

Tadeusz Paszko

**WPŁYW KONKURENCJI MIĘDZY Cr^{3+}
I Cu^{2+} A Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} LUB Zn^{2+}
NA WIELKOŚĆ ICH SORPCJI
ORAZ DESORPCJI W GLEBIE PŁOWEJ
WYTWORZONEJ Z PYŁU
(HAPLIC LUVISOLS)**

**Katedra Chemii
Akademia Rolnicza w Lublinie**

WSTĘP

Obserwowany w ostatnich dekadach wzrost zawartości metali ciężkich na terenach użytkowanych rolniczo, m.in. w wyniku opadania pyłów przemysłowych, zanieczyszczeń pochodzących z ciągów komunikacyjnych, stosowania nawozów mineralnych, rolniczego zagospodarowania osadów ściekowych, stwarza konieczność podjęcia badań, wśród nich procesów sorpcji i uwalniania jonów metali ciężkich decydujących o ich retencji w powierzchniowej warstwie gleby, przemieszczaniu się w profilu glebowym oraz dostępności dla roślin (MCBRIDE 1994).

Na przebieg procesów sorpcyjno-desorpcyjnych jonów metali ciężkich wpływają m.in. konkurencyjne oddziaływania między nimi do centrów sorpcyjnych gleby (GORLACH, GAMBUS 1992). Badania o tej tematyce prowadzone są od wielu lat, ale liczba prac dotyczących oddziaływań między Cr^{3+} i Cu^{2+} oraz z jonami innych metali ciężkich jest niewielka. GĄSZCZYK MUSZYŃSKI

(1999) oraz Gąszczyk i in. (2002) wykazali w układach dwuskładnikowych zmniejszenie sorpcji Cr^{3+} przez kationy Pb^{2+} oraz Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} przez Cr^{3+} , a w układach trójskładnikowych zmniejszenie sorpcji Cd^{2+} przez Cu^{2+} i Cr^{3+} oraz Ni^{2+} przez Cu^{2+} i Cr^{3+} . PASZKO (2006), badając konkurencyjne oddziaływania między Cr^{3+} i Cu^{2+} a kationami innych metali ciężkich w glebie płowej wytworzonej z piasku gliniastego, zaobserwował, że wpływały one na wielkość sorpcji oraz desorpcji jonów wszystkich metali.

Celem badań przeprowadzonych w materiale glebowym pochodzącym z gleby płowej wytworzonej z pyłu (Haplic Luvisols) było określenie wpływu konkurencyjnych oddziaływań na wielkość sorpcji kationów metali ciężkich w trójskładnikowych układach Cr^{3+} , Cu^{2+} i Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} lub Zn^{2+} , w odniesieniu do doświadczeń w układach dwu- i jednoskładnikowych oraz określenie dla tych kationów udziału sorpcji niespecyficznej i specyficznej.

MATERIAŁ I METODY

Do badań wybrano materiał glebowy pobrany z poziomu A_p gleby płowej wytworzonej z pyłu (Haplic Luvisols). Próbkę gleby wysuszono na powietrzu, po czym przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm i uśredniono. Podstawowe właściwości fizykochemiczne materiału glebowego były następujące: zawartość frakcji $\phi < 0,02$ mm – 39%, pH w KCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ – 4,3, powierzchnia właściwa (całkowita) – $20,05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, zawartość C_{org} – 0,88%, suma zasadowych kationów wymiennych – $37,0 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$, kwasowość hydrolityczna – $40,5 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$, całkowita zawartość Cr – $32,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, całkowita zawartość Cu – $6,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, całkowita zawartość Fe – $1,13 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, całkowita zawartość Mn – $0,05 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Kolumnę zawierającą 100 g materiału glebowego nasycano wodą dejonizowaną wprowadzaną od dołu z prędkością $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Następnie, ze stałą prędkością $4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, wkraplano 140 cm^3 jednoskładnikowego roztworu CrCl_3 lub CuCl_2 (o stężeniu odpowiednio $0,033$ i $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), dwuskładnikowego CrCl_3 i CuCl_2 (stężenia wynosiły $0,016$ i $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) lub roztworów trójskładnikowych CrCl_3 , CuCl_2 i CdCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ lub ZnCl_2 (o stężeniach $0,0111$, $0,0166$ i $0,0166 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). W przeprowadzanych z tą samą prędkością kolejnych etapach doświadczenia przepuszczano przez kolumnę 140 cm^3 wody dejonizowanej, 320 cm^3 roztworu CaCl_2 o stężeniu $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz 200 cm^3 roztworu kwasu azotowego(V) i kwasu chlorowodorowego o stężeniu każdego z nich $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

