

SORPCJA FOSFORU PRZEZ MURSZE I UTWORY TORFOWE W REJONIE DOLINY BIEBRZY

Barbara SAPEK

Instytut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach, Zakład Ochrony Jakości Wody

Słowa kluczowe: energia adsorpcji, fosfor, gleby torfowo-murszowe, izoterma adsorpcji Langmuira, pojemność adsorpcyjna, utwory organiczne

Streszczenie

Badano pojemność adsorpcyjną i energię adsorpcji murszów oraz utworów torfowych względem fosforu w profilu gleby torfowo-murszowej na tle właściwości fizykochemicznych gleb odwodnionego torfowiska niskiego w dolinie Biebrzy. Oceniono wpływ rodzaju utworu zalegającego w profilu gleby oraz jego właściwości sorpcyjne w aspekcie możliwości przenikania związków fosforu do wody gruntowej. Gleby tego obszaru cechują się budową warstwową, z czego wynika zmienność właściwości sorpcyjnych zalegających w nich utworów torfowych różnego pochodzenia i stopnia humifikacji (rozkładu – R) oraz przeobrażenia masy organicznej wierzchnich warstw murszu (stopnia zmurszenia – Z). Wykazano zależność obliczonych z równania izotermy adsorpcji Langmuira wartości maksymalnej adsorpcji fosforu (b) i energii adsorpcji (k) od rodzaju i stopnia humifikacji torfu zalegającego w profilu gleby oraz stopnia przeobrażenia masy murszu. Zależność ta nie zawsze jest prostą funkcją liniową. Mursze o podobnej do torfów maksymalnej pojemności sorpcyjnej wiążą fosfor z mniejszą siłą niż torfy. Jak można przypuszczać, skutkiem odmiennej pojemności sorpcyjnej i siły wiązania fosforu oraz zależności od wymienionych cech utworów będzie zróżnicowanie migracji jego związków nieorganicznych i organicznych w profilu gleby i przenikanie do wody gruntowej.

WSTĘP

Zainteresowanie procesami sorpcji, przebiegającymi w utworach organicznych torfowisk oraz w wytworzonych po ich odwodnieniu glebach torfowo-murszowych

Adres do korespondencji: prof. dr hab. B. Sapek, Instytut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach, Zakład Ochrony Jakości Wody, al. Hrabka 3, 05-090 Raszyn; tel. +48 (22) 720-05-31 w. 566, e-mail: b.sapek@itep.edu.pl

wynika, między innymi, z powodu zmian zdolności i siły wiązania zawartych w nich składników mineralnych i organicznych oraz możliwości ich przenikania do wód gruntowych [GRIFFIN, JURINAK 1973; LITAOR i in. 2005; OKRUSZKO 1964; SAPEK, GOTKIEWICZ 1987; SAPEK i in. 2005; SAPEK i in. 2006]. W zależności od wydajności tego procesu, uwarunkowanej pojemnością sorpcyjną utworów zalegających w profilu gleby i siłą wiązania składników oraz odczynu, istnieje ryzyko zwiększenia w takich obszarach zawartości ich rozpuszczalnych form i, w konsekwencji, wymycia do wody gruntowej [MORRIS, HESTERBERG 2010]. Na intensywność zanieczyszczenia wód wywierają wpływ, między innymi, rodzaj utworu organicznego oraz właściwości chemiczne wiązanych składników mineralnych i organicznych [SAPEK B., SAPEK A. 1993; SAPEK 1994].

Fosfor jest jednym z mineralnych składników gleb organicznych, stosowany również w ich nawożeniu, który od dawna stanowi przedmiot badań [GRIFFIN, JURINAK 1973; OKRUSZKO 1964]. Uwalnianie i wymywanie fosforu z obszarów torfowisk oraz gleb torfowych w różnym stadium odwodnienia i różnie użytkowanych do wód jest ważne ze względu na zdolność tego składnika do ich eutrofizacji – procesu stanowiącego znaczne zagrożenie dla czystości wód [JASZCZYŃSKI i in. 2006; NADANY, SAPEK 2003; SAPEK, GOTKIEWICZ 1987; SAPEK i in. 2001; SAPEK 2004; 2008]. Problem zanieczyszczenia wód związkami fosforu może być szczególnie ważny w przypadku renaturalizacji uprzednio odwodnionych obszarów torfowisk. Wykazano bowiem, iż w tych warunkach istnieje ryzyko uwalniania związków fosforu i ich wymywania do wody gruntowej [LEINWEBER i in. 2001; MEISSNER i in. 2008; SAPEK i in. 2004]. Duże powinowactwo chemiczne fosforu i materii organicznej i wynikająca z tego jego zdolność do sorpcji przez utwory torfowe z jednej strony oraz możliwość tworzenia ruchliwych związków tego składnika z rozpuszczalnym węglem organicznym – RWO oraz innymi składnikami mineralnymi z drugiej, powoduje, iż złożony proces przenikania fosforu do wód wymaga ciągłych badań, zwłaszcza obecnie, w zmieniających się warunkach przyrodniczych i gospodarczych [JASZCZYŃSKI 2010; MEISSNER i in. 2008; MORRIS, HESTERBERG 2010; SAPEK i in. 2006; SAPEK 2008]. Wiązanie fosforu, podobnie jak innych składników mineralnych i organicznych przez utwory torfowe, jest procesem złożonym, któremu towarzyszą procesy adsorpcji fizycznej, chemicznej oraz biologicznej [LITAOR i in. 2005; OKRUSZKO 1964; SAPEK B., SAPEK A. 1993, SAPEK 1994]. Z tego względu w niniejszej pracy, poza terminem „adsorpcja”, zastosowano również termin „sorpcja”, ponieważ dotyczy on łącznego efektu działania tych procesów.

