pomiary.

## Charakterystyka gleb użytych do badań

Gleba piaszczysta odznaczała się niską zawartością frakcji spławialnej (6%) oraz niską zawartością węgla organicznego (0,05%), a także małą powierzchnią właściwą ( $13 \text{ m}^2\text{-g}^{-1}$ ). Gleba lessowa zawierała znacznie więcej frakcji spławialnej (36%) i węgla organicznego (2,1%). Jej powierzchnia właściwa wynosiła  $24 \text{ m}^2\text{-g}^{-1}$ . W glebie gliniastej frakcja spławialna stanowiła 52%, węgiel organiczny 1,7%, a powierzchnia właściwa wynosiła  $59 \text{ m}^2\text{-g}^{-1}$ . Zawartość kwarcu wynosiła od 90% (gleba piaszczysta) poprzez 72% (gleba lessowa) do 48% (gleba gliniasta). Skład frakcji minerałów ilastych był mniej zróżnicowany, do czego przyczyniła się jedność procesu glebotwórczego, jakiemu były poddane te gleby.

## Wyniki i dyskusja

Całkowita zawartość miedzi w glebach wynosiła:

gleba lessowa –  $6,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m.,  
 gleba piaszczysta –  $3,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m.,  
 gleba gliniasta –  $19,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m.

W badanych glebach woda redestylowana nie uruchomiła jonów miedzi tylko w glebie gliniastej (tab. 1).

Tabela 1; Table 1

Ilość miedzi uruchomionej w glebach ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m. gleby)  
 Amount of copper mobilized in soils ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  DM soil)

Roztwór Solution	Czas; Time (dni; days)	Gleba lessowa Loess soil	Gleba piaszczysta Sandy soil	Gleba gliniasta Loamy soil
$\text{H}_2\text{O}$	1	0,020	0,041	0
	30	0,062	0,062	0
	60	0,030	0,048	0
0,1 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$	1	0,251	0,229	0,082
	30	0,325	0,251	0,103
	60	0,518	0,090	0,068
0,5 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$	1	0,996	0,705	2,379
	30	1,701	1,296	2,774
	60	1,789	1,289	1,091
1 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$	1	1,088	0,229	2,747
	30	2,641	0,251	8,661
	60	3,245	1,789	12,03

Dłuższe traktowanie gleby lessowej i piaszczystej wodą (30 dni) prowadziło do uruchomienia większych ilości jonów miedzi. Jednak po 60 dniach ilości te były niższe. Podobnie przebiegało uruchamianie jonów miedzi w glebie lessowej podczas traktowania jej 0,1 mol  $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Natomiast w glebie gliniastej i piasz-

czystej po 60 dniach ilości uruchomionych jonów miedzi były mniejsze niż po 30 dniach. Traktowanie gleby lessowej  $0,5 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$  prowadziło do uruchomienia wraz ze wzrostem czasu większych ilości jonów miedzi. W glebie gliniastej i piaszczystej, podobnie jak podczas traktowania  $0,1 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $0,5 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$  uruchomił po 60 dniach mniej jonów miedzi.

Użycie  $1 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$  ze wzrostem czasu prowadziło do uruchamiania coraz większych ilości jonów miedzi we wszystkich glebach. Ze wzrostem stężenia roztworów HCl ( $0,1$ ,  $0,5$ ,  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) w tym samym czasie zwiększała się ilość uruchomionych jonów miedzi w glebie lessowej i gliniastej. W glebie piaszczystej po 1 i 30 dniach traktowania jej  $1 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$  uruchomiło się mniej jonów miedzi niż po traktowaniu  $0,5 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$  w tym samym czasie.

Z całkowitej zawartości miedzi w glebach uruchomiona zostaje tylko jej część (tab. 2).

