

Ćwiczenie 5: Sorpcyjne właściwości gleb

Zalecana literatura:

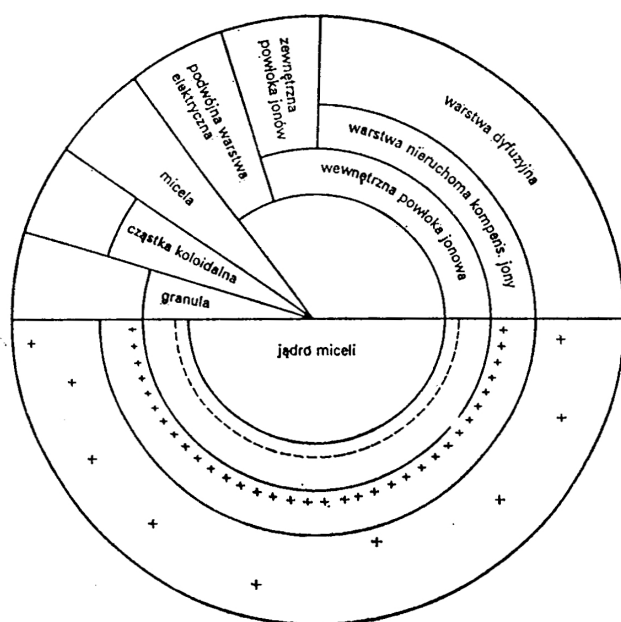
„Geneza, analiza i klasyfikacja gleb”- Mocek A., Drzymała S., Wyd. UP w Poznaniu, 2010, strony 198-216,
„Gleboznawstwo” - red. S. Zawadzki, PWRiL, W-wa, 1999. strony 205-219
„Badania ekologiczno-gleboznawcze” – Bednarek i in. PWN, W-wa, 2004, str.176-200.
polecam: www.au.poznan.pl/kgir/dydaktyka/w-3.doc
oraz <http://karnet.up.wroc.pl/~pwoz/koloidy.html>)

O zjawiskach sorpcyjnych zachodzących w glebach decydują silnie zdyspergowane cząstki koloidalne, tworzące tzw. **KOMPLEKS SORPCYJNY** gleby. Są to koloidy mineralne oraz organiczne. Koloidy mineralne to głównie minerały ilaste (montmorylonit, kaolinit, illit, wermikulit, chloryt) oraz krystaliczne tlenki żelaza i glinu. Koloidy organiczne to próchnica (kwas humusowy) i kompleksy mineralno-próchniczne.

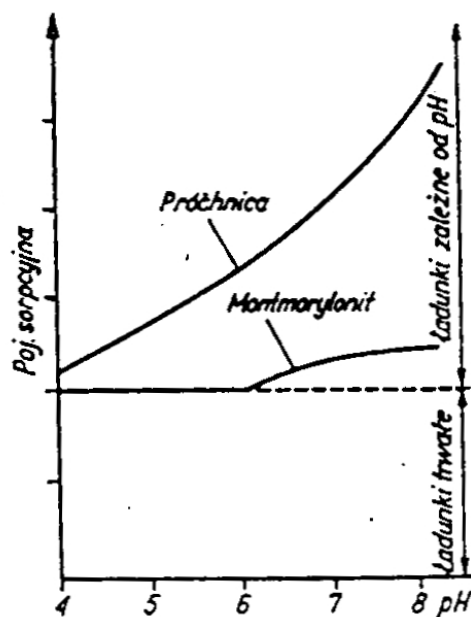
W chemii fizycznej wyróżnia się procesy: adsorpcji i absorpcji.

- Absorpcja - pochłanianie przez sorbenta gazów, par, jonów oraz cząsteczek niezdisocjowanych.
- **Adsorpcja** - procesem zagęszczenia jonów lub cząsteczek na powierzchni sorbenta, zachodzący na granicy faz - zjawiska te określane są mianem sorpcji.

Występowanie sorpcji na powierzchni koloidów jest konsekwencją obecności ładunku elektrycznego na ich powierzchni. Są to głównie ładunki „ujemne” umożliwiające sorpcję kationów, koloidy obdarzone „dodatnim” ładunkiem występują w Polskich glebach w bardzo małych ilościach, dlatego sorpcja anionów jest znikoma.



