

Przemysław Woźniczka, Tadeusz Chodak
Instytut Gleboznawstwa i Ochrony Środowiska Rolniczego
Akademia Rolnicza we Wrocławiu

POMIAR STABILNOŚCI GLEBOWYCH UKŁADÓW KOLOIDALNYCH W GLEBACH

Streszczenie

W obiegu pierwiastków w powierzchniowej warstwie litosfery, w tym szczególnie w środowisku glebowym, istotną rolę odgrywa-
ją zjawiska koagulacji i peptyzacji koloidów glebowych. Zwłaszcza w warunkach klimatu umiarkowanego wilgotnego przy niewła-
ściwym nawożeniu gleb i ich użytkowaniu następuje wzrost sta-
bilności glebowych układów dyspersyjnych, a tym samym roz-
pad ich struktury i w konsekwencji przemieszczenie koloidów z
górných do dolnych części profilu glebowego lub dalej do wód
gruntowych. Zdyspergowane koloidy glebowe, ulegają c prze-
mieszczeniu przenosząc zasorbowane makro i mikroelementy, w
tym szczególnie niebezpieczny dla środowiska fosfor. Sam fos-
for może również wpływać na zwiększenie stopnia dyspersji ko-
loidów glebowych. W związku z tym w niniejszej pracy zdecydo-
wano się podjąć próbę opracowania systemu pomiaru stanu
dyspersji glebowych układów koloidalnych. W tym celu opraco-
wano i wykonano cyfrowy układ do pomiaru potencjału sedy-
mentacyjnego. Koncepcja pomiaru opiera się na zmodyfikowa-
nej metodzie potencjału sedymentacji, wykorzystując zjawisko
powstawania różnic potencjałów elektrycznych w zawieszinie gle-
bowej podczas sedymentacji czystej fazy stałej (Efekt Dorna).
Wstępne wyniki pomiarów wskazują na przydatność tego rodza-
ju urządzeń. Na ich podstawie można w sposób pośredni okre-
dzać i porównywać stabilność glebowych układów dyspersyjnych
gleby o zbliżonych właściwościach fizyko-chemicznych.

Słowa kluczowe: koloidy glebowe, potencjał sedymentacji, po-
tencjał Zeta, dyspersja.

Wstęp

Zjawiska dyspersji i koagulacji zachodzące pomiędzy mineralnymi, organicz-
nymi i mineralno-organicznymi cząstkami fazy stałej gleb wpływają w sposób
pośredni lub pośredni na większość procesów fizyko-chemicznych za-

chodzących w środowisku glebowym. W warunkach klimatu umiarkowanego wilgotnego z przewagą opadów nad parowaniem, procesy te prowadzą często do przemieszczania najbardziej rozdrobnionej, koloidalnej części fazy stałej gleby (koloidów glebowych) z powierzchniowej do dolnej części profilu glebowego oraz często dalej do wód gruntowych.

Konsekwencją tego niekorzystnego zjawiska jest ubożenie powierzchniowych poziomów gleb w i³ koloidalny i zwi¹zki próchniczne co objawia się pogorszeniem trwałości struktury glebowej oraz w³aciwości powietrzno-wodnych gleb jak również wymywaniem składników odżywczych dla roślin zabsorbowanych na zewnętrznych krawędziach siatek krystalicznych koloidów mineralnych i koloidów organicznych [Sharpley 1995; McDowell, Sharpley 2001; Turner, Haygarth 2000].

Proces ten ma niekorzystny wpływ na środowisko. Wysoko zdyspergowane koloidy glebowe wymyte z gleb w wyniku erozji powierzchniowej lub procesu eluwalnego dostają się do otwartych zbiorników wodnych, powodując ich eutrofizację. Szczególnie problem ten dotyczy fosforu. • źródłem emisji fosforu do środowiska jest m. in. rolnictwo przez stosowanie nawożenia mineralnego oraz organicznego gleb. Zwi¹zki fosforu dostają się do gleb w wyniku nawożenia, są sorbowane przez koloidy glebowe i w tej postaci mogą zostać przemieszczone do dolnych części profilu glebowego a następnie do wód powierzchniowych [Sharpley i in. 1995; Klatt i in. 2004; Chodak 2000, 2004].

Współczesne metody określania stanu dyspersji cz¹stek o rozmiarach koloidalnych wynikają z teorii Derjaguina - Landau - Verwey - Overbeek (DLVO). Teoria ta opisuje układ zbudowany z czystych hydrofobowych koloidów, wokół których powstaje podwójna warstwa elektryczna. Jony znajdują się najbliżej jądra koloidu są z nim związane w sposób trwały, tworzą tzw. wewnętrzną warstwę jonów kompensujących. W miarę wzrostu odległości od jądra koloidu tworzy się zewnętrzna warstwa ruchomych jonów o znaku przeciwnym do jonów kompensujących ładunek jądra koloidu.

