

## ZAWARTOŚĆ ŻELAZA W WYBRANYCH UTWORACH MURSZOWYCH

*D. Matyka-Sarzyńska, Z. Sokołowska*

Instytut Agrofizyki im. B. Dobrzańskiego PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, Polska

**S t r e s z c z e n i e.** Celem pracy było zbadanie wpływu stopnia zmurszenia, określonego wg wartości wskaźnika chłonności wodnej,  $W_1$ , na zawartość i rozmieszczenie żelaza w murszach. Badaniami objęto 14 murszy wykształconych z torfowisk niskich. Badania nad zawartością związków żelaza w utworach murszowych przeprowadzono na podstawie pomiarów podatności magnetycznej (MS) oraz spektroskopii efektu Moessbauera. Istnieje dodatnia korelacja pomiędzy zawartością kwasów huminowych w badanych utworach murszowych i ich podatnością magnetyczną. Otrzymane wyniki badań wskazują, że we wszystkich badanych utworach murszowych żelazo występuje przede wszystkim na +3 stopniu utlenienia, co potwierdziła analiza zawartości żelaza w wyciągach alkalicznych.

**S ł o w a k l u c z o w e:** mursze, stopień zmurszenia, podatność magnetyczna, spektroskopia efektu Moessbauera, żelazo

### WSTĘP

Gleby potorfowe, które stanowią większość gleb organicznych Polski, podlegają procesowi murszenia od ponad 100 lat. Tworzenie gleb potorfowych zaczyna się w momencie przerwania procesu bagiennego. W wyniku osuszenia torfowisk substancja organiczna zaczyna ulegać murszeniu. Murszenie, spowodowane zmniejszaniem się ilości wody, zachodzi w warunkach okresowej aerobiozy. W efekcie mineralizacji substancji organicznej gleb potorfowych zaczyna uwalniać się żelazo. Ponadto gleby hydrogeniczne często zasilane są wodami bogatymi w związki żelaza, co może doprowadzić do powstawania minerałów żelazistych. Obecność w glebie żelaza i jego związków może być wskaźnikiem procesów glebotwórczych [7]. W ostatnich latach wykonano wiele badań na temat wpływu stopnia zwietrzenia minerałów na rozmieszczenie żelaza w glebach mineralnych

[8]. W dalszym ciągu brakuje wyczerpujących opracowań dotyczących zawartości i rozmieszczenia żelaza w glebach organicznych.

Celem pracy była próba oceny wpływu stopnia zmurszenia, określonego wg wartości wskaźnika,  $W_1$ , gleb wytworzonych z torfowisk niskich na charakterystykę zawartości żelaza.

## MATERIAŁY

Badaniami objęto 14 murszy oznaczonych od 1 do 14. Były to cztery mursze torfiaste ( $Z_1$ ) i dziesięć murszy właściwych ( $Z_3$ ) ( $Z_1$  i  $Z_3$  – według klasyfikacji Okruszki [6]). Wszystkie próby pochodzą ze zbiorów lubelskiego oddziału Instytutu Melioracji i Użytków Zielonych. Jako miarę stopnia zmurszenia przyjęto wartość wskaźnika chłonności wodnej,  $W_1$ , oznaczonego metodą Gawlika [4]. Trzynaście murszy należy do grupy utworów wykształconych z torfów właściwych, nie zamulonych. Klasa I – utwory w inicjalnym stadium wtórnych przeobrażeń o  $W_1 \in <36;0,45>$  jest reprezentowana przez jedną próbkę (12). Klasa II – utwory słabo wtórnie przeobrażone o  $W_1 \in <0,46;0,60>$  jest reprezentowana przez 3 próbki (11,1,10). Kolejne dziewięć (oprócz 3) gleb należy do klasy III – utworów średnio wtórnie przeobrażonych o  $W_1 \in <0,61;0,75>$ . Gleba 5, o  $W_1 = 0,82$  należy do klasy IV gleb silnie wtórnie przeobrażonych. Jedna z badanych gleb (3) pochodzi z torfu silnie zamulonego. Wartość wskaźnika  $W_1$  dla tej gleby wynosi 0,63, a zawartość popiołu 37,8% co lokalizuje ją w klasie gleb słabo wtórnie przeobrażonych. Podstawową charakterystykę fizyczną badanego materiału przedstawiono w Tabeli 1, a skład frakcyjny substancji organicznej w Tabeli 2.