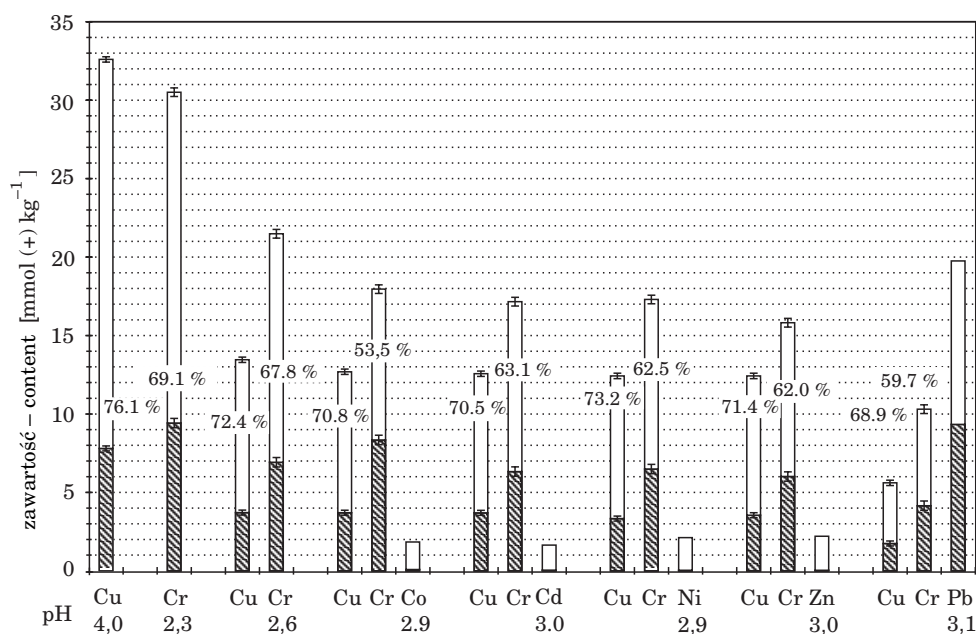
Ze względu na konieczność uwzględniania w wynikach poprawki na częściową desorpcję przez roztwór HNO_3 i HCl metali naturalnie zawartych w materiale glebowym, w osobnym doświadczeniu przez kolumnę przepuszczono 200 cm^3 tego roztworu i oznaczono metale w wycieku. Roztwór powodował desorpcję $0,0066 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cr}^{3+}$ i $0,0036 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$.

Przedstawione w pracy zawartości metali ciężkich, oznaczone w wycieku roztworu kwasów, zostały pomniejszone o te ilości.

Każde z doświadczeń przeprowadzono w dwóch powtórzeniach. Wyciek z kolumny glebowej z poszczególnych etapów doświadczenia zbierano w 10 cm³ porcje z użyciem kolektora frakcji. Metale oznaczano metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej (FAAS). Pomiary odczynu roztworów metali ciężkich wykonano pH-metrem CP-315. Analizę statystyczną wykonano korzystając z programu Statgraphics Plus V. 3.1.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Z przedstawionych na rysunku 1 zawartości Cr³⁺ i Cu²⁺ po elucji wodą wynika, że w układach jednoskładnikowych sorpcja jonów każdego metalu była większa niż w układzie dwuskładnikowym, a ta większa niż w ukła-



Rys. 1. Zawartość metali ciężkich w materiale glebowym po elucji wodą: □ frakcja ulegająca desorpcji roztworem CaCl₂ (oraz % desorpcji),

□ nie zdesorbowana pozostałość. Słupki – największe istotne różnice dla sorpcji całkowitej i specyficznej na poziomie ufności 95% (test Tukeya)

Fig. 1. Heavy metal content in soil material after elution with water: □ fraction desorbed with the CaCl₂ solution (and desorption in %), □ non-desorbed remains.