Pomiędzy warstw¹ jonów wewnętrznej i zewnętrznej warstwy elektrycznej występuje różnica potencjałów elektrycznych, która jest wypadkową sumy ładunków jonów występujących w obu warstwach elektrycznych. Różnica ta określana jest potencjałem Zeta [ζ]. Teoria DLVO ma zastosowanie tylko do układów homogenicznych. Na jej podstawie opracowano cztery metody pomiarów potencjału Zeta. Są to metody wykorzystujące zjawiska elektroforezy, elektroosmozy, potencjału przepływu oraz potencjału sedymentacji.

Opracowanie metody obiektywnego określenia stanu dyspersji koloidów glebowych naraża wielu problemów wynikających z heterogenicznego charakteru koloidów glebowych, tworzących układy polidispersyjne. Zawartość materii organicznej, tlenków i wodorotlenków żelaza i glinu, obecność mikroorganizmów glebowych jak również ilości i skład mineralogiczny poszczególnych frakcji granulometrycznych gleb przy różnym zakresie pH i stężeniu elektrolitu w szerokim zakresie wpływają na stabilność koloidów glebowych [Kjellander i in. 1988; Puertas, Nieves 1999; Bowen i in. 2003].

Sam potencjał Zeta nie zawsze jest obiektywnym wskaźnikiem stanu dyspersji koloidów z układach polidispersyjnych jak gleba, ponieważ o zjawiskach dyspersji/koagulacji mogą tu decydować również jony zasorbowane na zewnętrznych krawędziach siatek krystalicznych (ładunki zmienne, zależne głównie od pH). W takim przypadku wartość potencjału Zeta obliczona na podstawie elektroforezy może wykazywać stan dyspersji, natomiast faktycznie dzięki oddziaływaniu ładunków zmiennych może także zachodzić koagulacja koloidów glebowych [Itami, Fujitani 2005].

W niniejszej pracy podjęto próbę opracowania systemu pomiaru stabilności glebowych układów koloidalnych opartego na zmodyfikowanej metodzie potencjału sedimentacji, wykorzystując zjawisko powstawania różnic potencjałów elektrycznych w zawieszynie glebowej podczas sedimentacji cząstek fazy stałej (Efekt Dorna).

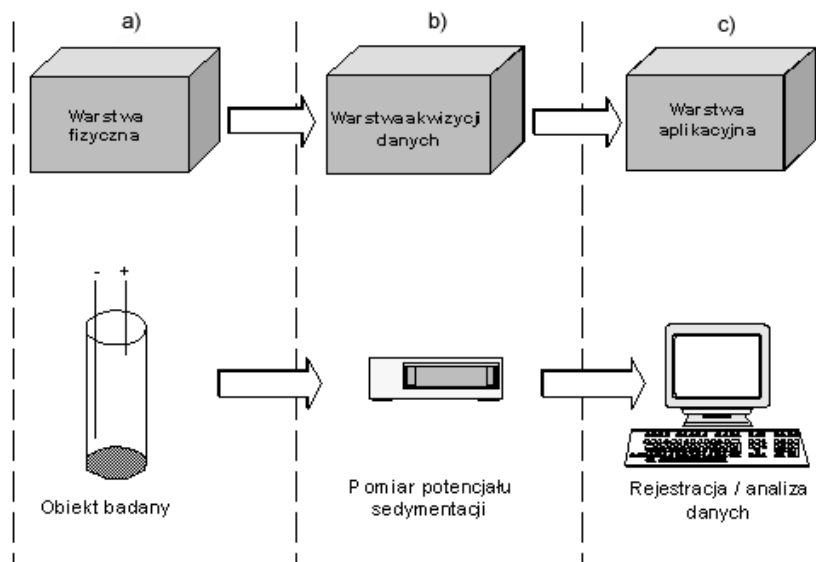
Założenia projektowe i metodyka badań

Do realizacji celu pracy zaprojektowano i wykonano cyfrowy układ pomiarowy zbudowany z trzech warstw (rys. 1), warstwy fizycznej, warstwy akwizycji danych oraz warstwy aplikacyjnej.

