

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Badanie zawartości siarczanów w wodzie i glebie w Jaskini Wierzchowskiej Górnej

Determination of sulphate content in water and soil in the Wierzchowska Cave

Magdalena Olszewska, Justyna Pleśniak, Tomasz Polczyk, Weronika Trzop

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: W niniejszej pracy zbadano zawartość anionów siarczanowych $[\text{SiO}_4^{2-}]$ w wodzie i w glebie pochodzącej z Jaskini Wierzchowskiej Górnej znajdującej się w Dolinie Kluczwody na terenie Jury Krakowsko-Częstochowskiej. Pomiarów dokonano przy użyciu metody spektrofotometrycznej, za pomocą spektrofotometru Spectroquant NOVA 60. Otrzymane wyniki badań wskazują na to, że ilość oznaczanych anionów w jaskini jest mniejsza niż poza nią.

ABSTRACT: The main aim of this work was to measure the concentration of sulphate anions $[\text{SiO}_4^{2-}]$ in water and soil from the Wierzchowska Cave which is located in Kluczwody valley in Jura Krakowsko-Częstochowska. The measurements were conducted using spectrophotometric method by Spectroquant NOVA 60. The results show lower concentration of the measured anions in cave soil comparing to the soil samples collected outside the cave.

Słowa kluczowe: aniony siarczanowe, spektrofotometria, Dolina Kluczwody, Jaskinia Wierzchowska Górna

1. Wstęp

1.1. Jaskinia Wierzchowska Górna

W południowej Polsce między Wyżyną Małopolską na wschodzie, a niziną Śląską na zachodzie mieści się Wyżyna Śląsko-Krakowska (Zachodniomałopolska), jej wschodnią część stanowi Wyżyna (Jura) Krakowsko-Częstochowska, która tworzy pas długości ok. 80 km pomiędzy Krakowem a Częstochową. Średnia wysokość tego terenu wynosi 400-515 m n.p.m. Obszar ten jest jednym z największych skupisk jaskiń w Polsce. Głównym rodzajem skał budujących Jurę Krakowsko-Częstochowską są skały wapienne, które powstały w rezultacie osadzania się na dnie morza skorupiaków w okresie jury. Szczątki skorupiaków stopniowo ulegając erozji wytworzyły jaskinie [1]. Największą jaskinią tego regionu jest Jaskinia Wierzchowska [2]. Powstała w wapieniach górnojurajskich oraz stanowi przykład podziemnej formy krasowej. Ma złożony system korytarzy, których długość łącznie wynosi ok. 1000m. Posiada trzy otwory wejściowe skierowane na północny zachód. Średnia roczna temperatura powietrza wynosi ok. 7,8 °C [3]. Pierwsze badania naukowe w jaskini zaczęto prowadzić w latach 1871–1873. Wówczas Jan Zawisza oraz Gotfryd Ossowski odnaleźli materialne dowody intensywnego osadnictwa w epoce neolitu (ok. 7 tys. lat) [4].

1.2. Wpływ jonów siarczanowych na środowisko naturalne

Głównym źródłem zanieczyszczenia powietrza jest dwutlenek siarki emitowany do atmosfery, produkt spalania węgla, benzyny, ropy. SO_2 reaguje z tlenem atmosferycznym i przechodzi w SO_3 . Ten zaś wraz z cząsteczkami wody tworzy H_2SO_4 i w ten sposób powstają tzw. kwaśne deszcze, niszcząco działające na roślinność (tzw. umieranie lasów). Badanie siarczanów zaliczane jest do badań rozszerzonych wody [7].

2. Metody oznaczania jonów siarczanowych

W praktyce istnieje wiele różnych metod wykorzystywanych do oznaczania jonów siarczanowych w glebie i wodzie. Do najbardziej popularnych należy analiza wagowa, metoda miareczkowania konduktometrycznego, metoda spektrofotometryczna (w której wyróżnić można metodę turbidymetryczną i nefelometryczną) [6].

2.1. Analiza wagowa

Podstawą oznaczenia siarczanów metodą wagową jest strącenie z badanego roztworu trudno rozpuszczalnego osadu siarczanu(VI) baru w środowisku kwaśnym.