Celem pracy było oznaczenie i ocena pojemności sorpcyjnej i siły wiązania murszów oraz utworów torfowych względem fosforu w glebie torfowo-murszowej na tle właściwości fizykochemicznych gleb odwodnionego torfowiska niskiego w dolinie Biebrzy. Ponadto rozważono wpływ rodzaju utworu zalegającego w profilu gleby torfowo-murszowej oraz jego właściwości sorpcyjnych w aspekcie możliwości przenikania związków fosforu do wody gruntowej.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Prezentowane w pracy wyniki wybranych właściwości fizykochemicznych utworów torfowych oraz wytworzonych wskutek procesów mineralizacji i wtórnej humifikacji murszów, będących tłem do badań i oceny sorpcji fosforu, otrzymano w ramach badań w problemie CPBP nr 05.07 [SAPEK 1987] oraz w ramach wykonanego opracowania wzorcowych charakterystyk utworów organicznych doliny Biebrzy w celu nr 10.8.1.2.A. 03 [SAPEK i in. 1988a] (tab. 1, rys. 1, 2). Badania i oznaczenia sorpcji fosforu przez mursze i utwory torfowe wykonano na przykładzie profilu gleby torfowo-murszowej, zlokalizowanej na terenie Stacji Badawczej IMUZ (obecnie Instytutu Technologiczno-Przyrodniczego w Falentach) w Biebrzy. Badany profil gleby jest usytuowany w pobliżu automatycznej stacji pomiarowej UGT, zainstalowanej w ramach badań realizowanych w Projekcie PROWATER [1999–2003]. Próbkę utworów z profilu gleby pobrano w 2002 r. Glebę torfowo-murszową zdefiniowano, wg OKRUSZKI [1994], jako średnio zmurszałą, wytworzoną z silnie rozłożonego torfu mechowiskowego i łożowego (MtIIcc). Według klasyfikacji FAO, glebę należy definiować jako Haplic Histosol. Badany profil reprezentuje charakterystyczną cechę badanych gleb tego obiektu, którą jest jego warstwowa budowa, czego skutkiem są określone właściwości sorpcyjne zalegających w glebach utworów torfowych różnego pochodzenia, stopnia humifikacji (rozkładu – R) oraz przeobrażenia masy organicznej (stopnia zmurszenia – Z) [ILNICKI 2002; OKRUSZKO 1976; 1994].

Oznaczenia właściwości sorpcyjnych badanych utworów wykonano zmodyfikowaną metodą adsorpcji statycznej wg NAIRA i in [1984] w roku pobrania próbek. Do badań sorpcji fosforu stosowano roztwory KH_2PO_4 o stężeniach: 0, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 80 i 1000 $\mu\text{mol P}\cdot\text{dm}^{-3}$ w roztworze elektrolitu o stałej sile jonowej 30 mmol wobec KCl. W oznaczeniach stosowano 0,5 g odważkę s.m. badanego materiału, z zachowaniem stosunku gleba – roztwór sorbatu 1:50 oraz 24-godzinne czasu ustalania równowagi. Zawartość fosforu w badanych roztworach oznaczano metodą molibdenową za pomocą analizatora przepływowego Skalar Segment Flow Analyser. Maksymalną adsorpcję P przez badane utwory oraz energię adsorpcji (siłę wiązania fosforu) obliczono z równania izotermy adsorpcji Langmuira w jego liniowej formie [GRIFFIN, JURINAK 1973].

$$\frac{c}{x/m} = \frac{1}{kb} + \frac{c}{b}$$

gdzie:

- c – stężenie równowagowe fosforu, $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
- x/m – zaadsorbowany fosfor, $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$;
- k – wartość opisująca energię adsorpcji, w dm^3 (mmol) $^{-1}$;
- b – maksymalna adsorpcja fosforu, $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Wartości b i k oszacowano za pomocą regresji liniowej oraz kryterium najmniejszej sumy kwadratów odchyłeń standardowych.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE GLEB TORFOWO-MURSZOWYCH

Zawartość fosforu w glebach torfowych zależy od wielu czynników, wśród których, należy wyróżnić m.in.: stadium rozwoju gleby – akumulacji (Pt) czy decesji materii organicznej (Mt), stadium zaawansowania przebiegającego procesu glebowego – bagiennego (PtI, PtII) lub murszowego (MtI – MtIII), rodzaj utworu torfowego, z którego wytworzyła się gleba i stopień jego rozkładu (R) lub zmurszenia (Z) masy organicznej, udział części mineralnych i związana z tym gęstość utworu, użytkowanie i nawożenie [ILNICKI 2002; OKRUSZKO 1964; 1993; 1994; SAPEK, GOTKIEWICZ 1987; SAPEK i in. 1988b].

W pracy omówiono wyniki oznaczeń odczynu (pH_{KCl}), zawartości części mineralnych (popielności), węgla (C_{elem}) i azotu (N_{elem}), wchodzących w skład elementarny próbki oraz całkowitej zawartości fosforu ($P_{\text{całk}}$), a także zawartości form organicznych fosforu (P_{org}), azotu (N_{org}) i żelaza (F_{eorg}) w 7 glebach torfowo-murszowych z doliny Biebrzy. Reprezentowały one stadia zaawansowania procesu murszenia z wydzieleniem warstw diagnostycznych – murszowych (M) oraz torfów (T), z których gleby te zostały wytworzone (mechowiskowego – Me, turzycowiskowego – Tu, olesowego – Ol), z uwzględnieniem ich stopnia rozkładu (R) (tab. 1) [SAPEK B., SAPEK A. 1993]. Bez względu na stopień zmurszenia, warstwa murszu była zawsze wzbogacona w części mineralne w porównaniu z podścielającą ją warstwą torfu. Na większą zawartość części popielnych składało się wzbogacenie tej warstwy w azot, zarówno elementarny (N_{elem}), jak i organiczny (N_{org}), w fosfor oraz żelazo. Warstwy murszu, w porównaniu z torfem zawsze zawierały mniej węgla (C_{elem}), co jest skutkiem przebiegającego w nich procesu mineralizacji z wydzieleniem CO_2 i w konsekwencji zagęszczenia masy (tab. 1, rys. 1) [SAPEK, GOTKIEWICZ 1987; SAPEK 1987; SAPEK 1994; SAPEK B., SAPEK A. 1993]. Na tym tle nasuwają się pytania, w jaki sposób wymienione wyżej cechy wpływają na zawartość fosforu w badanych utworach.

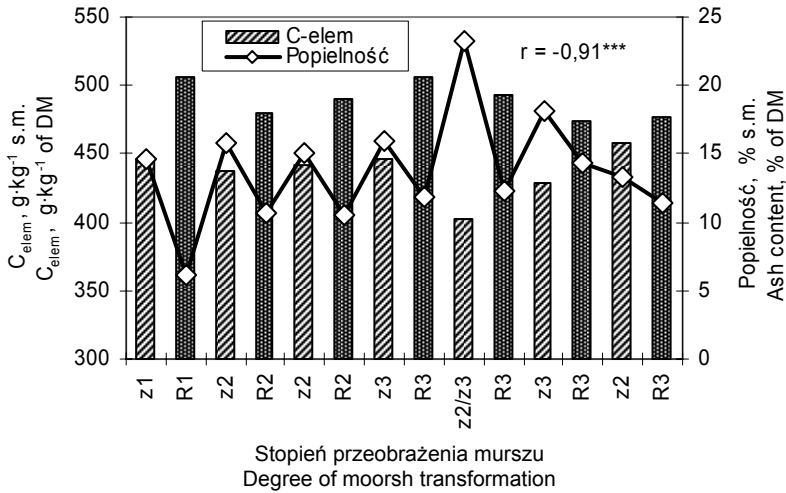
Jak wynika z powyższego, mursze są znacznie zasobniejsze w $P_{\text{całk}}$ w porównaniu z torfami (rys. 2a) [SAPEK B., SAPEK A. 1993]. Wśród badanych torfów, torfy turzycowiskowe okazały się najbardziej wzbogacone w fosfor, a silniejszy rozkład masy organicznej (R) sprzyjał zubożeniu w ten składnik. Mursze wytworzone z tego rodzaju torfu oraz z torfu olesowego były również zasobniejsze w $P_{\text{całk}}$, lecz w przypadku tych utworów stopień przeobrażenia masy murszowej oraz stadium zaawansowania procesu murszenia wpływały na tę zasobność w większym stopniu niż rodzaj torfu. Silne zmurszenie wierzchnich warstw (Z_3) oraz przeobrażenie