Warstwa fizyczna składa się z naczynia plastikowego o objętości 100 cm³ umieszczonego w zamkniętym ekranie elektromagnetycznym wykonanym ze stali nierdzewnej (rys. 2). Wewnątrz naczynia pomiarowego na dwóch skrajnych wysokościach umieszczono dwie elektrody - pomiarową dolną (ujemną) oraz górną referencyjną. Sygnał z elektrod pomiarowych zostaje przetwarzany przez układ elektroniczny warstwy akwizycji danych.

W układzie tym wyróżniono następujące bloki funkcyjne:

- Układ mikroprocesora sterującego.
- Elementy komunikacji z użytkownikiem (diody LED i przycisk monostabilny).
- Układ pamięci EEPROM do przechowywania danych pomiarowych.



Rys. 1 Schemat blokowy cyfrowego systemu pomiaru stabilności układów koloidalnych
Fig. 1. Block scheme of digital system for colloidal system stability control



Rys. 2 Widok układu pomiarowego umieszczonego w ekranie elektromagnetycznym
Fig. 2. View of the control system located in electromagnetic screen

- Układ zarządzania energią w systemie połączony z referencyjnym układem generującym napięcie odniesienia (potencjał odniesienia).
- Układ wejściowych wzmacniaczy analogowych, zapewniających wysoką impedancję wejściową i mały współczynnik polaryzacji.

Do zasilania układu przewidziano akumulator NiMH o pojemności 300 mAh i napięciu nominalnym 3.6 V. Akumulator ten w połączeniu z trybami obniżonego poboru mocy procesora jak również odpowiednim algorytmem sterowania powinien zapewnić pracę układu w czasie 20 godz. pomiaru. Przetworzone dane w postaci cyfrowej przeniesiono do warstwy aplikacyjnej, która składa się z komputera klasy PC połączonego z układem elektronicznym przez port USB 2.0 z układem elektronicznym urządzenia pomiarowego.

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem zawiesin wodnych poziomów próchnicznych gleby ornej o składzie granulometrycznym gliny lekkiej o wysokiej zawartości fosforu przyswajalnego oraz przyległej do niej gleby nie użytkowanych rolniczo (próba kontrolna) o tym samym składzie granulometrycznym i średniej zawartości fosforu przyswajalnego. Pomiarów różnic potencjałów elektrycznych zaproponowanym urządzeniem wykonano używając zawiesin glebowych przygotowanych zgodnie z metodyką oznaczania składu granulometrycznego wg Cassagrande'a i Prószyńskiego.

Przygotowane zawiesiny glebowe mechanicznie zdyspergowano i pozostawiono na 10 minut celem sedymentacji frakcji o średnicach części większych od 20µm. Następnie pobrano 100cm³ zawiesiny i przeniesiono ją do naczynia pomiarowego. Ponownie wymieszano zawartość naczynia pomiarowego i uruchomiono pomiar. Dla celów testowych wykonano również pomiary w próbce gleby kontrolnej z dodatkiem substancji dyspergującej - colgenu.

Wyniki pomiarów obserwowano w czasie rzeczywistym na ekranie komputera klasy PC.

Wyniki badań

Pobrane gleby do doświadczenia charakteryzowały się zbliżonym składem granulometrycznym (tab. 1), odczynem oraz podobną zawartością węgla organicznego, natomiast były zróżnicowane pod względem zawartości fosforu przyswajalnego. W glebach uprawnych ilość fosforu przyswajalnego wynosiła 19,5 mg P₂O₅ ·kg⁻¹ gleby a w glebach próby kontrolnej 11,5 mg P₂O₅ ·kg⁻¹ gleby. Badane gleby charakteryzowały się odczynem obojętnym (tab. 2).

Tabela 1. Skład granulometryczny badanych gleb
Table 1. Granulometric composition of tested soils

| Nazwa obiektu | Procentowa zawartość frakcji granulometrycznych [mm] | | | | | | | | | |
|-----------------|--|-----|-------|----------|----------|----------|-----------|------------|-------------|--------|
| | >2 | 2-1 | 1-0,5 | 0,5-0,25 | 0,25-0,1 | 0,1-0,05 | 0,05-0,02 | 0,02-0,006 | 0,006-0,002 | <0,002 |
| Gleba orna | 3 | 4 | 22 | 28 | 12 | 7 | 6 | 9 | 7 | 9 |
| Gleba kontrolna | 10 | 6 | 24 | 30 | 13 | 5 | 5 | 8 | 6 | 9 |