Siarczan (VI) baru może się wytrącać w postaci drobnych kryształów, szczególnie, gdy wytrącanie prowadzone jest w zimnym roztworze. Aby otrzymać możliwie duże kryształy BaSO_4 , strąca się go na gorąco, z roztworu zakwaszonego kwasem solnym. W takich warunkach rozpuszczalność BaSO_4 rośnie, co skutkuje zmniejszeniem liczby centrów krystalizacji i prowadzi do otrzymania osadu grubokrystalicznego. Wytrącony osad poddaje się następnie procesowi starzenia, w czasie którego osad ulega rekrystalizacji, a kryształy zwiększają swoje rozmiary. Wszystkie opisane zabiegi mają na celu otrzymanie osadu bez zanieczyszczeń i łatwego do przemywania na sączku [6].

2.2. Metoda miareczkowania konduktometrycznego

Metoda miareczkowania konduktometrycznego jest to chemiczna technika miareczkowa polegająca na pomiarze zmian przewodnictwa elektrycznego analizowanego roztworu w trakcie stopniowego dodawania do niego odczynnika miareczkującego. Znajduje zastosowanie w przypadku roztworów silnie zabarwionych lub mętnych, a także w reakcjach, w których tworzą się kompleksy.

Miareczkowanie konduktometryczne przeprowadzane jest zwykle w układzie kwas-zasada. O przewodnictwie układu kwas-zasada decydują głównie bardzo ruchliwe jony hydroniowe, a zatem jest ono funkcją pH układu.

Podczas miareczkowania słabych kwasów, nie zauważa się początkowego spadku przewodnictwa, gdyż od razu powstaje mocny elektrolit. Pomimo tego, po osiągnięciu punktu równoważnikowego, stężenie jonów hydroksylowych i ciągle zwiększanie się sumy stężeń wszystkich jonów, powoduje powstanie wyraźnego załamania w punkcie zubożenia na krzywej miareczkowania. Przy miareczkowaniu mieszaniny mocny – słaby kwas, najpierw zostaje zneutralizowany mocny kwas [6].

2.3. Metoda spektrofotometryczna

Obecnie ta metoda jest powszechnie stosowana do oznaczania niektórych jonów w wodzie, ale także zanieczyszczeń zawartych w powietrzu (dymy, aerozole), gazów bojowych, niektórych bakterii, do oznaczania fazy rozproszonej w emulsjach koloidalnych (np. w mleku), do określenia efektywności procesu filtracyjnego, do oznaczania tłuszczów i smarów, do wielu analiz biochemicznych (moczu, krwi i innych płynów fizjologicznych), do oznaczania białka i innych.

Turbidymetria umożliwia pomiar stężenia koloidów i zawiesin. W metodzie tej bada się zależność między natężeniem światła padającego I_0 , a natężeniem światła przechodzącego I_t przez roztwór mętny. Odmianą tej metody, w której pomiar światła rozproszonego następuje pod kątem 90° względem wiązki padającej to nefelometria.

W nefelometrii wiązka światła przechodząc przez roztwór koloidalny pod określonym kątem względem wiązki padającej, staje się widoczna w postaci stożka Tyndalla. Na tej podstawie oznacza się stężenie tej zawiesiny lub rozmiary tworzących ją cząstek. Metody te należą do metod analitycznych o stosunkowo niewielkiej precyzji [6].

3. Pobór próbek

W celu zbadania zawartości siarczanów w wodzie i w glebie w Jaskini Wierzchowskiej Górnej pobrano po trzy próbki wody:

