

GEOCHEMIA PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W GLEBACH

UKD 550.422/.424:543.063:549-2:631.41

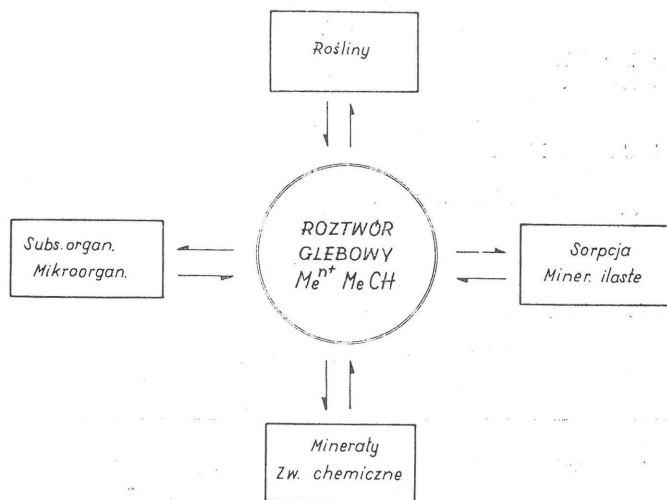
Zawartość oraz rozmieszczenie pierwiastków śladowych w glebach zależą od różnych czynników wpływających na rozwój procesu glebotwórczego. Do czynników najsilniej warunkujących występowanie wymienionych składników zalicza się rodzaj skały macierzystej, warunki klimatyczne, a także chemiczne właściwości pierwiastków.

Chemiczne właściwości pierwiastków określają ich zachowanie w środowiskach hipergenicznych, a przede wszystkim decydują o migracji, która jest jednym z podstawowych procesów wpływających na obieg pierwiastków w środowisku glebowym (tab. I).

W klimatycznych warunkach Polski przeważają w glebach procesy migracji wodnej. Stężenie pierwiastków śladowych osiąga pewien stan równowagi, dzięki czemu ustala się w określonych rodzajach i typach gleb charakterystyczny dla nich zakres zawartości (7). Wynika on z równowagi jonowej między fazą ciekłą i stałą gleb oraz z wpływu czynników biogennych (ryc. 1). Zakresy stężeń poszczególnych pierwiastków śladowych w glebach Polski mieszczą się na ogół w granicach wartości 0,1 ppm (Cd) do 10 000 ppm (Ti) (ryc. 2).

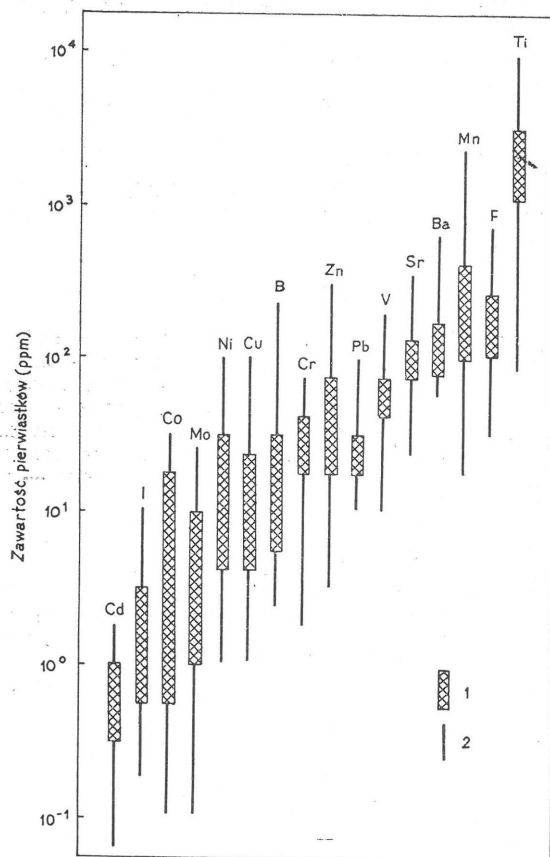
Rozpuszczalność pierwiastków śladowych, a przede wszystkim metali ciężkich w roztworach wodnych uwarunkowana jest ściśle stężeniem jonów wodorowych oraz potencjałem oksydacyjno-redukcyjnym. W środowiskach oksydacyjnych w zakresie wysokich wartości pH (8–12) przeważają trudno rozpuszczalne związki metali. W roztworach kwaśnych utrzymują się pierwiastki w postaci kationowej, nawet przy wysokim potencjale oksydacyjnym, a w warunkach silnie alkalicznych powstają aniony kompleksowe.