Tabela 2; Table 2

Procent uruchomionej miedzi w glebach  
Percentage of copper mobilized in soils

Roztwór Solution	Czas; Time (dni; days)	Gleba lessowa Loess soil	Gleba piaszczysta Sandy soil	Gleba gliniasta Loamy soil
$\text{H}_2\text{O}$	1	0,33	1,37	0
	30	1,03	2,07	0
	60	0,50	1,60	0
$0,1 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$	1	4,18	7,63	0,43
	30	5,42	8,36	0,54
	60	8,63	3,00	0,36
$0,5 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$	1	16,60	23,50	12,52
	30	28,35	43,20	14,60
	60	29,82	42,96	5,74
$1 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$	1	18,13	7,63	14,45
	30	44,01	8,36	45,58
	60	54,08	59,63	63,31

Woda redestylowana maksymalnie uruchomiła w glebie piaszczystej 2,3% jonów miedzi, a w glebie lessowej 1%.  $0,1 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$  w badanych glebach uruchomił nie więcej niż 8,7% jonów miedzi,  $0,5 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$  – 43,2%, a w glebie gliniastej poniżej 15%.  $1 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$  uruchomił nie więcej niż 64% całkowitej zawartości jonów miedzi w glebach.

Prezentowane wyniki badań wykazują, że w środowisku kwaśnym uruchomione w próbkach jony miedzi tworzą na ogół związki dobrze rozpuszczalne w wodzie [MACIASZEK 1991]. Przyczyną spadku uruchamiania jonów miedzi przez  $0,1$  i  $0,5 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$  w glebie gliniastej i piaszczystej może być wytrącanie się jonów miedzi w postaci nierozpuszczalnego  $\text{CuCl}$  [JACKOWSKA 1997]. Unieruchomienie jonów miedzi w glebie gliniastej ma zapewne związek z odczynem ( $\text{pH} > 6,5$ ), (tab. 3). W takim środowisku jony miedzi zostają wytrącone w postaci  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  [KABATA-PENDIAS 1996].

Tabela 3; Table 3

Zmiana pH gleby  
Change in soil pH

Gleba Soil	Czas; Time (dni; days)	H <sub>2</sub> O	0,1 mol HCl·dm <sup>-3</sup>	0,5 mol HCl·dm <sup>-3</sup>	1 mol HCl·dm <sup>-3</sup>
Lessowa Loess	1 dzień	5,72	2,61	0,82	0,45
	30 dni	6,93	3,12	1,02	0,55
	60 dni	6,85	3,57	1,79	0,99
Piaszczysta Sandy	1 dzień	6,22	1,95	0,62	0,27
	30 dni	6,93	2,20	0,75	0,28
	60 dni	6,05	2,91	1,11	0,61
Gliniasta Loamy	1 dzień	6,83	5,62	1,81	0,64
	30 dni	7,19	6,08	2,22	1,18
	60 dni	6,73	5,84	2,74	1,66

Desorpcja jonów miedzi w glebach, a tym samym ich migracja, jest procesem powolnym. Zawartość jonów miedzi na podstawie przeanalizowanych przykładów nie stanowi zagrożenia dla jakości wód podziemnych. Może jednak mieć znaczenie lokalne podczas awaryjnych wypływów z ruchomych i stacjonarnych zbiorników kwasów i wysypów kwasotwórczych substancji, które w doświadczeniu symulowano 1 mol HCl·dm<sup>-3</sup>. Wówczas w glebach uruchamia się ponad 54% całkowitej zawartości miedzi [LAWRANCE, DAVID 1996].

## Wnioski

1. Woda redestylowana desorbowała z badanych gleb niewielkie ilości jonów miedzi.
2. Wzrost kwasowości roztworów w tym samym czasie prowadził do wzrostu ilości uruchomionych jonów miedzi w glebie lessowej i gliniastej.

## Literatura

- BAKER D.E. 1990. *Copper*, w: *Heavy metals in soils*. Alloway B.J. (red.). Blackie, Glasgow: 151–176.
- DĄBKOWSKA-NASKRĘT H., KĘDZIA W. 1996. *Mobilność miedzi w uprawnych czarnych ziemiach kujawskich*. Zesz. Nauk. Kom. „Człowiek i Środowisko” 14: 51–56.
- JACKOWSKA I. 1997. *Uruchamianie jonów metali ciężkich w materiale lessowym pod wpływem wodnych roztworów HCl i zmiany temperatury*. Rozpr. hab. 199, Wyd. AR Lublin: 63 ss.
- JAKUBUS M., CZEKAŁA J. 1995. *Charakterystyka form miedzi i jej rozmieszczenie we frakcjach próchnicznych gleb znajdujących się w strefie oddziaływania Huty Miedzi „Głogów”*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 418: 473–480.