Tabela 1. Charakterystyka gleb torfowo-murszowych; zawartość węgla, azotu, fosforu i żelaza w murszach i torfach (wyniki badań uzyskane w ramach realizacji CPBP nr 05.07 w 1987 r.)**Table 1.** Characteristics of peat-moorsh soil; the content of carbon, nitrogen, phosphorus and iron in moorsh and peat formations (results of studies obtained in the framework of CPBP No 05.07 Programme in 1987)

Nr próbki No of sample	Punkt badawczy Sampling point	Stadium zmruszenia Stade of moorshing	Rodzaj utworu Type of soil formation	Stopień zmruszenia (Z) i rozkładu torfu (R) The degree of moorshing (Z) and decomposition of peat (R)	pH _{KCl}	Popielność % s.m. Ash content % of DM	Zawartość, g·kg ⁻¹ s.m. Content, g·kg ⁻¹ of DM					
							C _{elem}	N _{elem}	N _{org}	P _{całk}	P _{org}	F _{org}
1	Kosyły 1	MtIaa	mursz moorsh torf Me Me peat	Z ₁	5,2	14,63	446,9	32,1	9,9	2,06	0,56	1,06
2				R ₁	5,8	6,13	506,3	34,2	7,1	0,98	0,25	0,23
3	Biebrza	MtIIbc	mursz moorsh torf Tu Tu peat	Z ₂	4,5	15,78	437,5	39,0	14,2	2,40	0,90	4,70
4	kw. 44			R ₂	5,5	10,61	479,5	30,6	8,1	1,23	0,22	1,34
5	Biebrza	MtIIbc	mursz moorsh torf Me Me peat	Z ₂	5,1	15,08	441,7	38,1	17,4	2,89	0,98	4,18
6	kw. 9			R ₂	5,4	10,48	490,6	30,6	7,0	0,74	0,17	1,19
7	Modzelówka –	MtIIIcb	mursz moorsh torf OI OI peat	Z ₃	4,6	15,93	445,8	33,4	20,6	2,45	0,98	8,56
8	Wykowo			R ₃	5,6	11,91	506,8	30,8	12,3	1,09	0,19	2,83
9	Kosyły 2	MtIIcc	mursz moorsh torf OI OI peat	Z ₂ /Z ₃	5,3	23,22	402,9	33,8	12,4	2,30	0,62	3,01
10				R ₃	5,6	12,26	493,7	30,1	8,5	1,09	0,22	1,06
11	Łamane	MtII/IIIcc	mursz moorsh torf OI OI peat	Z ₃	5,3	18,08	429,0	31,9	13,3	2,04	0,59	3,55
12	Grądy			R ₃	5,6	14,32	474,0	32,2	13,8	1,09	0,30	2,22
13	Biebrza	MtIIcc	mursz moorsh torf OI OI peat	Z ₂	4,5	13,25	457,7	36,0	19,0	2,50	1,14	5,71
14	kw. A-4			R ₃	5,6	11,44	477,3	34,4	10,6	1,09	0,22	2,52

Objaśnienia: pH_{KCl} i P_{całk} warstwy murszu ok. 7 cm, torfy: Me – mechowiskowy, Tu – turzycowiskowy, OI – olesowy.Explanations: pH_{KCl} and P_{całk} for the layer of moorsh about 7 cm thick, peats: Me – moss, Tu – tall-sedge, OI – alder.

Źródło: wyniki własne. Source: own studies.

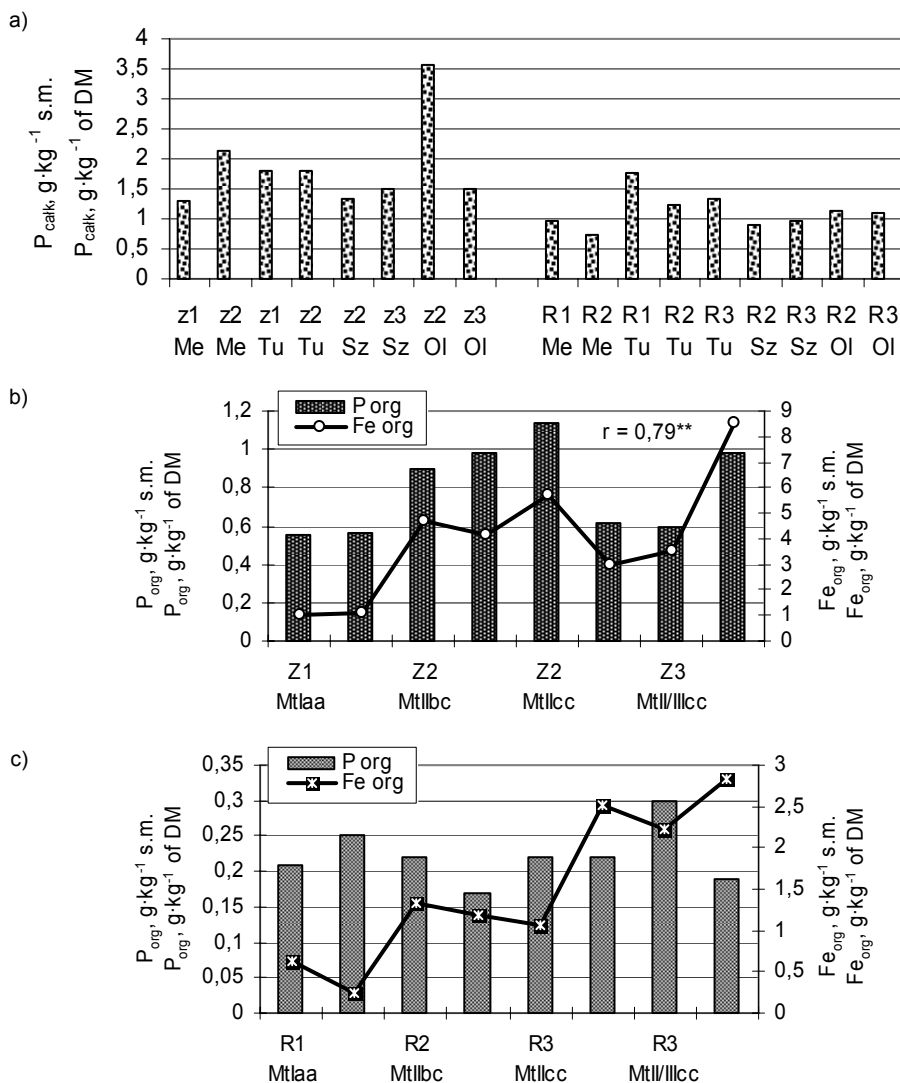


Rys. 1. Współzależność zawartości węgla elementarnego C_{elem} i popielności w murszach z gleb torfowo-murszowych: Z₁–Z₃ – stopnie przeobrażenia masy murszu, r – współczynnik korelacji liniowej Pearsona; źródło: wyniki własne

