

UKD 551.351.1/.3(261.24–13:181m0/3)“312”:541.181.5–128:551.464.32+546.26:547

Teresa SZCZEPAŃSKA, Barbara WALNA

Typy środowiska sedymentacji współczesnych osadów Bałtyku Południowego na podstawie własności sorpcyjnych

Zbadano adsorpcję powierzchniową jonów Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} i Zn^{2+} oraz ustalono skład kompleksu sorpcyjnego osadów powierzchniowych i osadów z rdzeni z Głębi Bornholmskiej i Zatoki Gdańskiej. Na podstawie własności sorpcyjnych osadów morskich podjęto próbę określenia typu środowiska sedymentacyjnego według modelu genetycznego Vu Ngoc-Ky i in. (1981). Stwierdzono, że podczas tworzenia się osadów reprezentowanych przez rdzenie K-5, R-21 i R-23 Basen Bornholmski stanowił lagunę wysłodzoną, natomiast współczesne osady powierzchniowe powstały w środowisku morskim o podwyższonym zasoleniu. Osady powierzchniowe Zatoki Gdańskiej oraz pochodzące z fragmentów rdzenia K-2 z Głębi Bornholmskiej utworzyły się w środowisku morskim o zasoleniu normalnym oraz nieustalonych warunkach hydrochemicznych. Wyjątek stanowią próbki pobrane przy ujściu Wisły z uwagi na podwyższoną sorpcję Ca^{2+} . Stwierdzono, że pojemność sorpcyjna badanych próbek nie zależy od zawartości frakcji ilastej ($<0,004$ mm) zarówno w przypadku osadów powierzchniowych, jak i pochodzących z rdzeni. Dla części próbek ustalono zależność pojemności od zawartości substancji organicznej.

WSTĘP

Proces adsorpcji jest szeroko rozpowszechniony w przyrodzie, a zainteresowanie nim wzrasta od szeregu lat, zwłaszcza wśród przyrodników badających układy heterogeniczne zarówno z uwagi na poznawcze aspekty zjawiska, jak i możliwości jego wykorzystania w praktyce. Adsorpcją jonowymienną lub wymianą jonową nazywamy zjawisko zatrzymywania jonów przez minerały z jednoczesnym uwolnieniem innych jonów o tym samym znaku. Mianem sorpcji natomiast określa się zjawisko złożone z dwóch równocześnie przebiegających procesów: adsorpcji związanej z powierzchnią graniczną faz oraz absorpcji polegającej na przenikaniu substancji do wnętrza fazy w procesie dyfuzji.

Ze względu na dużą złożoność procesu wymiany jonowej, związanej z istnieniem stanu koloidalnego, rozpuszczaniem, procesami elektrodowymi, katalizą heterogeniczną itd., istnieje kilka teorii mechanizmu wymiany. Według J.I. Ta-

rasiewiczza i F.D. Owczarenki (1975) wymiana jonowa zachodząca w sieci krystalicznej zależy od sił wiążących jony, ładunku i stężenia jonu, jego promienia itp. Stwierdzono, że w procesie adsorpcji jonów dwuwartościowych Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} i Ni^{2+} biorą udział jony proste. W przypadku trójwartościowych jonów Fe^{3+} , Cr^{3+} i Al^{3+} pozycje wymienne zajmują kompleksy wodorotlenowe. O.W. Szyszkińska (1972) uważa, że wymiana jonowa w osadach morskich jest determinowana obecnością frakcji koloidalnej. W skład jej wchodzi zwykle minerały o rozmiarach cząstek $<0,001$ mm, współwystępujące z bezpostaciową krzemionką, a niekiedy – w zależności od typu osadu – z niewielkimi ilościami tlenków metali. Procesy wymiany zależą zarówno od składu i rodzaju minerałów ilastych – zwłaszcza minerałów grupy montmorillonitu i łuszczyków, które charakteryzują się dużymi wartościami pojemności sorpcyjnej – jak i od zawartości substancji bezpostaciowych nie biorących udziału w wymianie. Istotny wpływ na własności sorpcyjne osadów ma substancja organiczna, a szczególnie humusowa, której udział w ogólnej ilości substancji organicznej sięga 80–90% (E.M. Siergiejew, 1971). Stanowi ona mieszaninę szeregu koloidów organicznych o wysokiej aktywności sorpcyjnej. Jak stwierdzono, własności sorpcyjne koloidalnych substancji organicznych są od kilkunastu do kilkudziesięciu razy silniejsze niż minerałów ilastych.

M. Kononowa (1968) podaje, że pojemność wymiany zależy od rodzaju kwasów huminowych wchodzących w skład swoistych substancji organicznych gleby, a dokładniej od zawartości grup funkcyjnych – karboksylowych i hydroksylowych. Kwasy huminowe z gleb bielicowych o pH 7 wykazują pojemność 350 miligramorównoważników, a z czarnoziemów i gleb kasztanowych 400–450 miligramorównoważników, natomiast kwasy fulwowe jako hydroksykarbolowe mają większą pojemność wymienną – do 700 miligramorównoważników na 100 g substancji.

Główną rolę w procesach sorpcji odgrywają według N.J. Gorbunowa (1967) koloidy mineralne, natomiast mniejszą organiczne. Wraz ze starzeniem się gleb pojemność sorpcyjna minerałów wtórnych w stosunku do kationów wzrasta. Pojemność sorpcyjna frakcji $<0,001$ mm gleb darniowo-bielicowych jest nieco mniejsza niż czarnoziemów, co badacz ten tłumaczy stosunkowo znaczną zawartością koloidów organicznych i montmorillonitu. Według N.J. Gorbunowa (1967) pojemność sorpcyjna w wielu przypadkach nie zależy od zawartości frakcji $<0,001$ mm w badanej glebie.