**Tabela 1.** Wybrane właściwości fizyczne badanych murszy wg Gawlika i Harkot [3]

**Table 1.** Some physical properties of investigated materials according Gawlik and Harkot [3]

Próbka	12	11	1	10	13	3	6	9	7	4	8	2	14	5
$W_1$	0,44	0,48	0,55	0,6	0,61	0,63	0,65	0,65	0,67	0,71	0,71	0,72	0,74	0,82
Rodz. murszu	$Z_1$	$Z_1$	$Z_1$	$Z_3$	$Z_1$	$Z_3$	$Z_3$	$Z_3$	$Z_3$	$Z_3$	$Z_3$	$Z_3$	$Z_3$	$Z_3$
Popiel. %s.m.	22,7	20,5	17,6	21,2	15,1	37,8	20,5	18,9	16,3	15,8	22,8	18,0	21,5	22,3
Gęst. obj. $g\ cm^{-3}$	0,21	0,28	0,25	0,34	0,24	0,46	0,32	0,31	0,28	0,31	0,3	0,36	0,29	0,39
Całk. por. %obj.	88,5	84,7	84,6	81,4	85,2	74,9	82,5	80,9	82,7	80,9	83,6	77,8	84,1	78,7

## METODY

Badania nad zawartością związków żelaza w utworach murszowych przeprowadzono na podstawie pomiarów podatności magnetycznej (MS) oraz spektroskopii efektu Moessbauera [10]. Metody te wzajemnie się uzupełniają.

**Tabela 2.** Skład frakcyjny substancji organicznej badanych murszy wg Lishtvana i in. [5]  
**Table 2.** Composition of functional groups of organic matter according to Lishtvan *et. al.* [5]

Próbka	12	11	1	10	13	3	6	9	7	4	8	2	14	5
C <sub>org.</sub> (%s.m.)	34,8	36,0	38,5	37,8	39,4	32,1	40,4	39,8	42,4	38,3	37,1	43,2	37,2	39,8
Bitum. (%C <sub>org.</sub> )	5,6	5,2	3,0	3,7	1,8	4,4	2,1	4,2	2,4	2,5	2,1	2,2	1,3	3,6
C <sub>h</sub> (%C <sub>org.</sub> )	29,8	31,1	15,6	32,0	14,4	30,9	27,2	26,8	32,8	29,3	24,6	33,6	22,0	29,9
C <sub>f</sub> (%C <sub>org.</sub> )	8,8	8,7	8,1	10,2	11,5	7,1	8,1	9,6	9,4	12,8	11,7	6,7	12,3	7,9
EHM (%C <sub>org.</sub> )	12,5	12,0	14,8	9,9	11,6	7,1	7,8	9,5	11,1	11,4	11,7	7,8	12,6	7,9
HHM (%C <sub>org.</sub> )	5,2	5,0	4,8	4,4	4,5	3,8	3,3	3,5	4,1	4,1	4,9	3,3	4,5	4,1
NHR (%C <sub>org.</sub> )	38,1	38,0	53,7	39,9	56,2	46,7	51,5	46,3	40,3	40,0	45,2	46,4	47,3	46,6

Objaśnienia: Bitum-bituminy; C<sub>h</sub> – kwasy huminowe; C<sub>f</sub> – kwasy fulwowe; EHM – łatwo hydrolizująca frakcja; HHM – trudno hydrolizująca frakcja; NHR – niehydrolizująca pozostałość

Explanations: C – humic acids; C<sub>f</sub> – fulvic acids; EHM – easily hydrolysable matter; HHM – heavy hydrolysable residue; NHR – nonhydrolysable residue

Podatność magnetyczna (MS) stosowana jest głównie do oceny zawartości w glebie substancji ferromagnetycznych. Do najważniejszych substancji tego typu należą tlenki żelaza. Pomiary podatności magnetycznej (MS) wykonano przy użyciu aparatu Kappbridge KLY-2 (Geofizyka Brno, Czechy) w trzech powtórzeniach w temperaturze 293 K.