Aktywność wszystkich jonów kompleksowych, które dominują w roztworach glebowych zmienia się w znacznym stopniu pod wpływem odczynu (ryc. 3). Aktywność kompleksów kationowych maleje w miarę wzrostu pH, przy czym największe zmiany zachodzą w wypadku FeOH^{2+} , a najslabsze — w stężeniach MnOH^+ . Natomiast aniony kompleksowe np. H_2BO_3^- , HMoO_4^- wykazują wzrost aktywności w środowiskach alkalicznych.



Ryc. 1. Schematyczny obieg pierwiastków śladowych w glebie.

Fig. 1. Scheme of cycling of trace elements in soil.



Ryc. 2. Pierwiastki śladowe w powierzchniowych poziomach gleb Polski według A. Kabaty-Pendias i H. Pendiasa (6).

1 — zawartość najczęściej spotykana, 2 — zakres zawartości.

Fig. 2. Trace elements present in surface soil horizons in Poland, after A. Kabata-Pendias and H. Pendias (6).

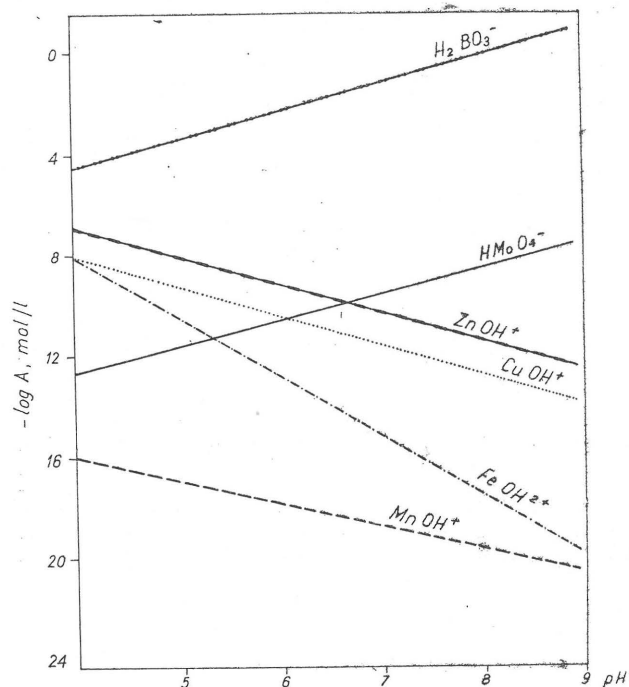
1 — most common content, 2 — range of content.

Tabela I

MIGRACJA PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH
W ŚRODOWISKACH HIPERGENICZNYCH

KATIONY	ANIONY
Migracja bardzo aktywna	
Sr	B, Br, F
Migracja aktywna	
Ag, Hg, Mn, Ba, Be, Cs, Li, Ti	As, Ge, Sb, Sn
W środowisku kwaśnym	
Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, Co,	
W środowisku redukcyjnym	
Fe, Mn	Mo, Se, U, V
Migracja mało aktywna	
W środowisku kwaśnym	
Cr, Bi, Ga, Ti, Th	
W środowisku zasadowym	
Ta, W, Zr	

Zależności te ilustrują zmiany stężenia pierwiastków śladowych w naturalnych roztworach glebowych (tab. II). Maksymalne stężenie niektórych metali ciężkich (Fe, Mn, Zn, Cu), wynoszące sumarycznie 200 $\mu\text{mol/l}$, przypada na gleby silnie kwaśne. Analogiczna wartość dla gleb o odczynie obojętnym



Ryc. 3. Rozpuszczalność kompleksowych jonów pierwiastków śladowych w roztworze glebowym w zależności od odczynu.

Fig. 3. Solubility of complex ions of trace elements in soil solution, depending on its pH value.