Rys. 1. Schemat budowy cząstki koloidalnej wyjaśniający obecność ładunków na powierzchni wg Gorbunowa (red. Zawadzki, 1999)

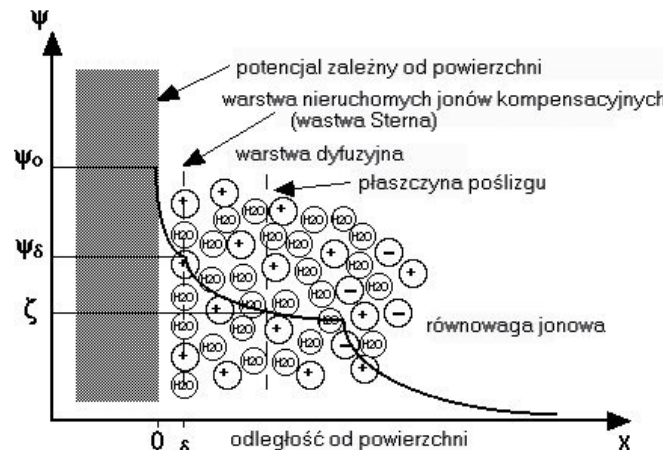


Rys. 2. Wpływ odczynu na wielkość ładunku na powierzchni koloidów (red. Zawadzki, 1999)

Jądro (zwane ultramikonem) może mieć budowę krystaliczną lub amorficzną, a strukturę zbitą lub porowatą. Ujemny ładunek jądra powoduje, że na skutek oddziaływań elektrostatycznych od strony roztworu glebowego tworzą się warstwy jonów (rys. 1 i 3):

- **WPJ (wewnętrzna powłoka jonowa)**, są to jony silnie związane, nieruchome, o ładunku przeciwnym względem jądra - ujemnie lub dodatnio naładowane, które można uznać za część jądra;
- **ZPJ (zewnętrzna powłoka jonowa)**, jony kompensujące ładunek WPJ (o ładunku przeciwnym), tworzą dwie warstwy:

- o **warstwa adsorpcyjna (Sterna-Helmholtza)** – warstwa silnie przylegających do WPJ nieruchomych jonów „+”; są jony nieuwodnione (warstwa Sterna) oraz jony zhydratyzowane (warstwa Helmholtza),
- o **warstwa dyfuzyjna** - jony „+” oddalone od WPJ i podlegające zjawisku **sorpcji wymiennej**. Słabiej związane mogą przenikać do roztworu glebowego, jak też jony z roztworu mogą przenikać do tej warstwy. Koncentracja jonów maleje wprost proporcjonalnie do wzrostu odległości od powierzchni cząsteczki koloidalnej, aż do osiągnięcia stanu równowagi jonowej z roztworem.

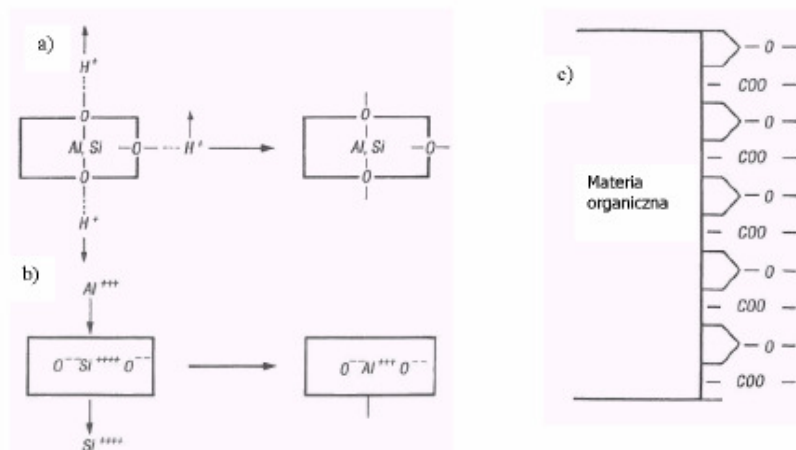


Rys. 3 . Rozkład wielkości potencjału elektrycznego wokół cząsteczki koloidalnej (<http://karnet.up.wroc.pl/~pwoz/koloidy.html>)

Na granicy warstwy jonów nieruchomych (w. Sterna-Holmholtza) i ruchomych jonów warstwy dyfuzyjnej, powstaje płaszczyna poślizgu, w której tworzy się dodatkowy potencjał elektryczny (ściślej elektrokinetyczny). Potencjał ten, określany jako **potencjał Zeta**, zwiększa potencjalną pojemność sorpcyjną koloidów glebowych.