The bars – highest significant differences for the total and specific sorption at confidence level 95% (Tukeys test)

dach trójskładnikowych. Wykonana analiza wariancji potwierdziła, że różnice są istotne statystycznie. W układzie dwuskładnikowym sorpcja Cu^{2+} była w większym stopniu ograniczana przez sorpcję Cr^{3+} niż Cr^{3+} przez Cu^{2+} . W układach trójskładnikowych istotnie najmniejszą sorpcję Cr^{3+} i Cu^{2+} wykazano w obecności Pb^{2+} .

Desorpcja roztworem CaCl_2 o stężeniu $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ umożliwiła ilościowe oznaczenie frakcji jonów metali ciężkich zasorbowanych niespecyficznie (BOGACZ 1996, McLAREN, CRAWFORD 1973), będących łatwo dostępnymi dla roślin (RIMMER, LUO 1996). Jony metali ciężkich niepodatne na desorpcję tym roztworem (zdesorbowane roztworami HCl i HNO_3) są uznawane za zasorbowane specyficznie (BOGACZ 1996, McLAREN, CRAWFORD 1973).

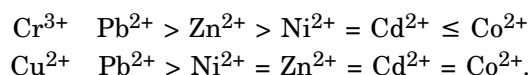
Tabela 1
Table 1

Zależność całkowitej (S_{tot}), niespecyficznej (S_{nsp}) lub specyficznej (S_{sp}) sorpcji Cr^{3+} i Cu^{2+} [$\text{mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$] od sorpcji kationów innych metali S_{Me} [$\text{mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$]
Dependence of total (S_{tot}), non-specific (S_{nsp}) or specific (S_{sp}) sorption of Cr^{3+} and Cu^{2+} [$\text{mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$] on sorption of the other metal cations S_{Me} [$\text{mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$]

Kationy Cations	Model	$p^{(1)}$	$p\text{Cu}^{(2)}$	$p\text{Me}^{(3)}$	R^2
Cr^{3+}	$S_{tot-\text{Cr}} = 31.00 - 0.94 \cdot S_{tot-\text{Cu}} - 0.79 \cdot S_{tot-\text{Me}}$	0.0001	0.0000	0.0005	97.37%
	$S_{nsp-\text{Cr}} = 20.80 - 0.85 \cdot S_{nsp-\text{Cu}} - 1.14 \cdot S_{nsp-\text{Me}}$	0.0002	0.0001	0.0006	96.78%
	$S_{sp-\text{Cr}} = 10.72 - 1.22 \cdot S_{sp-\text{Cu}} - 0.47 \cdot S_{sp-\text{Me}}$	0.0085	0.0036	0.0305	85.14%
Cu^{2+}	$S_{tot-\text{Cu}} = 32.47 - 1.03 \cdot S_{tot-\text{Cr}} - 0.83 \cdot S_{tot-\text{Me}}$	0.0001	0.0000	0.0005	97.45%
	$S_{nsp-\text{Cu}} = 24.04 - 1.14 \cdot S_{nsp-\text{Cr}} - 1.33 \cdot S_{nsp-\text{Me}}$	0.0002	0.0001	0.0006	96.87%
	$S_{sp-\text{Cu}} = 7.99 - 0.69 \cdot S_{sp-\text{Cr}} - 0.36 \cdot S_{sp-\text{Me}}$	0.0078	0.0036	0.0276	85.68%