Tabela II

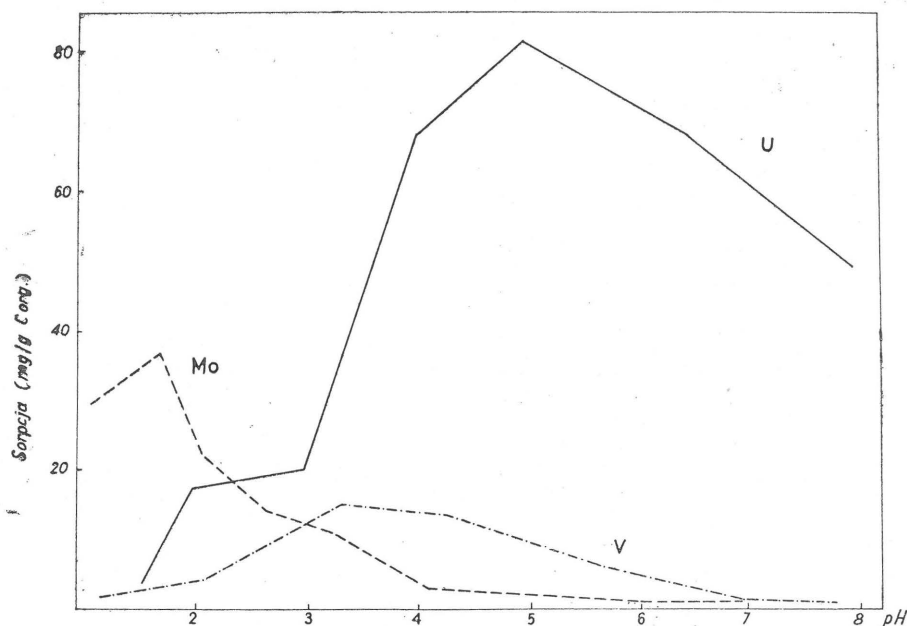
PIERWIASTKI ŚLADOWE W NATURALNYCH
ROZTWORACH GLEBOWYCH (PPB)

Gleby	Fe	Mn	Zn	Cu	Co	Mo	B	Σ kat. $\mu\text{mol/l}$
piasko- wé pH 4—4,5	1000	8000	1700	76				200
lessowo pH 5,5—6,5	500	5000	500	20				100
glinias- to pH 7—7,5	200	100	100	50	0,5	5	200	10
redziny pH 7,5	100	700	300	50	5	3	800	20

wynosi 10—20 $\mu\text{mol/l}$. Intensywność przechodzenia metali z fazy zasorbowanej do roztworu glebowego zależy także w dużym stopniu od odczynu. W glebach lekkich, kwaśnych, o małej pojemności sorpcyjnej wiązane są nieznaczne ilości miedzi, ale podlegają one szybkiej desorpcji i odwrotnie; proces uwalniania miedzi związanej w dużych ilościach przez ciężkie gleby o odczynie obojętnym przebiega powoli (4, 5).

Każdy kation utrzymuje się w roztworze o określonym stężeniu jonów wodorowych, poniżej którego wytrąca się w postaci różnych związków chemicznych, w zależności od obecnych anionów. W tabeli III podano wartości pH, przy których następuje zapoczątkowanie procesu wytrącania kationów. Jedynie kationy Ag^+ , Hg^+ i Mn^{2+} mogą występować w roztworach alkalicznych, należą więc do pierwiastków o dużej zdolności migracyjnej w różnych środowiskach hipergenicznych.

Rozpuszczalność metali zależy w dużym stopniu od związku chemicznego, w jakim one występują. Na ogół węglany metali są znacznie łatwiej rozpuszczalne od siarczków. Poza wpływem anionów, aktywność pierwiastków śladowych w środowisku gle-



Ryc. 4. Sorpcja molibdenu, wanadu i uranu przez substancję organiczną w zależności od odczynu. Według Bloomfielda i Kelso (1).

Fig. 4. Sorption of molybdenum, vanadium and uranium by organic matter, depending on pH; after Bloomfield and Kelso (1).

Tabela III

ODCZYN ROZTWORU * PRZY WYTRĄCANIU SIĘ WODOROTLENKÓW POSZCZEGÓLNYCH METALI

Kation	pH	Kation	pH
Mg ²⁺	10,5	Cr ³⁺	5,3
Ag ⁺	9,0	Fe ³⁺	4,5
Mn ²⁺	8,8	Bi ³⁺	4,5
Hg ²⁺	8,0	U ²⁺	4,2
Co ²⁺	6,8	Al ³⁺	4,1
Cd ²⁺	6,7	Ga ³⁺	3,5
Ni ²⁺	6,7	Sn ²⁺	3,0
Pb ²⁺	6,0	Sn ⁴⁺	2,0
Bo ²⁺	5,7	Zr ⁴⁺	2,0
Fe ²⁺	5,5	Ti ⁴⁺	1,6
Cu ²⁺	5,4	Sb ³⁺	0,9
Zn ²⁺	5,2		