Fig. 1. Correlation between elemental carbon C_{elem} and ash content in peat-moorsh soils; Z₁–Z₃ – the degree of moorsh transformation, r – coefficient of Pearson's linear correlation; source: own study

utworów torfowych (MtII/IIIc) sprzyjało pewnemu ich zubożeniu w fosfor (rys. 2a, b). Wynika to, prawdopodobnie, z mniejszej zdolności sorpcyjnej tych silnie przeobrażonych murszów w stosunku do fosforu, wynikającej ze zwiększenia hydrofobowości zawartych w nich koloidów organicznych i związanej z tym mniejszej aktywności miejsc wymiennych kompleksu sorpcyjnego, co stwierdzono w badaniach sorpcji miedzi (Cu^{2+}) [SAPEK i in. 1988b].

Duże powinowactwo chemiczne fosforu i żelaza w warunkach dostatku materii organicznej, czego skutkiem jest tworzenie organicznych połączeń tych składników o różnym stopniu utlenienia żelaza i różnej rozpuszczalności, ujawniło się w murszach torfowych. Wraz ze zwiększeniem zawartości Fe_{org} wykazano istotne wzbogacenie murszów w P_{org} ($r = 079^{**}$). Warunki panujące w utworach torfowych w średnim stadium przeobrażenia (MtIbc i MtIcc) oraz na średnim stopniu przeobrażenia murszów (Z₂) najbardziej sprzyjały temu procesowi (rys. 2b). Takiej współzależności organicznych form żelaza i fosforu nie obserwowano w przypadku torfów (rys. 2c). Przyczyną tego zróżnicowania może być większa zdolność substancji humusowych do tworzenia kompleksów z żelazem w murszach w porównaniu z torfami, co wykazali SAPEK B. i SAPEK A. [1987] w badaniach właściwości tych substancji oraz ich wpływu na pojemność kompleksu sorpcyjnego gleb torfowo-murszowych w różnym stadium zaawansowania procesu murszenia. Ponadto, proces utlenienia materii organicznej w odwodnionych warstwach murszowych i silniejsze zakwaszenie sprzyjało, w większym stopniu niż w torfach, two-



Rys. 2. Całkowita zawartość fosforu w glebach torfowo-murszowych: a) na tle rodzaju torfu (Me, Tu, OI) i stopnia przeobrażenia murszu (Z) oraz współzależność zawartości fosforu i żelaza organicznego; b) na tle stopnia przeobrażenia murszu (Z) i stadium procesu murszenia gleby (Mtlaa-MtII/IIIcc), c) na tle stopnia rozkładu torfu (R) i stadium zaawansowania procesu murszenia (Mtlaa-MtII/IIIcc), r – współczynnik korelacji liniowej Pearsona; źródło: wyniki własne

Fig. 2. Total content of phosphorus in peat-moorsh soils: a) – compared with peat type (Me, Tu, OI) and the degree of moorsh transformation (Z) and the correlation between organic phosphorus and iron content; b) – compared with the degree of muck transformation (Z) and the advancement of moorshing process in soil (Mtlaa-MtII/IIIcc), c) – compared with the degree of peat decomposition (R) and the stage of moorshing process in soil (Mtlaa-MtII/IIIcc), r – coefficient of Pearson's linear correlation; source: own study

Tabela 2. Charakterystyka warstw profilu gleby torfowo-murszowej z łąki trwałej w pobliżu automatycznej stacji pomiarowej UGT6; próbki pobrane 09.04.2002

Table 2. Characteristics of layers of peat-moorsh soil profile from permanent meadow near the automatic station UGT6; soil sampled in 09.04.2002

Warstwa Layer cm	Opis utworu Description of deposit	pH	Popiół Ash %	Całkowita zawartość, g·kg ⁻¹ Total content, g·kg ⁻¹					Obliczone z izoterm adsorpcji Langmuira Calculated from Langmuir adsorption isotherm		
				P	Na	K	Mg	Ca	Fe	b	k
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1-4	M ₁ – (warstwa darniowa), mursz szaro-czarny, widoczne szezaki roślinne; M ₁ – (sod layer), grey-black moorsh, plant residue visible	5,6	15,0	1,78	0,15	0,52	1,58	15,7	16,8	42,88	2,54
7-16	M ₂ – (warstwa poddarniowa), mursz próchniczny; M ₂ – (sub-sod layer), humic moorsh	5,9	15,2	1,60	0,09	0,40	1,53	16,9	16,4	41,29	3,44
18-24	M ₃ – (warstwa przejściowa), torf turzycowiskowy w początkowym stadium procesu murszenia; M ₃ – (intermediate layer), tall sedge peat in initial stage of moorsh-forming process	5,8	9,3	0,94	0,11	0,23	1,58	15,4	15,8	50,24	2,87
25-34	R ₂ /R ₃ – torf turzycowiskowy, ciemnobrazowy, o stopniu rozkładu H = 65% R ₂ /R ₃ – tall sedge peat, dark brown, with decomposition degree H = 65%	5,9	9,7	0,73	0,10	0,19	2,01	14,8	17,6	17,6	4,63
36-60	R ₃ – torf łozowy, ciemnobrazowy, silnie rozłożony (H = 75-80%) z udziałem mchu, turzyc i olsu R ₃ – osier peat, dark brown, strongly decomposed (H = 75-80%) with moss, sedge and alder	5,8	11,8	0,62	0,09	0,11	2,54	13,5	24,5	43,04	6,06

cd tab. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
63-74	R ₃ – torf łożowy, o ciemnobrązowy, silnie rozłożony (H = 80%) z dużym udziałem trzciny	5,8	13,4	0,62	0,12	0,20	2,80	15,8	22,5	46,17	7,29
76-84	R ₃ – osier peat, dark brown, strongly decomposed (H = 80%), with a large share of reed	5,8	16,5	0,90	0,19	0,32	2,91	21,5	20,0	53,93	10,44
86-101	R ₃ – torf łożowy, ciemnografitowy, silnie rozłożony (H = 85%), widoczne szezaki trzciny i turzyc	6,0	10,6	0,22	0,16	0,25	2,51	13,2	13,2	37,74	7,52
102-111	R ₁ /R ₂ – torf mechowiskowy, brązowy (H = 40%) z udziałem łoży, widoczne nasiona bobiku	6,1	12,6	0,32	0,11	0,14	2,46	16,6	16,1	33,13	6,78
	R ₁ /R ₂ – moss peat, brown, (H = 40%) with residuals of osier and seeds of horse bean										
	R ₂ – torf mechowiskowy, ciemnooliwkowy (H = 45%) ze śladami gytii detrytusowej										
	R ₂ – moss peat, dark olive-coloured (H = 45%) with traces of detritus gyttia										

Objaśnienia: description: *b* – maksymalna adsorpcja P, *k* – energia adsorpcji (siła wiązania) P.