Ze względu na genezę ujemnych ładunków koloidów glebowych wyróżnia się

- **ładunki trwałe**
- **ładunki zależne od pH**



Rys. 4. Powstawanie ujemnych ładunków na powierzchni koloidów mineralnych i organicznych. a i c – ładunki zależne od pH, b – ładunki trwałe – izomorficzna wymiana.

Ładunki trwałe - niezależne od odczynu.

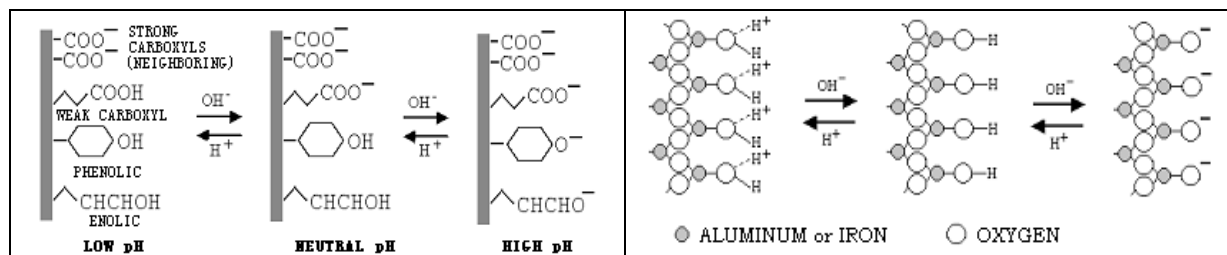
Ładunki takie powstają w wyniku izomorficznej wymiany atomu w sieci kryształu na atom o niższej wartościowości, przy czym podstawiany jon ma rozmiar zbliżony do atomu pierwotnego, a struktura kryształu nie ulega zmianie (rys. 4b). Podstawienie atomów zachodzi zarówno w warstwach tetraedrycznych (krzemowych), jaki i oktaedrycznych (glinowych):

- w warstwach tetraedrycznych w miejsce krzemu Si^{+4} podstawiany jest glin Al^{+3}
- w warstwach oktaedrycznych glin Al^{+3} podstawiany jest jonami Mg^{+2} i Fe^{+2} .

Ujemny ładunek powstający po izomorficznej wymianie jest trwały i niezależny od pH. W montmorylonicie podstawienie może występować w obu warstwach, jednak większa ilość ładunków powstaje w wyniku podstawień w warstwach oktaedrycznych. Natomiast w illicie, gdzie podstawienie zachodzi także w obu warstwach, więcej ładunków powstaje w warstwie tetraedrycznej.

Ładunki zależne od pH:

Koloidy mineralne	Koloidy organiczne
<p>Źródłem ładunków są niewysyczone wartościowości na krawędziach krystalicznych struktur pakietowych. Ponadto na powierzchniach płaszczyn, np. kaolinitu, wystają grupy wodorotlenowe (-OH), stanowiące punkty wymiany jonów (rys. 3a). Wodór z tych grup oddysocjowuje przy wysokim pH (zjawiska buforowania), a na powierzchni koloidu powstaje ujemny ładunek, którego nośnikiem jest O⁻. Tego rodzaju „-” ładunki stanowią większość ładunku w dwuwarstwowych minerałach ilastych (1:1). W minerałach trójwarstwowych (2:1), ładunki zależne od pH stanowią do 25% ogólnej liczby ładunków i występują głównie w narożach krawędziach na krawędziach zniszczonych struktur krystalicznych (rys. 2).</p>	<p>W związkach humusowych (próchnicy) występują grupy funkcyjne:</p> <ul style="list-style-type: none"> • karboksylowa (-COOH), • fenolowa (-OH), • wodorotlenowa (-OH, <u>tu jako hydroksylowa</u>). <p>W grupach tych wodór związany jest słabym wiązaniem kowalencyjnym i może oddysocjowywać przy wyższym pH. Zjawiska te związane są z tzw. właściwościami buforowymi gleb. Po dysocjowaniu wodoru na koloidach powstają ujemne ładunki. W miejsce wodoru może być przyłączony ponownie kation wodoru lub równoważna ilość innego kationu kationów.</p>