* Wartości pH zestawiono według Mickiewicza i in. (8). Inni autorzy podają różne wartości, ale na ogół zbliżone do przedstawionych w tabeli.

bowym jest regulowana procesami sorpcji przez mineralne i organiczne kompleksy. Dodatkowym czynnikiem, decydującym o całokształcie przedstawionych procesów, jest trwałość chelatów organicznych, które wiążą metale ciężkie w postaciach łatwo rozpuszczalnych. Szereg trwałości chelatów poszczególnych pierwiastków, zestawiony przez U. Förstnera i G. Müllera (2), przedstawia się następująco:

Hg > Cu > Sn > Pb > Ni > Co > Cd > Fe > Zn > Mn > Sr

Największą aktywność sorpcyjną w stosunku do metali ciężkich przejawiają w glebie konkrecje żelaziste i manganowe. Wodorotlenki tych metali wykazują szczególną siłę wiązania większości pierwiastków śladowych (3, 9). Tak więc rozmieszczenie tych składników w poziomach glebowych nie jest równomierne i odznacza się punktową koncentracją w miejscach skupienia poszczególnych konkrecji (tab. IV).

Szczególną rolę w procesach wiązania pierwiastków śladowych spełnia substancja organiczna, której aktywność sorbowania układu się — pod wpływem pH — specyficznie dla każdego metalu (ryc. 4). Spe-

Tabela IV

PIERWIASTKI ŚLADOWE W KONKRECJACH GLEBOWYCH (%); WG NORRISHA (9)

	Konkrecje Fe	Konkrecje Mn
Fe ₂ O ₃	11—42	5—25
MnO ₂	0,1—2	8—21
BaO	0,1—0,2	0,6—2
CoO	0,05—0,1	0,7—3
CuO	0,02—0,09	0,05—0,1
NiO	0,03—0,08	0,1—0,6
PbO	0,05—0,2	0,3—2
ZnO	0,1—0,3	0,04—0,3

Tabela V

PIERWIASTKI ŚLADOWE W POPIELE ORGANICZNEJ SUBSTANCJI GLEBOWEJ (PPM); wg MICKIEWICZA (8)

	KWASY	
	HUMINOWE	FULWOWE
Ag	3	10
Ba	—	30 000
Bi	—	10
Co	—	60
Cu	10	1000
Mn	1000	3000
Mo	10	500
Nb	—	10
Ni	10	60
Pb	3	2000
Ti	20	2000
U	1	60
Zn	100	800
Zr	3	200
Y	6	30

cialnie wysoką pojemnością sorpcyjną w stosunku do metali ciężkich odznacza się organiczna substancja torfowa, co jest jedną z przyczyn wzbogacenia niektórych torfów w te składniki (10, 11). Wiązanie pierwiastków śladowych przez substancję organiczną odgrywa w środowisku przyrodniczym ważną rolę, ponieważ wyłącza okresowo nadmierne ilości pierwiastków śladowych oraz radionuklidów wprowadzonych do środowiska w wyniku technicznej działalności człowieka. Wzrost koncentracji tych

pierwiałtków w organicznych glebach lub organicznych poziomach gleb mineralnych wpływa niekorzystnie na ich biologiczną aktywność (6, 12). Jednak, dzięki wiązaniu pierwiałtków śladowych przez organiczną substancję gleb, składniki te są znacznie wolniej włączane do cyklu geochemicznego. Substancja organiczna wykazuje zróżnicowaną pojemność sorpcyjną w stosunku do metali ciężkich i największe stężenia tych składników przypadają na kwasy fulwowe (tab. V).

Istotne różnice w zawartości pierwiałtków śladowych zachodzą w glebach pod wpływem gospodarczej i technicznej działalności człowieka. Przeróbka kopalni stanowi główne źródła zanieczyszczeń tymi składnikami. Zmienne proporcje w ilości pierwiałtków śladowych wprowadzonych do środowiska przyrodniczego w wyniku technicznej działalności człowieka a stopniem ponownego wiązania tych składników w naturalnym cyklu geochemicznym pozwalają wydzielić grupy pierwiałtków o różnym współczynniku ich potencjalnej akumulacji w biosferze (6). Podzielił na poszczególne grupy przedstawia się następująco:

- 1) pierwiałtki o bardzo wysokim współczynniku akumulacji: Cd, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Cr, Sb, Ag,
- 2) pierwiałtki o wysokim współczynniku akumulacji: Bi, U, Mo, Ba, Mn, Ti, Fe, Se, Te,
- 3) pierwiałtki o średnim współczynniku akumulacji: F, Be, V, Ni, Co, As, Li, Ge, B, Br, I,
- 4) pierwiałtki o niskim współczynniku akumulacji: Sr, Zr, Ta, La.