$p^{(1)}$, $p\text{Cu}^{(2)}$, $p\text{Me}^{(3)}$ – wartości dotyczą całego równania lub jego odpowiednich członów – values relate to the whole equation or to its relevant parts

Analiza regresji wielorakiej (tab. 1) wykazała, że wielkość sorpcji Cr^{3+} i Cu^{2+} niespecyficznej, specyficznej oraz całkowitej (tzn. niespecyficznej i specyficznej) w materiale glebowym była uzależniona od oddziaływań między jonami wszystkich metali znajdujących się w kompleksie sorpcyjnym. Uwidoczniły się w szczególności duże wartości R^2 oraz poziomy istotności dla sorpcji całkowitej i niespecyficznej – wpływ konkurencji na wielkość sorpcji Cr^{3+} i Cu^{2+} był tutaj wyraźnie widoczny. Efektywność wpływu jonów trzeciego pierwiastka na wielkość sorpcji Cr^{3+} i Cu^{2+} w układach trójskładnikowych przedstawia poniższe zestawienie:



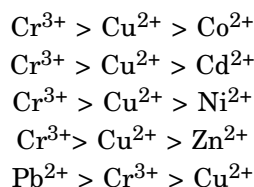
Mniejsze wartości R^2 , przy niższych poziomach istotności dla sorpcji specyficznej, były najprawdopodobniej spowodowane sorpcją jonów Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} na tym samym poziomie ilościowym, co frakcja ich naturalnych zawartości w glebie podatna na desorpcję roztworami HNO_3 i HCl . Przyczyniło się to do powstania większego błędu oznaczenia (wartości p są dla tych jonów największe). Analiza regresji wielorakiej nie wykazała natomiast zależności między wielkością sorpcji kationów badanych metali a wartościami pH użytych do badań roztworów. Można to tłumaczyć wąskim zakresem wartości pH w badanych układach (rys. 1), w innych bowiem badaniach o podobnej tematyce zależności takie występowały (PASZKO 2003).

Sorpcja specyficzna Cr^{3+} w układzie jednoskładnikowym wyniosła $9,42 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\text{HSD}_{0,05} = 0,60$), w układzie dwuskładnikowym $6,92 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$; w układach trójskładnikowych mieściła się w zakresie $4,15 - 8,34 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$. Sorpcja specyficzna Cu^{2+} w układzie jednoskładnikowym wyniosła $7,81 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\text{HSD}_{0,05} = 0,32$), w dwuskładnikowym $3,71 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$, a w układach trójskładnikowych w zakresie $1,75 - 3,70 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$.

Porównanie ilości kationów Cr^{3+} i Cu^{2+} zasorbowanych specyficznie (uważanych za mało mobilne i jedynie potencjalnie dostępne dla roślin (MCBRIDE 1994)) z zawartościami dopuszczalnymi w wierzchniej warstwie gleb uprawnych ($10 - 100 \text{ mg kg}^{-1}$ dla Cr i $25 - 75 \text{ mg kg}^{-1}$ dla Cu (GORLACH, GAMBUŚ 2000), tj. odpowiednio $0,58 - 5,77 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ i $0,79 - 2,36 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$), pozwala wysunąć przypuszczenie, że pomimo znacznego zmniejszenia sorpcji specyficznej Cr^{3+} i Cu^{2+} w wyniku oddziaływań konkurencyjnych z jonami innych metali ciężkich, kationy te były sorbowane specyficznie w tak dużych ilościach, iż można sądzić, że będą łatwo dostępne dla roślin tylko w glebie silnie zanieczyszczonej.