Explanations: *b* – maximum P adsorption, *k* – energy of P adsorption (bonding strength).

Źródło: wyniki własne. Source: own studies.

zeniu mineralnych form żelaza – tlenków, które są wydajnym sorbentem fosforu [LITAOR i in. 2005; SAPEK 2008]

Spośród badanych utworów mursze Z_2 , w glebach będących w średnim stadium zmurszenia – Mtlbc i Mtlcc, zawierały najwięcej organicznych form fosforu, natomiast najzasobniejsze w takie formy żelaza były torfy silnie rozłożone (R_3) w glebach MtlIcc (rys. 2b, c).

CHARAKTERYSTYKA PROFILU GLEBY TORFOWO-MURSZOWEJ

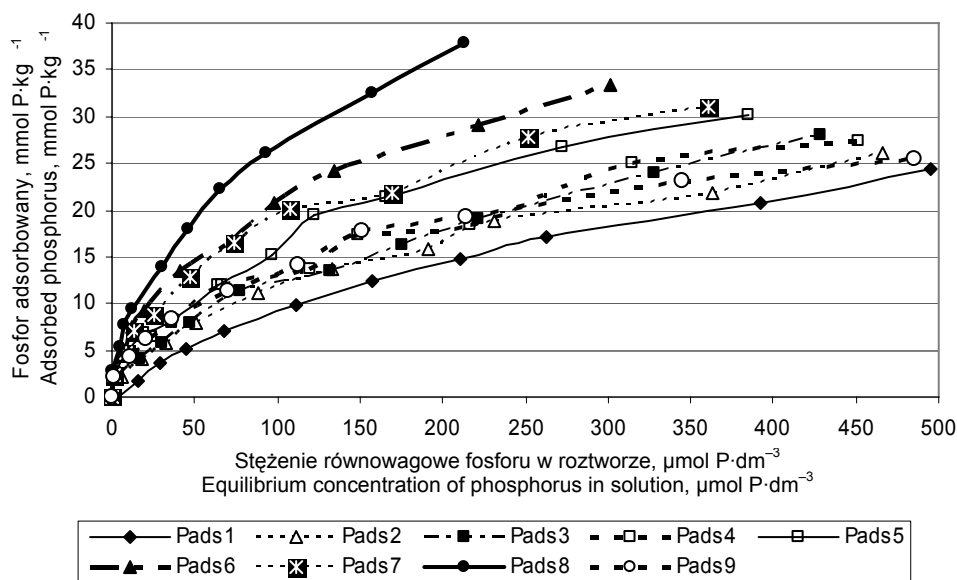
Przykładowy profil gleby torfowo-murszowej cechował się warstwą murszu zalegającego do głębokości około 24 cm z wyraźnym wydzieleniem jej kolejnych warstw (M_1 , M_2 , M_3) (tab. 2). Najbliższe powierzchni warstwy – darniowa (M_1) i poddarniowa (M_2) zawierały najwięcej części popielnych, na co składało się ich wzbogacenie w oznaczane składniki mineralne. Warstwa przejściowa (M_3), o miąższości 18–24 cm, zbudowana z torfu turzycowiskowego, w inicjalnym stadium procesu murszenia, zawierała znacznie mniej części mineralnych, zwłaszcza fosforu, potasu oraz żelaza (tab. 2).

Zalegający bezpośrednio pod warstwą murszu torf turzycowiskowy, średnio do silnie rozłożony (R_2/R_3) oraz podścielające dwie warstwy silnie rozłożonego torfu łożowego (R_3) były uboższe w składniki mineralne w porównaniu z warstwą murszu (tab. 2). Kolejna, wyróżniająca się warstwa silnie rozłożonego torfu łożowego na głębokości 76–84 cm, o stopniu rozkładu 85%, była znacznie wzbogacona w części mineralne, zwłaszcza w fosfor. Pod nią zalegały warstwy słabo i średnio rozłożonego torfu mechowiskowego (R_1/R_2 i R_2), który cechował się wyraźnie mniejszą zawartością części popielnych, w tym fosforu, potasu, wapnia i żelaza. Warstwy murszowe uboższe w magnez, w porównaniu z warstwami torfu w profilu, wskazują na dużą ruchliwość tego składnika w środowisku (tab. 2).

WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE MURSZÓW I UTWORÓW TORFOWYCH W STOSUNKU DO FOSFORU

Empiryczne izotermie adsorpcji fosforu przedstawiają ilość fosforu ($\text{mmol P}\cdot\text{kg}^{-1}$) związanego przez próbki utworów z kolejnych warstw diagnostycznych gleby w przyjętych warunkach metody adsorpcji statycznej. Obliczono je z różnicy stężeń fosforu w roztworach do adsorpcji i w stanie równowagowym ($\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), (rys. 3).

Z równania podanej izotermie adsorpcji Langmuira obliczono maksymalną pojemność adsorpcji fosforu (b) przez próbki utworów zalegających w przykładowym profilu gleby torfowo-murszowej oraz ich energię adsorpcji (k), opisującą siłę wiązania fosforu przez te utwory (tab. 2). Otrzymane wyniki wykazały znaczący wpływ rodzaju torfu, jego stopnia rozkładu, zaawansowania procesu murszenia