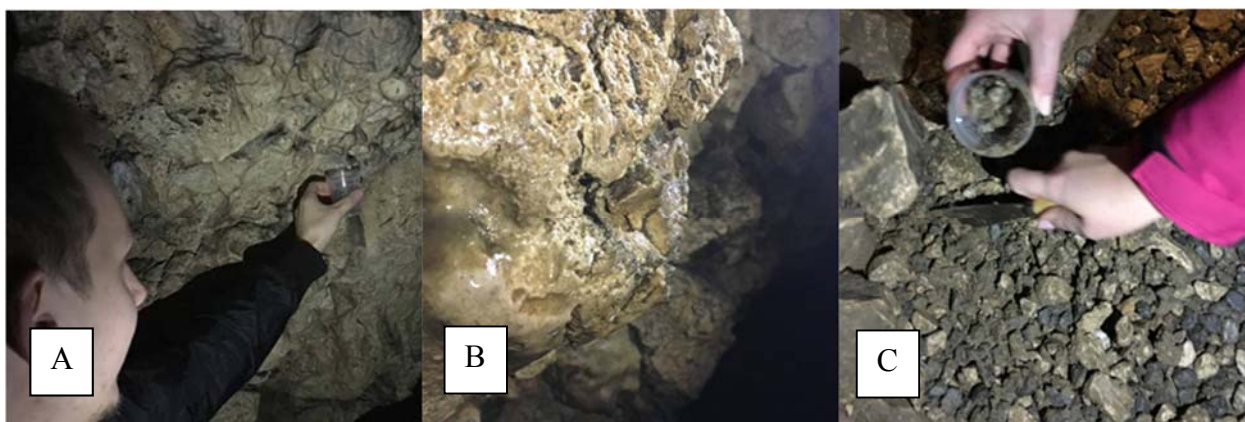
- o woda z jaskini 1
- o woda z jaskini 2
- o woda opadowa

oraz odpowiadające ich położeniu, trzy próbki gleby:

- o gleba z jaskini 1
- o gleba z jaskini 2
- o gleba z poza jaskini

3.1. Metoda poboru próbek

Próbki wody i gleby zostały pobrane do standardowych, plastikowych pojemników laboratoryjnych. Woda do badań została pobrana wprost z nacieków skalnych do naczynek, natomiast glebę pobrano za pomocą specjalnej łopatką. Pojemniki szczelnie zamknięto i przewieziono do laboratorium.



Rys.1 Pobór próbek: A) pobór próbki wody, B) miejsce poboru próbki wody, C) pobór gleby.

3.2. Opis punktów poboru próbek

Próbki zostały pobrane w trzech starannie dobranych miejscach. Woda z wnętrza jaskini pochodzi z dwóch punktów - z jej początku (pierwsza połowa) i z końca (druga połowa). Trzecia próbka wody, to woda opadowa, pobrana z liści drzew rosnących w pobliżu wyjścia z jaskini.

Glebę do badań pobrano z tych samych miejsc co wodę, a więc dwie próbki pochodzą z jaskini, a trzecia z terenu poza jaskinią (miejscu analogiczne do miejsc poboru wody).

4. Oznaczanie siarczanów w wodzie metodą spektrofotometryczną firmy Merck za pomocą spektrofotometru Spectroquant NOVA 60

Jony siarczanowe (SO_4^{2-}) reagują z jodanem baru $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ uwalniając jony jodanowe podczas reakcji (2):



następnie uwolnione jony zostają utlenione do IO_4^- , których brązowo- czerwone zabarwienie zbadano metodą fotometryczną. Zakres metody wynosi 25 – 300 mg/l SO_4^{2-} , stosowana jest do badania wód podziemnych i powierzchniowych, wody pitnej i ścieków.

Podczas walidowania metody sprawdzono, że w roztworach zawierających od 0 do 150 mg/l SO_4^{2-} jony zamieszczone w tabeli 1. nie zakłócają wyniku badania [5].

Tabela 1. Zawartość obcych substancji w mg/l lub %

Zawartość obcych substancji w mg/l lub %							
Ag^+	20	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	5	Ni^{2+}	2	EDTA	0
Al^{3+}	1000	Cu^{2+}	20	NO_2^-	20	NaCl	0,2%
Ca^{2+}	1000	Fe^{3+}	20	Pb^{2+}	20	NaNO_3	0,2%
Cd^{2+}	500	Mg^{2+}	200	PO_4^{3-}	200		
CN^-	2	Mn^{2+}	200	SiO_3^{2-}	20		
Cr^{3+}	0,2	NH_4^+	200	Zn^{2+}	200		