Tabela 2. Właściwości chemiczne i fizyko-chemiczne badanych gleb
Table 2. Physical and chemical parameters of tested soil

| Nazwa próby | Odczyn (pH) | | | C org. % | Formy przyswajalne dla roślin mg/kg gleby | | |
|-----------------|-------------|------------------|-------------------|----------|--|------------------|------|
| | KCl | H ₂ O | CaCl ₂ | | P ₂ O ₅ | K ₂ O | MgO |
| Gleba orna | 6,6 | 7,2 | 7,0 | 3,16 | 19,5 | 24,8 | 13,7 |
| Gleba kontrolna | 6,4 | 6,9 | 6,6 | 3,05 | 11,5 | 20,6 | 10,5 |

Wyniki pomiarów potencjałów elektrycznych w badanych glebach wskazują na szybkość sedymentacji cząstek fazy stałej gleby. W przybliżeniu przebieg krzywych różnic potencjałów elektrycznych obrazuje stan dyspersji glebowych układów dyspersyjnych.

W próbce gleby o niższej zawartości fosforu (gleba kontrolna) stwierdzono szybsze zmiany wartości różnic potencjałów elektrycznych w czasie 16 godzinowego pomiaru (rys. 3a). Początkowa wartość -40 mV w ciągu 2 godzin pomiaru spada do wartości -30 mV, co wskazuje na intensywną sedymentację frakcji o średnicach cząstek powyżej 6 μm. W dalszej części pomiaru następuje dalszy spadek wartości różnic potencjałów elektrycznych w zawiesinie glebowej, ale jest on już znacznie wolniejszy i w ciągu następnych 16 godzin pomiaru osiąga wartość -17 mV (rys. 3a).

W próbce gleby uprawnej o wyższej zawartości fosforu w porównaniu do próby kontrolnej zauważono znacznie niższą początkową wartość różnic potencjałów elektrycznych, która wynosiła -19,5 mV. Po 18 godzinach pomiarów wartość wyniosła -14 mV (rys. 3b). W porównaniu z wynikami otrzymanymi dla próbki z gleby kontrolnej wskazuje to na wolniejszą sedymentację cząstek fazy stałej a tym samym na większy stopień zdyspergowania tej gleby.

Wyniki otrzymane dla próby kontrolnej z dodatkiem substancji dyspergującej - colgenu wskazują na początkową szybką sedymentację podobnie jak w przypadku innych badanych próbek.

W dalszej części pomiaru, gdy w zawiesinie pozostają frakcje o średnicach cząstek zbliżonych do rozmiarów cząstki koloidalnego (średnica mniejsza od $2\mu\text{m}$) wartości różnic potencjałów elektrycznych w zawiesinie nie ulega zmianie i wynosi około 3mV (rys. 3c). Świadczy to o równomiernym rozkładzie przestrzennym cząstek fazy stałej w tej glebie czyli zbliżonym potencjale elektrycznym elektrody pomiarowej (dolnej) i referencyjnej (górnej) w naczyniu pomiarowym. Zbliżone wartości potencjału elektrycznego na obu elektrodach świadczą o dużym stopniu dyspersji frakcji koloidalnej a tym samym o dużej stabilności glebowych układów koloidalnych w zawiesinie tej gleby.

Wnioski

1. Zaprojektowane i wykonane urządzenie do pomiaru różnic potencjałów w roztworach glebowych spełnia założenia projektowe.
2. Pomiar potencjału sedymentacyjnego opracowanym układem cyfrowym pozwala w określić stabilność glebowych układów dyspersyjnych.

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania Panu prof. dr hab. Leszkowi Golonce z Katedry Elektroniki i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej za pomoc przy projektowaniu systemu elektronicznych podzespołów do pomiaru potencjału sedymentacji glebowych układów dyspersyjnych oraz Panu dr Tomaszowi Zawadzie i Panu mgr inż. Henrykowi Roguszczałowi z Katedry Elektroniki i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej za pomoc przy wykonaniu i kalibracji urządzenia do pomiaru potencjału sedymentacji glebowych układów dyspersyjnych.

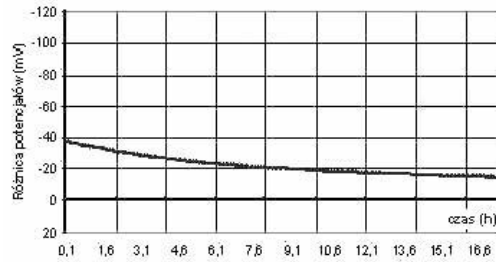
Bibliografia

Bowen W.R., Williams P.M., Wilson J. 2003. Quantifying extra interaction forces in charged colloidal dispersions from frontal ultrafiltration experiments. *Colloids Surf.* 231, 67