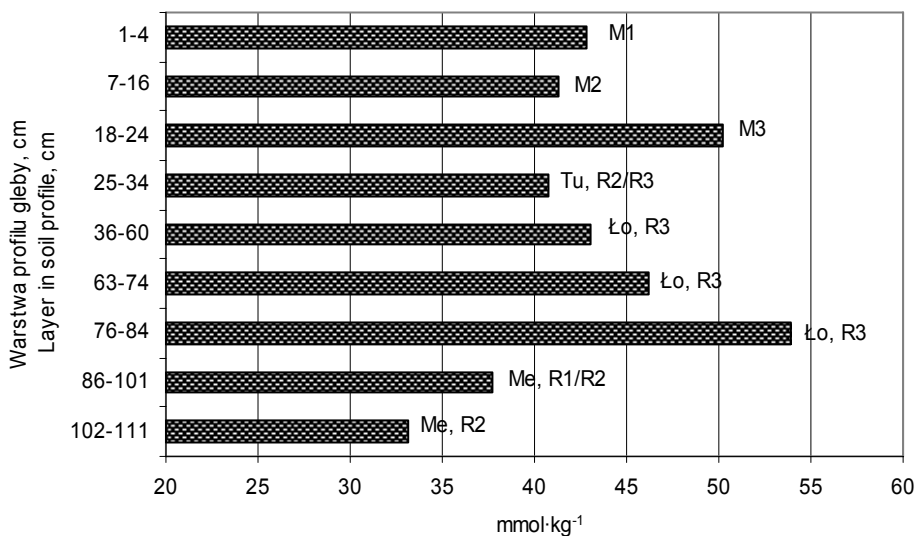


Rys. 3. Empiryczne izotermy adsorpcji fosforu przez mursze i torfy z warstw diagnostycznych w profilu gleby torfowo-murszowej (Mt II bc); P_{ads} 1–9, izotermy dla warstw w profilu (opis profilu w tab. 1); źródło: wyniki własne

Fig. 3. Empirical isotherms of phosphorus adsorption by moorsh and peat from diagnostic layers in the profile of peat-moorsh soil (Mt II bc); P_{ads} 1–9, isotherms for layers in the profile (description of profile as in table 1); source: own studies

oraz stopnia przeobrażenia masy murszowej wierzchnich warstw gleby na te wielkości. Najsilniej przeobrażony materiał organiczny wierzchnich warstw gleby – mursze oraz torf średnio rozłożony – wykazał stosunkowo mniejszą pojemność sorpcyjną (40,7–42,9 mmol P·kg⁻¹). Wśród utworów torfowych, zalegających w profilu, najmniejszą wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej w stosunku do fosforu (31,3–37,7 mmol P·kg⁻¹) stwierdzono w słabo i średnio rozłożonym torfie mechowskim, lecz wiązał on fosfor znacznie silniej w porównaniu z murszem, którego siła wiązania była najmniejsza w porównaniu z pozostałymi utworami ($k = 2,54$ – $3,44$). Maksymalna pojemność sorpcyjna torfu w inicjalnym stadium murszenia (warstwa przejściowa torfu murszejącego, M_3) w stosunku do fosforu, a także torfu silnie rozłożonego (R_3), była największa (50,2–53,9 mmol P·kg⁻¹). Natomiast utwory te znacznie różniły się siłą wiązania fosforu. Torf murszejący, podobnie jak mursz, wiązał fosfor ze znacznie mniejszą siłą ($k = 2,87$) w porównaniu z torfami, wśród których silnie rozłożony torf łożowy, zalegający na głębokości 76–84 cm, wykazał największą siłę wiązania tego składnika ($k = 10,44$) (tab. 2). Większa siła wiązania fosforu torfów mechowskich, zalegających w spągu profilu, wynika prawdopodobnie z udziału domieszki łoży w torfie na głębokości 86–101 cm oraz gytii detrytusowej w głębszej warstwie (tab. 2).

W świetle opisanych zjawisk można sądzić, iż głębokość profilu gleby – warstwa, nie ma bezpośredniego wpływu na adsorpcję fosforu. Natomiast zależy ona od rodzaju utworu zalegającego w tej warstwie, jego pojemności adsorpcyjnej i siły wiązania w stosunku do fosforu, co jest związane ze stanem przeobrażenia ich masy organicznej (rys. 4). Niniejsze badania nie obejmowały oddziaływania warunków wodnych panujących w profilu gleby i zmian poziomu wody gruntowej na zachowanie się fosforu w badanym profilu gleby, który w czasie pobrania próbek kształtował się na głębokości 55 cm. Wpływ stopnia przeobrażenia masy murszu oraz rodzaju torfu i jego stopnia rozkładu na całkowitą zawartość fosforu w podobnym profilu gleby torfowo-murszowej MtIIcb, wykazali URBANIAK i SAPEK [2004] w badaniach nad frakcjonowaniem fosforu. Autorzy stwierdzili również zależność udziału oraz zalegania w profilu gleby wydzielonych frakcji fosforu od zmian poziomu wody gruntowej. Wśród nich najbardziej labilną i podlegającą największym zmianom, w zależności od poziomu wody gruntowej, były frakcje dwuwodorofosforanów oraz fosforu zaadsorbowanego przez koloidy glebowe. Wykazany największy udział frakcji fosforu w związkach organicznych w całkowitej zawartości tego składnika oraz wzrost tego udziału wraz ze stopniem zmurzenia i humifikacji masy organicznej jest wynikiem stwierdzonego przez JASZCZYŃSKIEGO [2010] zwiększenia zawartości rozpuszczalnego węgla organicznego (RWO) w tych warunkach. Energia adsorpcji fosforu, wyznaczona z równania izo-



Rys. 4. Maksymalna pojemność adsorpcyjna ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) utworów organicznych zalegających w profilu gleby torfowo-murszowej w stosunku do fosforu; opis utworów jak w tabeli 1; źródło: wyniki własne

Fig. 4. Maximum adsorption capacity ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) of organic deposits in the profile of moorsh-peat soil in relation to phosphorus; description of deposits as in table 1; source: own studies

termu adsorpcji Langmuira, zwiększała się wraz z przeobrażeniem masy organicznej murszu i stopniem humifikacji torfów. Podobną zależność wykazano już wcześniej w badaniach sorpcji miedzi przez gleby torfowo-murszowe w dolinie Biebrzy [SAPEK 1980]. Duże powinowactwo chemiczne miedzi i fosforu do materii organicznej oraz do tworzenia kompleksów z substancjami humusowymi (sorpcji „specyficznej”) pozwala na porównanie zachowania się tych dwóch składników w podobnych warunkach glebowych.

Rozpatrując energię adsorpcji fosforu, najsłabsze wiązanie fosforu przez mursz (k 2,5–3,3) sprzyja wymywaniu fosforu do głębszych warstw profilu gleby (tab. 3). Oznaczona zawartość fosforu w warstwach murszowych w przedziale 1,60–1,78 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ jest większa od obliczonej maksymalnej pojemności tych utworów w stosunku do fosforu, która to wartość, po przeliczeniu, wynosi 1,30 $\text{g}\cdot\text{P}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Dlatego nadmiar fosforu związanego w murszach może być łatwo wymyty do głębszych warstw i do wody gruntowej. Proces ten ogranicza zalegający poniżej silnie rozłożony torf łożowy, którego energia wiązania jest znacznie większa niż murszów ($k = 10,4$). Najmniejsza pojemność sorpcyjna utworu w stosunku do fosforu – po przeliczeniu ok. 1,10 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. – w warstwach, gdzie zalega torf mechowskowy (86–111 cm) będzie natomiast sprzyjała procesowi wymywania fosforu do wody gruntowej. Wykazana mała zawartość fosforu w tych warstwach (0,22–0,32 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) potwierdza ten wniosek (tab. 3, rys. 4).