Kationy o małym powinowactwie z glebami (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+}) były w układach trójskładnikowych wypierane ze specyficznych centrów aktywnych przez kationy o dużym powinowactwie (Cr^{3+} , Cu^{2+}). W przedstawionych badaniach sorpcja specyficzna tych kationów była następująca: $\text{Co}^{2+} - 0,08 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd^{2+} , Ni^{2+} i $\text{Zn}^{2+} - 0,04 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$. Podobną sytuację stwierdzono w doświadczeniach przeprowadzonych w glebie płowej wytworzonej z piasku gliniastego (PASZKO 2006). Można stąd przypuszczać, że w zanieczyszczonej glebie zawierającej większe ilości Cu^{2+} i Cr^{3+} istnieje prawdopodobieństwo wzrostu biodostępności jonów metali ciężkich o małym powinowactwie. Przypuszczenie to jest zgodne z wynikami badań GORLACHA i GAMBUSIA (1992), którzy wykazali, że sorpcja jonów metali ciężkich z roztworów wieloskładnikowych powodowała wzrost ich fitotoksyczności i fitoprzyzwajalności.

Na podstawie wyrażonej w $\text{mmol}(+)$ sorpcji w trójskładnikowych układach (rys. 1) otrzymano szeregi powinowactwa jonów metali ciężkich:



Są one podobne do otrzymanych w tym samym materiale glebowym przez GAŚCZYKA i MUSZYŃSKIEGO (1999) oraz GAŚCZYKA i in. (2002). Z wyjątkiem układu $\text{Pb}^{2+} - \text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$, kolejność jest zgodna z sekwencją biorącą za kryterium wartości pK ich pierwszych stałych hydrolizy, co często obserwowano w innych badaniach (ELLIOT i in. 1986, GAMBUŚ 1998). Przedstawione powyżej sekwencje powinowactwa nie są natomiast zgodne z szeregami dla gleby płowej otrzymanej z piasku gliniastego (GAŚCZYK, MUSZYŃSKI 1999, GAŚCZYK i in. 2002, PASZKO 2006). W przeprowadzonych w tej glebie doświadczeniach kationami o największym powinowactwie były Pb^{2+} lub Cu^{2+} , a kationy Cr^{3+} znajdowały się na drugim miejscu. Zatem o kolejności w szeregu powinowactwa decydują w większym stopniu właściwości gleby niż kationów metali.

WNIOSKI

1. Konkurencja między jonami metali ciężkich o centra sorpcyjne miała wpływ na sorpcję Cr^{3+} i Cu^{2+} . Zarówno sorpcja niespecyficzna, jak i specyficzna uległa zmniejszeniu w wyniku oddziaływań konkurencyjnych. Ponieważ pierwiastki te były w dużych ilościach sorbowane specyficznie, w doświadczeniu potwierdzono, że ich mobilność i dostępność dla roślin była niewielka.

2. W obecności Cr^{3+} i Cu^{2+} kationy Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} i Cd^{2+} były sorbowane głównie w centrach niespecyficznych, w minimalnym stopniu w specyficznych centrach aktywnych. Można stąd sądzić, że w glebach zanieczyszczonych wieloma metalami ciężkimi, mobilność i dostępność dla roślin jonów metali ciężkich o małym powinowactwie z glebą może być zwiększona.

PIŚMIENNICTWO

- BOGACZ W. 1996. *Badania nad formami mikroelementów w glebach Belgii. Cz.1. Procedura frakcjonowania metali w glebach*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 434: 1011-1015.
- ELLIOT H.A., LIBERATI M.R., HUANG C.P. 1986. *Competitive adsorption of heavy metals by soils*. J. Environ. Qual., 15: 215-219.
- GAMBUŚ F. 1998. *The influence of soil reaction on solubility of heavy metals in soil and their availability to plants*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 456: 71-81.
- GAŚCZYK R., MUSZYŃSKI P. 1999. *Sorpcja konkurencyjna kationów chromu (III) w glebach mineralnych*. Ochr. Środ. Zas. Nat., 18: 339-346.