Rys.5. Mechanizm powstawania ujemnych ładunków w koloidach próchnicznych o tlenkach glinu (Józefaciuk 2004)

Sorpcja wymienna polega na wymianie jonów pomiędzy roztworem glebowym a koloidalnym kompleksem sorpcyjnym. W miejsce jonów zaadsorbowanych na powierzchni koloidów glebowych wchodzi równoważna chemicznie ilość jonów z roztworu glebowego. Podczas reakcji wymiany ustala się stan dynamicznej równowagi między ilością i strukturą kationów występujących w roztworze glebowym a ilością odpowiednich jonów w kompleksie sorpcyjnym. Sorpcja wymienna dotyczy głównie kationów: Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, NH₄⁺, H⁺ oraz Al³⁺.

Pojemność sorpcyjną gleby, wyrażaną w jednostkach elektrochemicznych, wyznacza sumaryczna ilość wszystkich wymiennie sorbowanych jonów.

1 cmol(+)/ kg gleby = 1 mmol(+)/100 g gleby = 1 me/100 g gleby

mval/kg = [(mmol/100g) x 10] x wartościowość pierwiastka

1 me wyraża sorpcję jednego ładunku „+”, jonu. **Miligramorównoważnik (mgR)** to masa substancji, która zastępuje lub wiąże 1 mg wodoru (jeden „+”), obliczana przez podzielenie masy atomowej (lub cząsteczkowej) przez wartościowość jonu.

Przykład: Mg⁺² (masa atomowa 24) elektrochemicznie jest równoważny dwóm jonom H⁺, a masa Mg która może zastąpić 1 mg H wynosi 24/2 = 12 mg. Inne przykłady mgR:

$$Ca = \frac{40}{2} = 20 \text{ mg}$$

$$K = \frac{39}{1} = 39 \text{ mg}$$

$$Na = \frac{23}{1} = 23 \text{ mg}$$

$$CaCO_3 = \frac{40 + 12 + 3 \times 16}{2} = 50 \text{ mg}$$

$$MgCO_3 = \frac{24 + 12 + 3 \times 16}{2} = 42 \text{ mg}$$

$$CaO = \frac{40 + 16}{2} = 28 \text{ mg}$$

CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA SORPCJĘ

1. Budowa sorbenta

Poszczególne koloidy (sorbenty) obdarzone są różną wielkością ładunku. Rodzaj sorbenta, wielkość powierzchni sorpcyjnej i wielkość ładunku decyduje o ilości wiązanych jonów oraz o energii wiązania poszczególnych jonów (kolejności wiązania). Poniżej zestawiono przykładowe pojemności sorpcyjne wybranych sorbentów:

Koloid	Pojemność sorpcyjna cmol ₍₊₎ /kg
Montmorylonit	80-120
Kaolinit	3-15
Illit	20-50
Chloryt	10-40
Wermikulit	100-200
Tlenki Fe I Al	4
Alofan	100
Próchnica	150-300

2. Odczyn

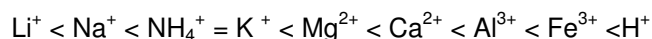
Odczyn wpływa na ilości ujemnych ładunków, w zależności od budowy koloidu różna jest ilość ładunków zależnych od pH (rys. 2). Wapnowanie wykonane przed wysianiem nawozu, wpływa na wzrost pH i zwiększa pojemność sorpcyjną gleby.

3. Rodzaj kationu

Wzajemne wypieranie się kationów nie odbywa się zgodnie z prawem działania stężeń jak również zgodnie z energią sorpcji i desorpcji kationów. Energia potrzebna do zasorbowania kationów maleje wraz ze wzrostem wartościowości, a przy równej wartościowości, maleje wraz ze wzrostem masy atomowej kationu.

Zjawisko sorpcji dotyczy jonów uwodnionych. Dla jonów uwodnionych średnica maleje w kierunku od Li⁺ do H⁺. Jony słabo uwodnione (z prawej) mają mniejszą średnicę i są łatwiej sorbowane niż silnie uwodnione jony jednowartościowe (z lewej). Wodór jest tutaj wyjątkiem, choć jest najmniejszy i ma najmniejszą masę, zachowuje się jak jon dwu- lub trójwartościowy, jest najsilniej uwodniony i jednocześnie najsilniej sorbowany.