Tabela 3. Całkowita zawartość fosforu, maksymalna pojemność sorpcyjna w stosunku do fosforu (b) i wskaźnik energii adsorpcji (k) w warstwie murszowej oraz torfie łożowym i mechowskowym

Table 3. Total content of phosphorus, maximum sorption capacity in relation to phosphorus (b) and absorption energy index (k) in moorsh layer and in the osier and moss peat

Utwór Soil formation	b – z obliczone z równania izotermi Langmuira b – calculated from Langmuir isotherm P, $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		k – obliczone z równania izotermi Langmuira k – calculated from Langmuir isotherm $\text{dm}^3\cdot\text{mmol}^{-1}$
	całkowita zawartość total content	maksymalna sorpcja (po przeliczeniu) maximal sorption (after count over)	
Warstwy murszowe Moorsh layers	1,60–1,78	1,30	2,5–3,3
Torf łożowy Osier peat ($R_3 - 85\%$)	0,90	1,67	10,4
Torf mechowskowy Moss peat ($R_1/R_2 - 45\%$)	0,22–0,33	1,10	6,8

Źródło: wyniki własne. Source: own studies.

PODSUMOWANIE

Badano i oceniono maksymalną pojemność sorpcyjną (b) i energię adsorpcji (k) utworów organicznych w stosunku do fosforu, zalegających w profilu gleby torfowo-murszowej w średnim stadium zaawansowania procesu murszenia (MtIIcc) na tle charakterystyki właściwości fizykochemicznych murszów i torfów, reprezentujących gleby odwodnionego torfowiska niskiego w dolinie Biebrzy. Gleby tego obszaru cechują się budową warstwową, z czego wynika zmienność właściwości sorpcyjnych zalegających w nich utworów torfowych różnego pochodzenia i stopnia humifikacji (rozkładu – R) oraz przeobrażenia masy organicznej wierzchnich warstw (stopnia zmurszenia – Z). Wyniki badań sorpcji fosforu wykazały zależność wartości b i k , obliczonych z równania izotermy adsorpcji Langmuira, od rodzaju i stopnia humifikacji torfu zalegającego w profilu gleby oraz stopnia przeobrażenia masy murszu. Jednak zależność ta nie zawsze jest prostą funkcją liniową, mursze o podobnej do torfów maksymalnej pojemności adsorpcyjnej w stosunku do fosforu wiążą go z mniejszą siłą niż torfy. Wykazana w innych badaniach współzależność uwalniania frakcji fosforu glebowego i poziomu wody gruntowej (pwg) w profilu nasuwa pytanie: czy i jak zmiany pwg mogą wpływać na badane wielkości sorpcyjne (b i k) utworów w nim zalegających, należałoby to brać bowiem pod uwagę podczas prognozowania wymywania fosforu do wody gruntowej. Wykonana w latach 80. XX w. wzorcowa charakterystyka utworów organicznych i gleb torfowo-murszowych rejonu Biebrzy mogłaby być również inspiracją do podjęcia podobnych badań obecnie, w warunkach preferujących renaturalizację tych obszarów.

Wyniki badań pojemności sorpcyjnej i energii adsorpcji fosforu na tle zróżnicowania utworów zalegających w profilu gleby torfowo-murszowej oraz ich rozważenie w aspekcie możliwości przenikania związków fosforu do wody gruntowej nasuwają poniższe wnioski.

1. Skutkiem różnej pojemności sorpcyjnej i siły wiązania fosforu, zależnej od wymienionych cech utworów, jest zróżnicowanie migracji tego składnika i jego związków nieorganicznych i organicznych w profilu gleby i ich przenikanie do wody gruntowej.

2. Większa od torfów maksymalna pojemność adsorpcji fosforu murszów oraz słabsza energia jego adsorpcji będzie sprzyjała przenikaniu związków fosforu do głębszych warstw profilu gleby.

3. Ich dalsza migracja i wymywanie do wody gruntowej zależy od rodzaju i stopnia rozkładu zalegających poniżej utworów torfowych.

LITERATURA

- GRIFFIN R.A., JURINAK J.J. 1973. The interaction of phosphorus with calcite. *Soil Science of Society American Proceedings*. Vol. 37 s. 847–850.
- ILNICKI P. 2002. *Torfowiska i torf*. Poznań. Wydaw. AR ss. 606.
- JASZCZYŃSKI J., CHRZANOWSKI S., SAPEK A. 2006. Influence of drying up of peat soil under birch forest on increasing of nutrients concentration in groundwater. *Polish Journal of Environmental Studium*. Vol. 15 no. 5 s. 75–79.
- JASZCZYŃSKI J. 2010. Rozpuszczalny węgiel organiczny w wodach siedlisk torfowych. Rozprawa doktorska. Maszynopis. Falenty. ITP ss. 110.
- LEINWEBER P., SCHLICHTING A., MEISSNER R., RUPP H., ROBINSON S., OTANBBONG E., SAPEK A., LITAOR I., SHENKER M. 2001. Diffuse of phosphorus pollution from re-wetted peat soils. W: *International Phosphorus Transfer Workshop 2001*. 28th August to 1st September 2001. Plymouth, Devon. Wydaw. Plymouth University s. 44.
- LITAOR M.I., REICHMANN O.R., HAIM A., AUERSWALD K., SHENKER M. 2005. Sorption characteristics of phosphorus in peat soils of a semiarid altered wetland. *Soil Science of Society American Journal*. Vol. 69 s. 1658–1665.
- MEISSNER R., LEINWEBER P., RUPP H., SHENKER M., LITAOR M.L., ROBINSON S., SCHLICHTING A., KOEHN J. 2008. Mitigation of diffuse phosphorus pollution during rewetting of fen peat soils: a trans-european case study. *Water Air Soil Pollution*. Vol. 188 s. 111–126.
- MORRIS A.J., HESTERBERG D. 2010. Mechanisms of phosphate dissolution from soil organic matter. 19th World Congress of Soil Science. Soil solutions for a changing world. 1–6 August 2010. [DVD]. Brisbane, Australia.
- NAIR P.S., LOGAN T.J., SHARPLEY A.N., SOMMERS L.E., TABATABAI M.A., YUAN T.L. 1984. Interlaboratory comparison of a standardized phosphorus adsorption procedure. *Journal of Environment Quality*. Vol. 13 iss. 4 s. 591–595.
- NADANY P., SAPEK A. 2003. Diversification of soluble phosphorus concentration in groundwater between managed and unmanaged peatlands of Biebrza River Valley. *Journal of Water and Land Development*. No. 7 s. 93–100.
- OKRUSZKO H. 1964. Changes in phosphorus content of organic hydromorphic soils due to drainage. *Roczniki. Gleboznawcze*. T.14 (supl). s. 183–195.
- OKRUSZKO H. 1976. Zasady rozpoznawania i podziału gleb hydrogenicznych z punktu widzenia potrzeb melioracji. *Biblioteczka Wiadomości IMUZ* 52. Falenty: IMUZ s. 7–54.
- OKRUSZKO H. 1993. Transformation of fen- peat soil under the impact of draining. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*. Z. 406 s. 3–73.
- OKRUSZKO H. 1994. System of hydrogenic soil classification used in Poland, in: *Taxonomy of hydrogenic soils and sites used in Poland*. IMUZ. Reference Book, Series 84. *Biblioteczka Wiadomości IMUZ* 84. Falenty. IMUZ s. 5–27.
- PROWATER. 1999–2003. Program for the prevention of diffuse pollution with phosphorus from degraded and re-wetting peat soils. Contract N^o EVK1 – CT-1999-00036.
- SAPEK A. 2004. The accumulation of phosphorus in the environment as a risk the eutrophication of water and terrestrial ecosystems and human health. Macro and trace elements. Eds. M. Anke and all. Jena, Friedrich Schiller Universität. Vol. 1 s. 659–667.
- SAPEK A. 2008. Phosphate and ammonium concentrations in groundwater from peat soils in relations to the water table. *Polish Journal of Soil Science*. Vol. 41 nr 2 s. 139–148.
- SAPEK A., GOTKIEWICZ J. 1987: Wpływ różnego użytkowania i nawożenia na zmiany rozmieszczenia składników mineralnych w warstwie murszowej gleby torfowej. *Biblioteczka Wiadomości IMUZ* 68. Falenty. IMUZ s. 99–123.