- KABATA-PENDIAS A. 1996. *Biogeochemia miedzi i molibdenu*. Zesz. Nauk. Kom. „Człowiek i Środowisko” 14: 11–19.
- KARCZEWSKA A. 1996. *Formy miedzi w silnie zanieczyszczonych glebach LGOM-u oraz ich przemiany związane z warunkami zawodnienia*. Zesz. Nauk. Kom. „Człowiek i Środowisko” 14: 240–246.
- LAWRENCE G.B., DAVID M.B. 1996. *Chemical evaluation of soil-solution in acid forest soils*. Soil Sci. 161: 298–313.
- MACIASZEK W. 1991. *Rozpuszczalne mikroelementy (Mn, Zn, Cu, B i Mo) w glebach piętra regla górnego Karpat fliszowych*. Mat. Symp. „Mikroelementy w rolnictwie”. Wrocław, 9–10 IX 1987: 277–281.
- SMAL H. 2000. *Właściwości chemiczne roztworów glebowych gleb lekkich i ich zmiany pod wpływem zakwaszenia*. Rozpr. hab. 230, Wyd. AR Lublin: 108 ss.
- SZERSZEŃ L., KARCZEWSKA A., ROSZYK E., CHODAK T. 1991. *Rozmieszczenie Cu, Pb i Zn w profilach gleby przyległych do hut miedzi*. Rocz. Gleb. 42(3/4): 199–206.

**Słowa kluczowe:** jony miedzi, gleba lessowa, gleba gliniasta, gleba piaszczysta, desorpcja, odczyn

### Streszczenie

Celem podjętych badań było określenie desorpcji jonów miedzi w glebie lessowej, piaszczystej i gliniastej podczas zmiany odczynu w różnym czasie. Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej. Obejmowały one oznaczenie całkowitej zawartości miedzi w glebach oraz ilości uruchomionych jonów miedzi. Desorpcję przeprowadzono przy użyciu wody redestylowanej oraz wodnych roztworów HCl o stężeniu 0,1, 0,5 i 1 mol·dm<sup>-3</sup>. Okres inkubacji próbek glebowych wynosił 1, 30 i 60 dni. Z przeprowadzonych badań wynika, że desorpcja jonów miedzi w glebach jest procesem powolnym. W ekstremalnych warunkach – podczas traktowania gleb 1 mol HCl·dm<sup>-3</sup> – desorbuje się ponad 54% całkowitej zawartości miedzi.

### DESORPTION OF COPPER IONS UNDER DIFFERENTIATED SOIL CONDITIONS

*Izabella Jackowska*

Chemistry Department, Agricultural University, Lublin

**Key words:** copper ions, loessial soil, loam soil, sandy soil, desorption, reaction

### Summary

The aim of studies was to define the desorption of copper ions in loessial, sandy and loamy soil during the changes of reaction within different time. The studies were conducted on laboratory scale. They comprised the determination of

total copper content in soils and the amount of mobilized copper ions. The desorption was done using redistilled water and HCl water solutions of 0.1; 0.5; 1 mol·dm<sup>-3</sup> concentration. The incubation time of soil samples was 1, 30, 60 days. Conducted research indicated that desorption of copper ions in soil is a slow process. Under extreme conditions – at the treatment of soils with 1 mol HCl·dm<sup>-3</sup> – 54% of total copper ion content are desorbed.

Dr hab. Izabella **Jackowska**  
Katedra Chemii  
Akademia Rolnicza  
ul. Akademicka 15  
20-033 LUBLIN  
e-mail: [ijack@agros.ar.lublin.pl](mailto:ijack@agros.ar.lublin.pl)