Wszystkie metale wymienione w pierwszej grupie stwarzają szczególnie duże ryzyko zachwiania równowagi chemicznej w biosferze, jeżeli zostaną wprowadzone w większej ilości do środowiska przyrodniczego. Również pierwiałtki o mniejszym współczynniku akumulacji mogą podlegać nagromadzeniu, zwłaszcza w glebach, ale zjawisko to będzie miało zasięg lokalny, związany z bezpośrednim oddziaływaniem określonego czynnika.

Zarówno naturalna zawartość pierwiałtków śladowych w glebach, jak i stopień zanieczyszczenia tymi składnikami są regulowane w znacznej mierze ich geochemicznymi właściwościami. Wymienione właściwości oraz warunki środowiska glebowego

SUMMARY

Geochemical properties of trace elements control to a great extent their distribution and behaviour in soil profiles. A solubility of trace elements in water solution influences their migration in both hypergenic environment and soils. Their solubility mainly depends on following properties of soil environment: Eh, pH, organic and mineral chelates, organic matter and clay minerals.

An accumulation of trace elements by soil organic matter plays an important role in temporal excluding of those elements from geochemical cycling. Thus organic matter reduces to a certain extent toxic effects of a high concentration of trace elements and especially of heavy metals introduced to the environment. The geochemical balance of trace elements in soils controls deficiency and toxicity of those elements to plants.

wpływają na aktywność pierwiałtków śladowych, od której zależy ich migracja, a także dostępność dla roślin. Tak więc równowaga geochemiczna pierwiałtków śladowych w glebach może warunkować niedobory lub też nadmierne stężenie tych składników dla roślin.

LITERATURA

1. Bloomfield C., Kelso W. I. — The mobilization and fixation of molybdenum, vanadium and uranium by decomposing plant matter. J. Soil Sci. 1973 no. 24.
2. Förstner U., Müller G. — Schwermetalle in Flüssen und Seen. Springer-Verlag 1974.
3. Jenne E. A. — Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentration in soils and water. Adv. Chem. 1968 no. 73.
4. Kabata-Pendias A. — Chemiczny skład roztworów glebowych. Roczn. Glebozn. 1972 nr 23.
5. Kabata-Pendias A. — Copper released from soils treated with CuSO_4 . Ibidem 1976 nr 27.
6. Kabata-Pendias A., Pendias H. — Pierwiałtki śladowe w środowisku biologicznym. Wyd. Geol. 1979.
7. Kabata-Pendias A., Piotrowska M. — Całkowite zawartości mikroelementów w glebach Polski. Mat. IUNG, 1971 S8.
8. Mickiewicz W. F., Suszczyk J. J., Jermolenko W. J. i in. — Bierillij w zonie gipiergienieza. Nauk. Dumka 1977.
9. Norrish K. — Geochemistry and mineralogy of trace elements. Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems. Acad. Press. London 1975.
10. Ratyński W. M. — Znaczenie wodnych roztworów w накоплении редких элементов ископаемыми углями. Очерки Совр. Геохим. i Анал. Chim. 1972.
11. Tiuriukanowa E. B. — Migracja Sr-90 i Cs-137 w почвах. Ibidem 1972.
12. Tyler G. — Heavy metal pollution, phosphatase activity and mineralization of organic phosphorus in forest soil. Soil. Biol. Biochem. 1976.

РЕЗЮМЕ

Геохимические свойства микроэлементов в значительной степени решают о их нахождении и распространении в почвенных разрезах. Растворимость микроэлементов в водных растворах определяет их миграцию в гипергенных средах и в почвах. Эта растворимость зависит главным образом от следующих свойств среды: реакции и окислительно-восстановительных условий, минеральных и органических хелатных соединений, органического вещества и глинистых минералов.

Аккумуляция микроэлементов почвенным органическим веществом играет большую роль во временном выключении этих компонентов из геохимической циркуляции. Благодаря тому органическое вещество может временно ограничивать вредное действие избытка микроэлементов, особенно тяжелых металлов введенных в естественную среду.

Геохимическое равновесие микроэлементов в почвах обуславливает явления недостатка или избытка этих элементов для растений.