Szereg elektrochemiczny kationów – wskazuje na wielkość energia wejścia do kompleksu sorpcyjnego. Kationy łatwo sorbowane są trudno usuwalne z KS.



← Wzrost energii adsorpcji kationów [wejścia do kompleksu sorpcyjnego]

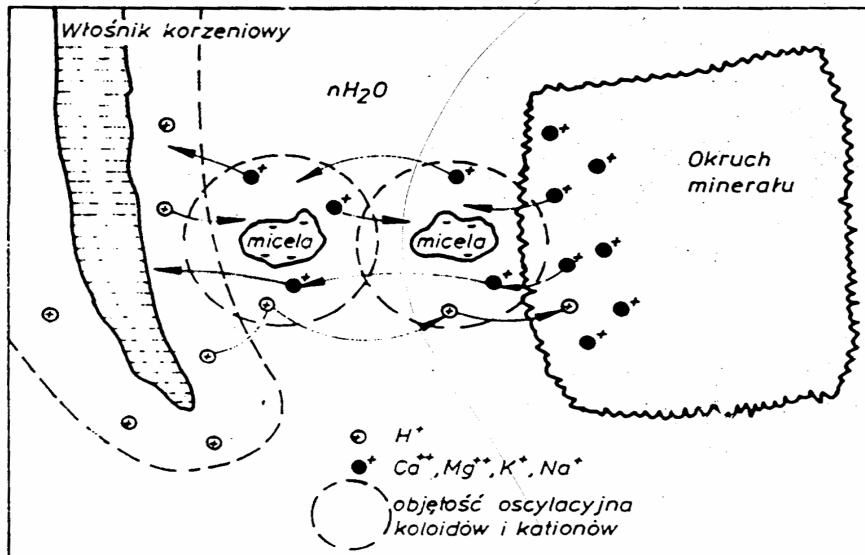
→ Wzrost energii desorpcji kationów [wyjścia z kompleksu sorpcyjnego]

Uogólniając:

- Ładunek elektryczny zależy od wartościowości kationu,
- jony o małym promieniu w stanie dehydratacji wykazują większą gęstość ładunku na jednostkę objętości i silnie się uwadniają, co zwiększa ich promień w stanie hydratacji (szczególnie jonu jednowartościowe),
- wzrost promienia w stanie hydratacji zwiększa odległość między jądrem i naładowaną powierzchnią koloidów,
- wzrost odległości od powierzchni koloidów zmniejsza siły oddziaływania i wiązania,
- najmniejszą energią wejścia do kompleksu sorpcyjnego wykazuje H⁺, następnie jony trójwartościowe, dwuwartościowe, a najmniejszą jonu jednowartościowe. Przy jednakowej wartościowości łatwiej sorbowane są kationy o większej masie (mają mniejszą energię wejścia)
- Kationy łatwo sorbowane (o małej energii wejścia) są trudniej usuwalne z kompleksu sorpcyjnego (wykazują dużą energię wyjścia).

4. Stężenie jonów w roztworze glebowym

Sorpcja wymienna jest procesem dynamicznym, w którym w sposób ciągły ustala się dynamiczna równowaga między stężeniem i składem jonów w roztworze glebowym i ich „reprezentacją” w kompleksie sorpcyjnym. Duże stężenie jonów w roztworze glebowym zwiększa ich sorpcję, w ten sposób jony o dużej energii wejścia (słabo sorbowane) mogą również przenikać do kompleksu sorpcyjnego (np. Na^+).



Rys. 6 Wymiana jonów w środowisku glebowym (Mocek i in. 2004)

METODY OZNACZANIA CAŁKOWITEJ KATIONOWEJ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ [CEC]

Ponieważ w większości gleb świata dominują koloidy mineralne i organiczne o ładunku ujemnym, rozważana jest głównie kationowa pojemność sorpcyjna. W charakterystyce sorpcji wymiennej używane są pojęcia: kationy wymienne, suma zasad i pojemność wymienna kationów.

Kationy wymienne – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , H^+ są to wymienne formy poszczególnych kationów występujących w glebie. Powszechnie oznacza się 5 kationów: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , H^+ , które stanowią absolutną większość (>99%) w kompleksie sorpcyjnym.

Suma zasad S (ang. TEB) – jest to suma kationów o charakterze zasadowym, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , zabsorbowanych przez glebę wyrażona w [mmol(+)/100 g], [me/100 g], lub [cmol(+)/ kg].