- GAŚCZYK R., MUSZYŃSKI P., SZEREMETA J. 2002. Wpływ kationów Cr^{3+} i Ni^{3+} na równowagi jonowe Cd^{2+} i Cu^{2+} w kompleksie sorpcyjnym gleb mineralnych. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 482: 165-171.
- GORLACH E., GAMBUŚ F. 1992. A study of the effect of sorption and desorption of selected heavy metals in soils on their uptake by plants. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 398: 47-52.
- GORLACH E., GAMBUŚ F. 2000. Potencjalnie toksyczne pierwiastki śladowe w glebach (nadmiar, szkodliwość i przeciwdziałanie). Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 472: 275-296.
- MCBRIDE M.B. 1994. *Environmental chemistry of soils*. Oxford Univ. Press, New York, Oxford.
- MCLAREN R.G., CRAWFORD D.V. 1973. *Studies on soil copper*. I. The fractionation of copper in soils. J. Soil Sci., 24: 172-181.
- PASZKO T. 2003. Effect of interactions between Cu^{2+} , Co^{2+} and Pb^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} or Cd^{2+} on their sorption and mobility in grey-brown podzolic soils. Pol. J. Soil Sci., 36/2: 121-128.
- PASZKO T. 2006. Wpływ konkurencyjnych oddziaływań Cr^{3+} i Cu^{2+} z Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{3+} , Pb^{2+} lub Zn^{2+} na wielkość ich sorpcji oraz desorpcji w poziomie Ap gleby płowej wytworzonej z piasku gliniastego (Podzoluvisols). Roczn. Glebozn. (w druku).
- RIMMER D.L., LUO Y. 1996. Zn-Cu interaction affecting Zn adsorption and plant availability in a metal-contaminated soil. Pedosphere, 6: 335-339.

Tadeusz Paszko

**WPŁYW KONKURENCJI MIĘDZY Cr^{3+} I Cu^{2+} A Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} LUB Zn^{2+}
NA WIELKOŚĆ ICH SORPCJI ORAZ DESORPCJI W POWIERZCHNIOWYM
POZIOMIE GLEBY PŁOwej WYTWORZONEJ Z PYŁU (HAPLIC LUVISOLS)**

Słowa kluczowe: gleba, chrom, miedź, sorpcja konkurencyjna, desorpcja.

Abstrakt

W badaniach modelowych określano (w układach trójskładnikowych) wpływ Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{3+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} na sorpcję i desorpcję Cr^{3+} i Cu^{2+} w powierzchniowej warstwie gleby płowej wytworzonej z pyłu (Haplic Luvisols). Wyniki porównano z doświadczeniami przeprowadzonymi w układach jedno- i dwuskładnikowych. Kationy Cr^{3+} miały wpływ na wielkość niespecyficznej i specyficznej sorpcji Cu^{2+} , i odwrotnie. W układach trójskładnikowych oba rodzaje sorpcji tych kationów były ograniczane najbardziej efektywnie przez Pb^{2+} i w małym stopniu przez kationy Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} . Kationy Cr^{3+} i Cu^{2+} ograniczały najbardziej sorpcję specyficzną Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{3+} i Zn^{2+} , i w mniejszym stopniu ich sorpcję niespecyficzną.

INFLUENCE OF COMPETITION BETWEEN Cr^{3+} AND Cu^{2+} WITH Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} OR Zn^{2+} ON VOLUME OF THEIR SORPTION AND DESORPTION IN THE TOP HORIZON OF GREY-BROWN PODZOLIC SOIL DERIVED FROM SILT (HAPLIC LUVISOLS)

Key words: soil, chromium, copper, competitive sorption, desorption.

Abstract

Model testing of the influence of Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{3+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} on Cr^{3+} and Cu^{2+} sorption and desorption in three-component systems in the top horizon of grey-brown podzolic soil derived from silt (Haplic Luvisols) was performed. The results were compared with experiments carried out with one- and two-component sets. Cr^{3+} cations had an effect on the volume of non specific and specific Cu^{2+} sorption and vice versa. In three-component systems, both kinds of sorption of these cations were limited most effectively by Pb^{2+} and, to a small degree, by Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} cations. Cr^{3+} and Cu^{2+} cations diminished most significantly the specific sorption of Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{3+} and Zn^{2+} and, to a lesser extent, their non specific sorption.