Spektroskopia efektu Moessbauera stosowana jest między innymi do określenia stopnia utlenienia żelaza w jego związkach. Opiera się ona na zjawisku bezdrzutowej emisji i absorpcji promieniowania  $\gamma$  dla jąder związanych w fazie skondensowanej w ciele stałym. Bezdrzutowość w zjawisku emisji i absorpcji odkrył w 1957 r. Moessbauer dzięki temu, że jądra emitujące i absorbujące kwanty  $\gamma$  były związane w sieci krystalicznej. Brak odrzutu spowodowany jest tym, że sieć krystaliczna przejmuje pęd odrzutu towarzyszący odpowiednio emisji i absorpcji kwantów  $\gamma$  [11]. Pomiar widma Moessbauera przeprowadzono w temperaturze pokojowej przy użyciu aparatu MS1 101E z napędem o stałym przyśpieszeniu (źródło promieniowania –  $^{57}\text{Co}/\text{Cr}$  o aktywności 32 mCi) [1]. Jako wzorzec zastosowano nitroprusydek sodu. Różnice pomiędzy powierzchniami pików świadczą o ilościowych różnicach związków żelaza w poszczególnych utworach murszowych. Dopasowanie numeryczne widm doświadczalnych pozwala określić względną zawartość FeII w badanych murszach.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Otrzymane wyniki pomiarów podatności magnetycznej (MS) badanych murszy oraz względne zawartości żelaza określone na podstawie widm efektu Moessbauera zamieszczono w Tabeli 3.

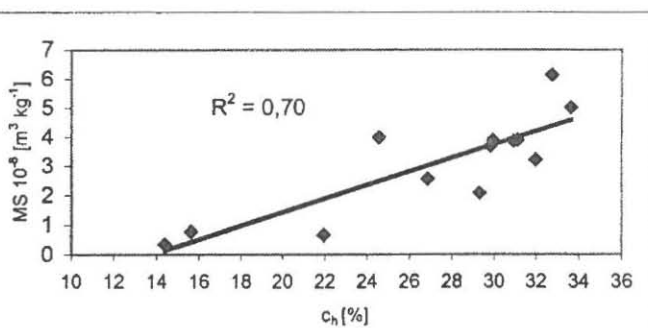
**Tabela 3.** Podatność magnetyczna (MS [ $\text{kg m}^{-3}$ ]) materiału badawczego oraz zawartość żelaza wyrażona w jednostkach względnych (j. wzgl.)

**Table 3.** Iron characteristic of the investigated samples: Iron susceptibility (MS [ $\text{kg m}^{-3}$ ]) and the content of iron (relative unit)

Próbka	12	11	1	10	13	3	6	9	7	4	8	2	14	5
$W_1$	0,44	0,48	0,55	0,6	0,61	0,63	0,65	0,65	0,67	0,71	0,71	0,72	0,74	0,82
$MS \cdot 10^{-8}$	3,7	3,9	0,8	3,2	0,4	3,9	15,5	2,6	6,1	2,1	4,0	5,0	0,7	3,9
Fe (j. wzgl.)	1,3	1,4	0,8	1,8	0,2	1,3	2,6	2,2	1,4	1	1,2	1,4	0,3	1,8

Wartości MS dla poszczególnych próbek świadczą o różnej zawartości krystalicznych tlenków żelaza. Podatność magnetyczna próbek glebowych zmieniała się w granicach od  $0,7 \times 10^{-8}$  do  $15,5 \times 10^{-8} \text{ kg m}^{-3}$ . Najwięcej posiada ich próbka 6, a najmniej próbka 14. Natomiast otrzymane widma efektu Moessbauera wskazują, że we wszystkich badanych utworach glebowych obecne żelazo występuje przede wszystkim na +3 stopniu utlenienia.

