

WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE – CZĘŚĆ TEORETYCZNA ĆWICZEŃ*

Pojęcie sorpcji obejmuje dwa zjawiska: absorpcję, czyli możliwość pochłaniania substancji przez całą objętość innej substancji (absorbenta) oraz adsorpcję, w wyniku której następuje zagęszczenie sorbowanej substancji jedynie na powierzchni adsorbenta.

Zdolności sorpcyjne gleb i gruntów wynikają z faktu, iż są to ośrodki trójfazowe, złożone z wzajemnie na siebie oddziałujących faz: stałej, ciekłej i gazowej. Procesy sorpcyjne zachodzące w glebach i gruntach związane są przede wszystkim ze zjawiskiem adsorpcji zachodzącej na granicy dwóch faz: ciała stałego (szkielet gruntowy) i cieczy (wody porowe).

Sorpcja fizyczna zachodzi pod wpływem działania sił van der Waalsa i wiązań mostka wodorowego. W procesie tym gleby zatrzymywać mogą całe cząsteczki np. tlenu, dwutlenku węgla, amoniaku czy pary wodnej. Cząsteczki zatrzymywane na powierzchni mogą osiągnąć energię przewyższającą energię wiązania. Zachodzi wówczas proces desorpcji, który w przypadku omawianego procesu jest zjawiskiem powszechnym.

W procesie sorpcji chemicznej substancje sorbowane są na skutek wytworzenia się wiązań o charakterze kowalencyjnym z pewnym udziałem wiązania jonowego, w wyniku czego sorbent zmienia swoje właściwości i skład chemiczny. Proces sorpcji chemicznej charakteryzuje się znacznie wyższą energią wiązania i często jest procesem nieodwracalnym.

Sorpcja biologiczna zachodzi przy udziale mikroorganizmów i substancji organicznej.

W wyniku sorpcji mechanicznej drobne cząstki stałe pochodzące z zawiesin zatrzymywane są w przestrzeni porowej gleb lub gruntów.

Sorpcja jonowymienna polega na pochłonięciu przez grunt (glebę) określonej ilości jonów z roztworu wodnego z jednoczesnym przejściem do roztworu równoważnej ilości innych jonów. Zespół jonów w glebie zdolnych do wymiany nazywany jest kompleksem sorpcyjnym, a ogólna ich ilość określana jest jako pojemność wymiany jonowej (BEC – Base Exchange Capacity). Ogólną ilość kationów w kompleksie sorpcyjnym zdolnych do wymiany w określonych warunkach określa się jako pojemność wymiany kationowej (CEC – Cation Exchange Capacity). Pojemność wymiany jonowej wyrażana jest najczęściej w centymolach na kilogram fazy stałej (dawniej mval/100 g fazy stałej; $1 \text{ cmol/kg} = 1 \text{ mval/100 g}$).

Zjawisko wymiany jonowej związane jest z występowaniem na powierzchni fazy stałej ładunku elektrycznego, którego wielkość i znak uzależnione są od odczynu (pH). Wartość pH,

* Tekst pochodzi z rozdziału XXI „Właściwości sorpcyjne” książki prof. Elżbiety Myślińskiej: „Laboratoryjne metody badań gruntów i gleb”. Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, 2010.

przy której dana substancja posiada ładunek zerowy nazywana jest punktem zerowym ładunku (point of zero charge - pH_{PZC}) lub punktem izoelektrycznym. Spośród typowych minerałów występujących w glebach i gruntach najwyższe pH_{PZC} wykazują tlenki i wodorotlenki żelaza (8,5 dla hematytu i 7,3 dla getytu), niższe - minerały ilaste z grupy kaolinitu (4,6), zaś najniższe kwarc (2,9) i minerały ilaste z grupy smektytu (poniżej 2,5 dla montmorillonitu).

Powyżej wartości pH_{PZC} na powierzchni minerałów dominują ładunki ujemne, co powoduje, że dla typowych gruntów i gleb z terenu Polski w warunkach naturalnego pH większość procesów jonowymiennych związana jest z wymianą kationów.

Ładunki ujemne występować mogą m. in. na powierzchni lub między pakietami warstw oraz w sieci krystalicznej minerałów ilastych. W przypadku substancji organicznej decydującą rolę w procesach sorpcyjnych ma zawartość i skład próchnicy. Zdolność próchnicy do reakcji wymiany jonowej związana jest z możliwością wymiany jonów wodoru z grup funkcyjnych na inne kationy.

Szacuje się, że pojemność wymiany kationowej substancji organicznej w zależności od jej składu (zawartości kwasów huminowych) i od odczynu (wzrasta wraz ze wzrostem pH) jest od 4 do 12 razy większa niż minerałów ilastych, przy czym siła wiązania kationów przez substancję organiczną jest znacznie słabsza.

Dodatkowymi czynnikami wpływającymi na intensywność wymiany jonowej są m in:

- skład mineralny frakcji iłowej (minerały z grupy smektytu wykazują zdecydowanie wyższe wartości CEC (80-150 cmol/kg) niż minerały z grupy kaolinitu (3-15 cmol/kg)
- stopień rozdrobnienia fazy stałej (im większy stopień zdyspergowania, tym większa powierzchnia właściwa fazy stałej i większe zdolności do wymiany)
- wartościowość wymieniających się jonów (kationy o wyższej wartościowości najłatwiej wchodzi do kompleksu sorpcyjnego i najtrudniej są z niego usuwane; wyjątek stanowią jony wodoru, które w reakcjach wymiany zachowują się jak jony dwu- lub trójwartościowe)
- promień jonu (w obrębie jonów o tej samej wartościowości zdolność wymiany zwiększa się wraz z wielkością jonów, zmniejsza przy wzroście stopnia ich uwodnienia).

W gleboznawstwie wyróżnia się dwa rodzaje pojemności wymiany kationowej: pojemność potencjalną (oznaczaną często symbolem T), określającą potencjalną pojemność jaką gleba może wykazać przy pH ok. 8,2 oraz pojemność rzeczywistą, czyli taką jaką gleba wykazuje w warunkach naturalnych.

Metody oznaczania pojemności wymiany kationowej gleb i gruntów podzielić można na dwie grupy. W pierwszej grupie metod do określenia wartości CEC używa się jednego

kationu (najczęściej stosuje się sole baru i amonu), którym wysyca się wszystkie miejsca wymiany jonowej. Do drugiej grupy zaliczane są metody oznaczania CEC na podstawie sumy wszystkich kationów wymiennych mogących zubożyć ujemne ładunki sorbentów w glebach i gruntach.

Przykładem metod drugiej grupy jest wykonywana na ćwiczeniach metoda obliczenia pojemności wymiany kationowej jako sumy zawartości kationów o charakterze kwasowym (obliczanych jako kwasowość hydrolityczna H_h oraz kationów zasadowych, głównie Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+ (obliczanych jako tzw. suma zasad S). Wartości S i H_h wyznacza się według metody Kappena.