- SAPEK A., SAPEK B., NADANY P., URBANIAK M. 2001. Phosphorus concentration in surface- and groundwater under managed and unmanaged peatland. W: International Phosphorus Transfer Workshop 2001. 28th August to 1st September 2001. Plymouth, Devon. Wydaw. Plymouth University s. 84.
- SAPEK A., SAPEK B., CHRZANOWSKI S., NADANY P., URBANIAK M. 2004. Wymywanie fosforanów z odwodnionych gleb torfowych po ich renaturalizacji – w świetle projektu PROWATER. Roczники Gleboznawcze 32. T. LV nr 3 s. 173–183.
- SAPEK A., SAPEK B., CHRZANOWSKI S., URBANIAK M. 2005. Nutrient mobilisation and losses related to water conservation in peatlands.. *Ecohydrology & Hydrology*. Vol. 5 (1). s. 59–65.
- SAPEK A., SAPEK B., CHRZANOWSKI S., JASZCZYŃSKI J. 2006. Transfer of substances from soil solution in peat soil to ground- and surface water. *Polish Journal of Environmental Studies*. Vol. 20. Part II s. 367–394.
- SAPEK B. 1987. Sprawozdanie merytoryczne z prac wykonanych w 1987 r. w temacie 05.03.03.23 w ramach celu CPBP nr 05.03. Kierownik tematu: Barbara Sapek. Maszynopis. Falenty. IMUZ ss. 23.
- SAPEK B. 1980. Wpływ warunków sorpcji i stopnia przeobrażenia murszu na wiązanie i uwalnianie miedzi z gleb torfowo-murszowych. *Roczniki Nauk Rolniczych*. Ser. F. T. 80 z. 1 s. 41–64.
- SAPEK B. 1994. The concept of secondary humification process in moorshes developed from peat formations. W: Conservation and management. 6–10 June 1994. Warszawa–Biebrza, Poland. Falenty. Wydaw. IMUZ s. 312–322
- SAPEK B., MICHAŁOWSKI H., SAPEK A. 1988a. Opracowanie wzorcowych charakterystyk utworów organicznych w aspekcie ich zasobności w składniki nawozowe. Podsumowanie badań w temacie 10.8.1.2A.03.03 w ramach Celu 10.8.1.2.A.03 w CPBP nr 05.07. Kierownik podproblemu prof. dr hab. Henryk Okruszko. Maszynopis. IMUZ Falenty ss. 58.
- SAPEK B., SAPEK A. 1987. Changes in properties of humus substances and the sorption complex in reclaimed peat soils. *International Peat Journal*. No. 2 s. 99–117.
- SAPEK B., SAPEK A., STAWIŃSKI J. 1988b. The effect of moorsh forming process on the specific surface area and sorption properties of peat-moorsh soils. *Proceedings of 8th International Peat Congress*, Leningrad. Sect. 4 s. 288–294.
- SAPEK B., SAPEK A., 1993: Investigations of the specificity and effect of secondary humification process of soils formed from various types of organic materials. *Problemy Postępów Nauk Rolniczych*. Nr 406 s. 83–94.
- URBANIAK M., SAPEK B. 2004. Zmiany we frakcjach fosforu w glebie torfowo-murszowej w zależności od poziomu wody gruntowej. *Woda Środowisko Obszary Wiejskie*. T. 4 z. 2a s. 493–502.

Barbara SAPEK

PHOSPHORUS SORPTION BY MOORSH AND PEAT FORMATIONS IN THE BIEBRZA VALLEY

Key words: adsorption capacity, energy of adsorption, Langmuir adsorption isotherm, organic deposits, peat-muck soils, phosphorus

S u m m a r y

Adsorption capacity and adsorption energy of phosphorus in moorsh and peat deposits were investigated in the profile of peat-moorsh soil and compared with of physical and chemical properties of soils of drained lowland bog in the Biebrza valley. The effect of deposit situated in the soil profile

and its sorption properties were estimated in view of a possibility of phosphorus permeation into groundwater. The soils of this area are characterised by laminar structure resulting in the instability of sorption properties of peat deposits of different origin, humification (decomposition – R) and transformation of the organic mass of surface moorsh layers (moorshing – Z). Maximum phosphorus adsorption (b) and adsorption energy (k), calculated from the Langmuir adsorption isotherm, were related to the degree of peat humification and to the transformation of moorsh mass. This relationship was not always linear. Muck formations with the maximum adsorption capacity comparable to peat bound phosphorus less intensively. As may be supposed, different sorption capacity and binding force of phosphorus will result in different migration of inorganic and organic P compounds to ground waters.

Recenzenci:

prof. dr hab. Andrzej Łachacz

dr hab. Tadeusz Marcinkowski, prof. nadzw.

Praca wpłynęła do Redakcji 05.04.2011 r.