Nie stwierdzono zależności między współczynnikiem chłonności wodnej  $W_1$ , a podatnością magnetyczną badanych utworów murszowych oraz względną zawartością żelaza określoną w oparciu o doświadczalne widma efektu Moessbauera. Badane próby pochodziły z gleb wykształconych z torfowisk niskich. Ponieważ procesy murszenia miały miejsce w tej samej strefie klimatycznej, w bardzo podobnych warunkach uwilgotnienia i ukształtowania terenu, można przyjąć, że badane utwory glebowe są zróżnicowane głównie pod względem stopnia zaawansowania procesu murszenia. Istnieją badania, które wskazują na istnienie zależności pomiędzy obecnością żelaza, a rodzajem gleby [7]. Fakty te skłoniły do zbadania zależności pomiędzy składem frakcyjnym badanych utworów a zawartością żelaza określoną opisanymi metodami. Jak wynika z analizy otrzymanych wyników istnieje dodatnia korelacja pomiędzy zawartością kwasów huminowych (Tabela 2) w badanych utworach murszowych i ich podatnością magnetyczną, MS. Zależność MS od procentowej zawartości kwasów huminowych,  $C_h$  (%), (Rys. 1) ma charakter liniowy, praktycznie dla wszystkich badanych utworów glebowych. Przy interpretacji wyników nie uwzględniono tylko próbki nr 6, dla której podatność magnetyczna znacznie przekroczyła wartości otrzymane



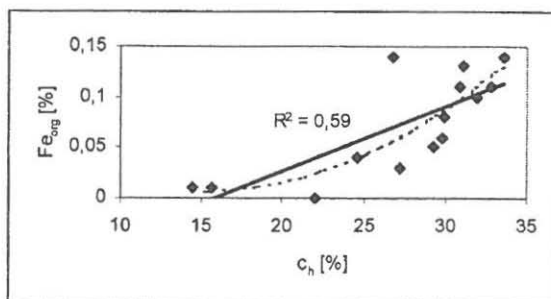
Rys. 1. Wykres zależności podatności magnetycznej (MS) od zawartości kwasów huminowych (ch) dla 13 próbek (bez próbki 6)

Fig. 1. Magnetic susceptibility (MS) versus the content of humic acids (ch) for 13 samples (without No. 6)

dla innych murszy. W celu weryfikacji otrzymanego wyniku próbka nr 6 wymaga dalszej analizy.

Ponieważ, zgodnie z procedurą, skład frakcyjny substancji organicznej określa się w wyciągach alkalicznych [2], zanalizowano je pod kątem zawartości w nich żelaza. Przy okazji warto przypomnieć, że zagadnienie trwałości kompleksów metalo-humusowych ma zasadnicze znaczenie praktyczne dla wyodrębniania naturalnych substancji humusowych w celach analityczno-badawczych [9]. Na Rys. 2 przedstawiono zależność między ilością żelaza organicznego,  $Fe_{org}$  oznaczonego metodą AAS w alkalicznych ekstraktach glebowych, a procentową zawartością kwasów huminowych,  $Ch$ .

Otrzymano dodatnią korelację (współczynnik korelacji liniowej,  $R^2$ , wynosi 0,59) między zawartością żelaza w badanych wyciągach alkalicznych a procentową zawartością kwasów huminowych. Opisana zależność świadczy o tym, że podczas ekstrakcji substancji organicznej z gleb roztworami zasadowymi zachodzi



Rys. 2. Wykres zależności ilości żelaza organicznego od zawartości kwasów huminowych,  $C_h$

Fig. 2. Organic iron versus the content of humic acids,  $C_h$

równocześnie wymycie związków żelaza. Obecne w alkalicznych roztworach żelazo tworzy bardzo silne kompleksy żelazo-organiczne, zwłaszcza z kwasami huminowymi. Stwierdzono ponadto, że powyższą zależność lepiej opisuje równanie drugiego stopnia (współczynnik korelacji równy 0,70). W poszukiwaniu czynników determinujących zawartość  $Fe_{org}$  w badanych ekstraktach, należy liczyć się także z możliwością wytwarzania trwałych chelatów żelazowych przez niektóre substancje niehumusowe, jak np. kwasy poliuronowe lub aminokwasy. Niemniej jednak przy zachowaniu warunków ekstrakcji określonych metodą Schnitzera, otrzymuje się ścisłą zależność między ilością wyekstrahowanego węgla organicznego a zawartością kompleksów żelazo-organicznych w wyciągu.