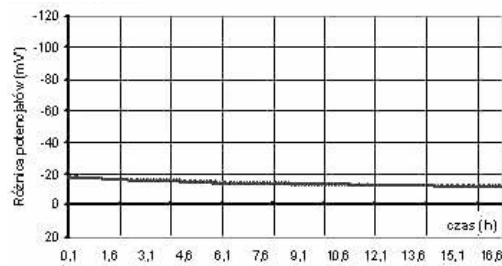
Chodak T. 2000. Proces eluwialny jako czynnik degradujący środowisko glebowe. Zesz. Naukowe AR we Wrocławiu, 398, Monografie XXI

Chodak T. 2004. Oddziaływanie fosforu na proces eluwialny w glebach ornych. *Prace Naukowe Akademii ekonomicznej we Wrocławiu*, Nr 1017, 11-24

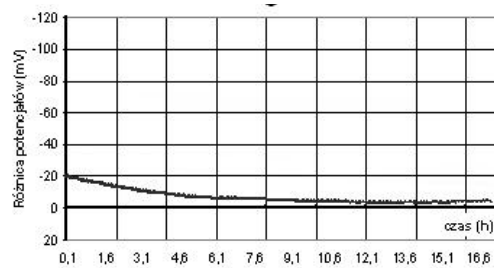
Gleba kontrolna



Gleba orna



Gleba kontrolna + colgen



Rysunek 3. Wykres różnicy potencjałów elektrycznych w trakcie sedymentacji zawiesiny glebowej gleby nie użytkowanej rolniczo - próbka kontrolna (a), gleby ornej z wysoką zawartością fosforu przyswajalnego dla roślin (b), gleby kontrolnej z dodatkiem dyspersatora (c)

Fig. 3. Electric potential difference chart, measured during soil suspension sedimentation process -non-arable soil - control sample (a), arable soil of high plant available phosphorus content (b), control sample with dispersing agent (c)

Itami K., Fujitani H. 2005. Charge characteristics and related dispersion/flocculation behavior of soil colloids as the causa of turbidity. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 265, 55-63

Kjellander R., Greberg H. 1988. Mechanisms behind concentration profiles illustrated by charge and concentration distributions around ions in double layers. *J. Electroanal. Chem.* vol. 450, 233-251

Klatt J.G., Mallarino A.P., Downing J.A., Kopaska J.A., Witrzy D.J. 2003. Soil Phosphorus, Management Practices, and Their Relationship to Phosphorus Delivery in the Iowa Clear Lake Agricultural Watershed. *J. Environ. Qual.* 32, 2140

McDowell R.W., Sharpley A.N. 2001. Approximating phosphorus release to surface runoff and subsurface drainage. *J. Environ. Qual.* 30, 508-520

Puertas A. M., Nieves, F. J. 1999. Colloidal Stability of Polymer Colloids with Variable Surface Charge. *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 216, 221-229

Sharpley A.N. 1995. Soil phosphorus dynamics: agronomic and environmental impacts *Soil. Sci. Soc. Am. J. Ecol. Eng.* vol. 5, 261-279

Sharpley A.N., Robinson J.S., Sims J.T. 1995. Bioavailable phosphorus dynamics in agricultural soils and effects on water quality *Geoderma*, vol. 67, 1-15

Turner B.L., Haygarth P.M. 2000. Phosphorus forms and concentrations in leachate under four grassland soil types. *Soil Sci. Soc. Of Am.* 64, 1090-1099.

SOIL STABILITY MEASUREMENT OF SOIL COLLOIDAL SYSTEMS

Summary

Soil colloidal coagulation and peptization phenomenon significantly affects elements cycle in the lithosphere surface layer. If soil is not properly fertilized and exploited, especially in temperate humid climate conditions, stability of its dispersal colloidal systems increases, and this results in displacement of colloids from upper to bottom parts of soil profile, or deeper - into ground water. When displacing, dispersed soil collides transport absorbed macro- and microelements including phosphorus, which is especially dangerous for environ

ment. Phosphorus, itself, may also affect enhancement of soil colloids dispersion. Taking into account the above reasons we have decided to develop a control system for assessment of soil colloidal system dispersion. Within our research tasks we have worked out a digital system for sedimentation potential control. Measurement conception was based on the modified method of sedimentation potential control. In this method, electric potential difference in soil suspension during sedimentation process of solid phase particles (Dorn Effect). First measurement results proved practical usability of such model equipment. It enables definition and comparison of soil colloidal dispersion systems of similar physical and chemical parameters.

Key words: soil colloids; sedimentation potential; Zeta potential; dispersion

Recenzent: Edmund Kamiński