Metody oznaczania:

- Sumowanie poszczególnych kationów zasadowych, przy czym każdy oznacza się oddzielnie w wyciągu glebowym uzyskany przez przemywanie gleby roztworami soli. Kationy wyparte z kompleksu oznacza się dostępnymi metodami.
- Wyparcie z gleby kationów zasadowych przy użyciu kwasów np. HCl [w metodzie Kappena], wyniku reakcji część kwasu zostaje zobojętniona. Odpowiada to sumie wymiennych kationów zasadowych, a określa się ją przez miareczkowanie zasadą nadmiaru kwasu pozostałego w przesączu po reakcji z glebą.

Ogólne kryteria interpretacji sumy zasad:

Klasa S	S [cmol(+)/kg]	Warunki siedliskowe
niska	< 5	dystroficzne
średnia	5 - 15	mezotroficzne
wysoka	>15	eutroficzne

Pojemność wymiany kationów PWK (ang. CEC) - jest to suma wszystkich kationów zasadowych (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) i kwasowych (H^+ , Al^{3+}) zabsorbowanych przez glebę. Wyrażamy ją w: [me/100 g], [cmol(+)/kg]. Ponieważ wielkość ujemnego ładunku wielu koloidów zależy od pH gleby, stąd także PWK zależna jest od pH gleby, stąd wyróżnia się dwa rodzaje pojemności sorpcyjnej:

- **Efektywna lub rzeczywista, PWE lub PWKr** – odnosi się do naturalnego pH gleby i określa aktualne zdolności sorpcyjne.
- **Potencjalna, PWKp** – występuje po wapnowaniu lub w glebach naturalnie zasobnych w węglany, standardowo przyjmuje się wartość pH 8,2 (jest nieadekwatna dla gleb o odczynie kwaśnym).
Standardowo PWK oznaczana roztworem buforowanym do pH 7 (Bednarek i in. 2004).

Metody oznaczania KPW

- **Pośrednio** przez zsumowanie poszczególnych kationów.
Np. próbka gleby traktowana jest roztworem $BaCl_2$ w celu wysycenia wszystkich potencjalnych pozycji wymiennych, następnie po reakcji w roztworze oznaczana jest zawartość wypartych jonów zasadowych Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , a jony kwaśne (H^+ , Al^{3+}) oznaczane są odrębnie (metodą Sokołowa);
- **Bezpośrednio** na podstawie analizy jednego kationu, którym wysyconane są wszystkie miejsca wymiany jonów, przy użyciu octanów lub chlorków: amonu lub baru, a ilość kationów zasorbowanych z tych soli (np. baru) jest miarą pojemności wymiennej kationów.
Np. próbka tak jak powyżej traktowana jest roztworem $BaCl_2$ w celu wysycenia wszystkich potencjalnych pozycji wymiennych (w uzyskanym roztworze oznaczyć można stężenia wypartych jonów zasadowych), a następnie desorbuje się bar roztworem 1M Mg^{2+} lub 1M NH_4^+ , a ilość wypartego baru w relacji do masy próbki wyznacza pojemność sorpcyjną.

Ogólne kryteria interpretacji KPW [cmol₍₊₎/kg]

Klasa KPW	Martin i Nolin, 1991	European Soil Bureau,
b. niska	< 6	
niska	6 - 12	< 15
średnia	12 - 25	15 - 40
wysoka	25 - 40	> 40
b. wysoka	> 40	

Stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami V - procentowy udział kationów zasadowych (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+) w całkowitej pojemności sorpcyjnej. jest również ważną cechą żyzności gleby:

$$V [\%] = \frac{S}{PWK} \times 100$$

gdzie: S, PWK - odpowiednio suma zasad i pojemność wymienna kationów (w jednakowych jednostkach).

W glebach uprawnych stopień wysycenia zasadami jest ważnym wskaźnikiem agrotechnicznej jakości gleby. Przyjąć można, że przy pH około 5-6 wysycenie zasadami wynosi około 50 %, wartości poniżej 25% wskazują na szczególne narażenie gleb na szybkie zakwaszenie i degradację chemiczną. Generalnie $V < 50\%$ wskazuje na wadliwy sposób uprawy, V na poziomie 50 - 75 % również wskazuje błędy agrotechniczne, dopiero wartości powyżej 85% świadczą o dobrym stanie fizykochemicznym gleby (dobrej agrotechnice).