### WNIOSKI

Zastosowane metody badawcze są pomocne przy charakterystyce zawartości i rozmieszczenia żelaza w glebach murszowych. Otrzymane wyniki badań podatności magnetycznej oraz widma efektu Moessbauera wskazują, że we wszystkich badanych utworach murszowych obecne żelazo występuje przede wszystkim na +3 stopniu utlenienia, co jest charakterystyczne dla połączeń żelaza ze związkami humusowymi. Analiza zależności pomiędzy zawartością żelaza w wyciągach alkalicznych a składem frakcyjnym substancji organicznej badanych gleb potwierdziła, że podstawowym sposobem zatrzymywania żelaza w glebach potorfowych jest tworzenie kompleksów żelaza z kwasami humusowymi o strukturze amorficznej.

### PIŚMIENNICTWO

1. **Babanin V.F.:** The use of magnetic susceptibility identifying forms of iron in soils. *Sov. Soil Sci.*, 5, 447-493, 1973.
2. **Bambalov N.N., Belen'kaya T.Ya.:** Fractional and group composition of organic matter in virgin and reclaimed peat soils (in Russian). *Pochvovedenie* 12, 1431-1437, 1998.
3. **Gawlik J., Harkot W.:** Influence of the kind of moorsh and the state of its transformation on the germination and growth of *Lolium perenne* in the pot plant experiment during spring-summer cycle, *Acta Agrophysica*, 26, 25-40, 2000.
4. **Gawlik J.:** Water holding capacity of peat formations as an index of the state of their secondary transformation, *Polish J. Soil Sci.*, 2, 121-126, 1992.
5. **Lishtvan I.I., Abramets A.M., Kraiko V.M., Skoroponova L.S., Monich G.S.:** Physicochemical prerequisites of peaty soils degradation, *Acta Agrophysica*, 26, 95-108, 2000.
6. **Okruszko H.:** Zasady identyfikacji i podziału gleb hydrogenicznych ze względu na stopień odwodnienia, *Bibl. Wiad. IMUZ*, 52, 7-54, 1976.
7. **Piaścik H.:** Zmiany zawartości wapnia i żelaza w glebach torfowo-murszowych Pojezierza Mazurskiego, *Rocz. Glebozn.*, 3(4), 83-87, 1996.

8. **Schwertmann U.:** The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals, *Adv. Soil Sci.*, 1, 171-200, 1985.
9. **Sposito G.:** *The Chemistry of Soils*, N.Y., Oxford, Oxford University Press, 1989.
10. **Verret F., Henry M.:** Moessbauer spectroscopy of amorphous compounds, *Rev. Phys. Appl.*, 15, 1057, 1980.
11. **Wertheim G.K.:** *Moessbauer Effect. Principles and Applications*, Academic Press N.Y., London, 1964.

## IRON CONTENT IN SELECTED MUCKS

*D. Matyka-Sarzyńska, Z. Sokołowska*

Institute of Agrophysics Polish Academy of Sciences, Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

**A b s t r a c t.** The purpose of the present study was to investigate the influence of the state of the secondary transformations ( $W_1$ ) on the iron status in 14 muck formations. The iron state in investigated samples was studied by Moessbauer spectroscopy and magnetic susceptibility measurements. A positive correlation between the humic acids and magnetic susceptibility was found. The obtained data show that the most of the iron is presented by  $Fe^{3+}$ . It was confirm by analysis of the iron content in alkaline extracts.

**K e y w o r d s:** mucks, the state of the secondary transformation, magnetic susceptibility, Moessbauer spectroscopy, iron