4.1. Aparatura i odczynniki

Do badania wykorzystano cztery odczynniki zalecane w metodzie fotometrycznego oznaczania anionów SO_4^{2-} , zostało przeprowadzone w autoselektorze firmy Merck - Spectroquant NOVA 60. Dodatkowo wykorzystano: MQuant™ Sulfate Test, Cat. No. 110019 zakres mierzenia 200- 1600 mg/l SO_4^{2-} ; MColorpHast™ uniwersalne znaczniki pH 0-14, Cat. No. 109535; Roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 1mol/l TitriPUR®, Cat. No. 109137; kwas chlorowodorowy 1mol/l TitriPUR®, Cat. No. 109057, Spectroquant® CombiCheck 10, Cat. No. 114676; wzorcowy roztwór siarczanu CRM, 40 mg/l SO_4^{2-} , Cat. No.125050; wzorcowy roztwór siarczanu CRM, 125 mg/l SO_4^{2-} , Cat. No. 125051; pipeta o objętości 2,5 ml; MColorTest™ płaskodenne probówki z zakrętkami do miareczkowania i kolorymetrii 12 sztuk, Cat. No. 114902; łaźnia wodna; szklany lejek o średnicy ok. 2 cm; okrągłe filtry niezawierające siarczanów i popiołów o średnicy ok. 5 cm; prostokątne kuwety 10 mm (2 sztuki), Cat. No. 114946.



Rys.2 Autoselektor firmy Merck Spectroquant NOVA 60.

4.2. Opis przygotowania próbek

Po pobraniu próbek wody z jaskini i z jej okolic, zostały one umieszczone w lodówce na czas 1 tygodnia. Próbkę gleby umieszczono w suszarce również na czas 1 tygodnia, w celu odparowania

wody. Po tym okresie czasu próbki wody gotowe były do przeprowadzenia badań zgodnie z procedurą, a próbki gleby należało odpowiednio do niego przystosować.

W tym celu wysuszoną glebę roztarto w moździerzu, a następnie odważono 1g przy użyciu wagi laboratoryjnej. Odważoną ilość gleby wsypano do kolby stożkowej i dodano 40ml wody re-destylowanej. Tak przygotowano każdą z trzech próbek. Otrzymane zawiesiny poddano procesowi wytrząsania na wytrząsarce laboratoryjnej Elpan laboratory shaker type 358S, z prędkością 100 obrotów/minutę przez 1 godzinę. Na koniec wszystkie próbki gleby odwirowano w wirówce Control panel unit type MPW - 6.1 z prędkością 2000 obrotów/minutę przez 5 min otrzymując nadsącz, który był poddany badaniu.



Rys.3 Aparatura laboratoryjna: A) wytrząsarka Elpan laboratory shaker type 358S, B) wirówka Panel unit type MPW - 6.1

W celu wykonania testu odczynnikowego przygotowano 6 próbek - 3 próbki z wody i 3 próbki z gleby, każdą o objętości 2,5 ml. W związku z zbyt małą ilością próbki wody naciekowej pobranej we wnętrzu jaskini (mniej niż 2,5ml), do testu odczynnikowego przygotowano roztwór składający się z próbki z wody pobranej i z wody re-destylowanej w stosunku 1:1.

4.3. Procedura pomiarowa

Do testu odczynnikowego trzy razy odpipetowano po 2,5 ml wcześniej przygotowanych próbki wody (o temperaturze pokojowej) do trzech płaskodennych probówek z zakrętką, a następnie do każdej dodano 2 krople reagenta SO_4 (oznaczonego w zestawie pomiarowym cyfrą 1) i wymieszano. Następnie dodano do każdej próby 1 łyżeczkę (dołączoną do zestawu) reagenta SO_4 (oznaczonego w zestawie pomiarowym cyfrą 2), zamknięto probówkę i energicznie mieszano. Przeniesiono równocześnie trzy probówki do łaźni wodnej na czas 5 min, gdzie trzymano je w temperaturze 40°C mieszając kilka razy w tym czasie. Kolejno odpipetowano 2,5 ml reagenta SO_4 (oznaczonego w zestawie pomiarowym cyfrą 3) i dodano do podgrzanych próbek, zamknięto i wymieszano. Po czym używając lejka i okrągłych filtrów odfiltrowano zawiesinę do trzech czystych płaskodennych probówek i dodano po 4 krople reagenta SO_4 (oznaczonego w zestawie pomiarowym cyfrą 4), zamknięto probówki i energicznie wymieszano zawartość. Ponownie podgrzano próbki do temperatury 40°C i trzymano je w łaźni wodnej 7 min, mieszając okazjonalnie. Wypełniono 10 mm

prostokątne kuwety do wysokości ok. $\frac{3}{4}$ i przeprowadzono pomiar każdej próbki w spektrofotometrze.