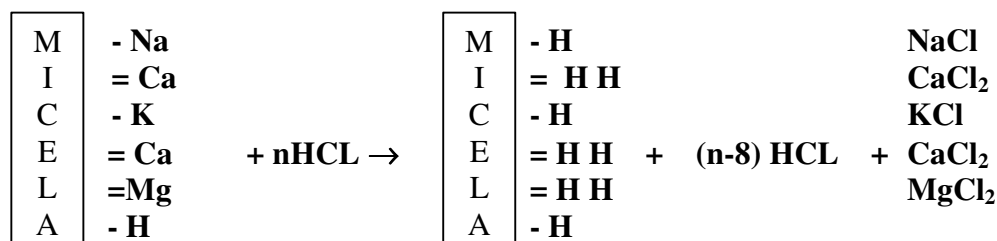
W najłżejszych glebach uprawnych, wytworzonych z piasków luźnych, nawet mimo właściwie wykonywanych zabiegów, trudno jest uzyskać wysoką jakość agrotechniczną gleby. Duże nakłady pracy i środków, przy plonowaniu uzależnionym od rozkładu opadów powodują, że takie często przeznaczane są pod zalesienia lub na cele nierolnicze (klasy bonitacyjne VI, VIz).

Oznaczanie sumy zasad metodą Kappena - **Metoda stosowana TYLKO w glebach bezwęglanowych, nie jest używana w badaniach naukowych !!**. Jest jednak prosta, pozwala na zrozumienie mechanizmu desorpcji i wymiany jonów oraz umożliwia szybkie rozpoznanie badanej cechy w utworach bezwęglanowych.

1. 20 g gleby powietrznie suchej umieścić w butelce plastikowej o pojemności co najmniej 120 cm³
2. Dodać 100 cm³ 0,1 M HCl i wytrząsać przez 2 godz. na mieszadle rotacyjnym przy prędkości obrotowej około 40 obr./min.
3. Następnie przefiltrować zawiesinę przez średni sączonek, odrzucając pierwsze krople przesączu.
4. Pobrać pipetą 25 cm³ przesączu i przenieść do kolby stożkowej o pojemności 100 cm³.

5. Dodać 2-3 krople 1 % fenoloftaleiny i miareczkować pozostały w ekstrakcie kwas roztworem 0,1 M NaOH do słabo różowego zabarwienia utrzymującego się przez 15-20 s. (próbki można miareczkować potencjometrycznie do pH 8,25).
6. Zmiareczkować roztwór „0” w 2-3 powtórzeniach - pobierać dokładnie w taką samą objętość 25 cm³ 0,1 M HCl dadawanego do naważek gleby, przenieść do kolb stożkowych, dodać 2-3 krople 1 % fenoloftaleiny i miareczkować jak powyżej.

Schemat reakcji:



Obliczanie wyników:

Suma wymiennych kationów zasadowych obliczana jest ze wzoru:

$$S = mgR_{NaOH} \times \frac{100}{20 \times \frac{V}{V_c}} = ("0" - a) \times m_{NaOH} \times 20 \left[\frac{me}{100g} = cmol_{(+)} \times kg^{-1} \right]$$

- a – objętość 0,1 m NaOH zużyta do miareczkowania badanego ekstraktu, cm³
- „0” – objętość 0,1 m NaOH zużyta do miareczkowania roztworu 0,1 M HCl, cm³ (średnia z powtórzeń),
- V – objętość ekstraktu wzięta do miareczkowania, tj. 25 cm³,
- V_c – objętość roztworu 0,1 M HCl do zalania naważki, tj. 100 cm³,
- M – stężenie molowe roztworu NaOH,
- 100/(20× v/v_c) – przeliczenie na 100 gram gleby, tj. 20

W glebach o ilastych lub o dużej zawartości materii organicznej (tj. dużej pojemności sorpcyjnej) naważkę należy zmniejszyć do 10 g, a suma jonów zasadowych wyznaczyć z odpowiednio przekształconego wzoru ×:

$$S = mgR_{NaOH} \times \frac{100}{10 \times \frac{V}{V_c}} = ("0" - a) \times m_{NaOH} \times 40 \left[\frac{me}{100g} = cmol_{(+)} \times kg^{-1} \right]$$