5. Wyniki badań

Po wykonaniu wyżej opisanej procedury otrzymano wyniki które zaprezentowano w tabeli 2.

Tabela 2. Ilość oznaczanych anionów siarczanowych w mg/l.

	Woda [mg/l]	Gleba [mg/l]
próbki z jaskini (1)	178	90
próbki z jaskini (2)	74	74
próbki z poza jaskini	242	94

6. Wnioski

Na podstawie wyników badań stwierdzono, że zarówno woda jak i gleba znajdująca się wewnątrz jaskini posiada mniejszą ilość siarczanów aniżeli te z zewnątrz. Woda opadowa przenika poprzez szczeliny do wnętrza jaskini, zatrzymując siarczany wewnątrz skały, które reagują z wapniem. W efekcie stosunkowo niewielki procent siarczanów z wody opadowej przedostaje się do wnętrza jaskini. Można również zauważyć różnice pomiędzy zawartością siarczanów w wodzie i glebie. W glebie z zewnątrz jaskini zawartość SO_4^{2-} jest ponad dwukrotnie niższa, niż w wodzie. Dzieje się to, za sprawą roślin, które zużywają siarczany jako nawóz, zmieniając je w siarczki i związki organiczne. W procesie tym mogą również brać udział również niektóre bakterie [4]. Ilość oznaczonych anionów siarczanowych w próbkach wody i gleby (2) z jaskini są sobie równe. Może być to wynikiem braku roślin w tym miejscu, woda naciekowa bezpośrednio skraplała się na powierzchnię gleby. Próbki z jaskini (1) nie spełniają wcześniejszych założeń, zawartość anionów siarczanowych w wodzie dwukrotnie przewyższa ilość anionów siarczanowych zbadanych w glebie. Ponadto stwierdzono, iż woda gruntowa w okolicy jaskini nie nadaje się do spożycia, gdyż według Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych, ilość siarczanów w wodzie pitnej nie powinna zbliżyć się do granicy 250 miligramów na liter.

7. Podsumowanie

Badanie zawartości anionów siarczanowych w wodzie i glebie w Jaskini Wierzchowskiej Górnej dostarczyło ciekawych wyników, które nie spełniły oczekiwanych wartości. Różnice w wynikach i brak ich odpowiednich wzajemnych zależności mogły zostać spowodowane niewystarczającą ilością wykonanych prób, a także zbyt małym poborem wody naciekowej z wnętrza badanej jaskini. Nie zbadano grubości warstw skał wapiennych, które zatrzymują aniony siarczanowe i prawdopodobnie mają znaczny wpływ na ich zawartość, stąd nie jest możliwa pełna analiza wyników. Postawiony problem okazał się bardzo ciekawy i jest wart dalszej kontynuacji badawczej.

Zanieczyszczenia gleby i wody anionami siarczanowymi mają bezpośredni, degradujący wpływ na środowisko okolic Krakowa, dlatego należy kontrolować ich wartość i zapobiegać efektom, które powodują m.in. wietrzeniu skał.

Literatura

- [1] D. Waławczyk, EUROSTUDENT nr. 76\2003, Ekologia i zdrowie, Wkrótce wstaną nietoperze – z wizyta w Jaskini Wierchowskiej (2003)
- [2] E. Naumowicz, Poznaj Świat nr. 4\5, Zejdźmy pod ziemię - podziemne obiekty turystyczne (2001)
- [3] A. Górny, M. Szelerewicz, Jaskinia Wierchowska Górna – Przewodnik Turystyczny, Wydawnictwo PTTK Kraj Warszawa , Kraków (1984)
- [4] Okręgowa stacja chemiczno – rolnicza w Białymstoku, PERSPEKTYWY NAWOŻENIA ROŚLIN SIARKĄ, 2010
- [5] http://www.merckmillipore.com/PL/pl/product/Fotometr-NOVA-60,MDA_CHEM-109751?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.pl%2F#documentation -odwiedzono 14.11.2016
- [6] Walenty Szczepaniak "Metody instrumentalne w analizie chemicznej" Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011
- [7] K. Sołek-Podwika, K. Ciarkowska, D. Kaleta, Assessment of the risk of pollution by sulfur compounds and heavy metals in soils located in the proximity of a disused for 20 years sulfur mine (SE Poland, Journal of Environmental Management 180 (2016) 450-458