Wyniki badań procesów wymiany jonowej w osadach morskich znajdują wykorzystanie m.in. w ocenie ich geologiczno-inżynierskich własności, wskazują na skład wód interstycjalnych oraz mogą być podstawą rekonstrukcji paleohydrochemii zbiorników sedymentacyjnych.

Zmiana środowiska sedymentacji wywołuje naruszenie równowagi. W nowych warunkach zachodzi proces wymiany jonowej między sorbentem a środowiskiem będącym źródłem kompleksu jonowego. Skład jonów wymiennych może dostarczyć informacji o warunkach sedymentacji osadów.

W literaturze znane są różne warianty wykresu genetycznego składu kationów wymiennych. W niniejszym artykule dla określenia typu środowiska sedymentacyjnego posłużono się modelem genetycznym Vu Ngoc-Ky i in. (1981). Model ten opracowany został na podstawie składu kationów wymiennych osadów ilastych utworzonych w zbiornikach wód słodkich i lagun wystudzonych oraz w akwenach morskich o zróżnicowanym zasoleniu i reżimie hydrochemicznym.

Autorki dziękują serdecznie doc. drowi S. Przeniośle za uwagi i konsultacje.

CHARAKTERYSTYKA BADANEGO MATERIAŁU

Do badań pobrano 8 próbek osadów powierzchniowych z Zatoki Gdańskiej (1–8), 17 próbek osadów powierzchniowych z południowej części Głębi Bornholmskiej (9–22a) oraz 27 próbek z czterech rdzeni K-2, K-5, R-21 i R-23 o długościach od 2,0 do 3,0 m również z południowej części Głębi Bornholmskiej. Miejsce pobrania próbek przedstawiono na fig. 1.

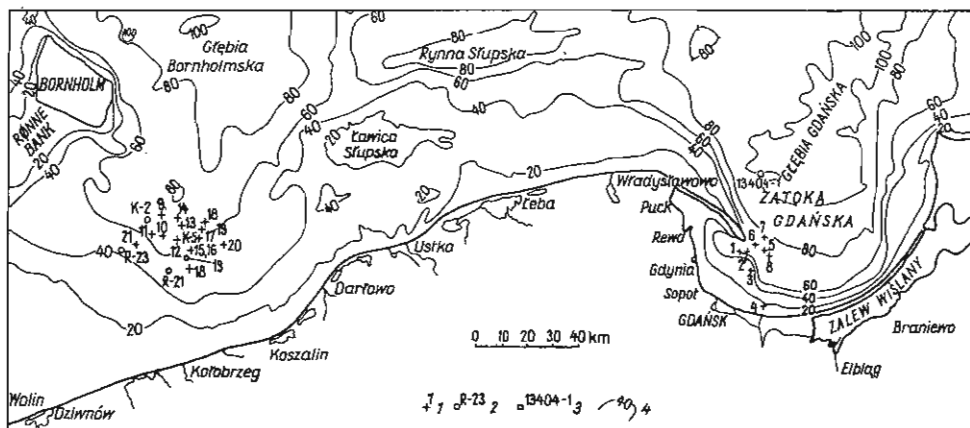


Fig. 1. Lokalizacja badanych próbek osadów na tle batymetrii Bałtyku Południowego

Location of the studied samples at the background of bathymetric map of the southern Baltic

1 – próbki powierzchniowe i ich numery; 2 – próbki rdzeniowe i numery rdzenia; 3 – próbka rdzeniowa pobrana próbnikiem wibracyjno-tłokowym; 4 – izobaty w metrach

1 – seafloor sediment samples and their numbers; 2 – core samples and their numbers; 3 – core sample taken using vibration-piston sampler; 4 – isobaths in meters

Wszystkie badane osady, z wyjątkiem próbek 21a i 22, zawierały illit. Obok illitu w próbkach 10, 11, 12, 13, 14, 15a, 17a, 18, 19, 19a, 20a, K-2/3, K-2/4, K-5/5, K-5/8, K-5/14, R-21/3 i R-23/1 występował chloryt. Illit z domieszką beidelitu zawierały próbki 9, 18 i K-2/1, natomiast illit z domieszką prawdopodobnie nontronitu oraz chlorytu próbka K-2/4 (Z. Śliwiński, 1979). Zawartość kwarcu kształtowała się od 40 do 90% w osadach powierzchniowych i poniżej 50% w osadach z rdzeni.

W tab. 1 przedstawiono niektóre cechy badanych osadów. Osady powierzchniowe Zatoki Gdańskiej pobrano z głęb. 66–80 m. Charakteryzowały się konsystencją galaretowatą, barwą ciemnoszarą lub czarną, intensywnym zapachem siarkowodoru i obecnością muszli *Macoma baltica*. Wyjątek stanowiła próbka 4 (F.B. Pieczka, 1980), pobrana z głęb. 16,5 m, wyraźnie różniąca się od pozostałych jasnoszarą barwą, licznymi muszlami *Mya arenaria* i brakiem zapachu. próbki osadów powierzchniowych południowej części Głębi Bornholmskiej były zróżnicowane pod względem zawartości metali. Zawartość miedzi wynosiła 25–38 g/t, żelaza 28 500–32 600 g/t, niklu 33–42 g/t, cynku 64–99 g/t i ołowiu 215–260 g/t, natomiast zawartość kobaltu kształtowała się niemal na jednakowym poziomie 26 g/t.

Tabela 1

Charakterystyka badanych osadów

Nr próbki	Typ osadu	Części organiczne w %	CO ₂ w %	Zawartość frakcji ilastej (<0,004 mm) w %
1	2	3	4	5
Osady powierzchniowe				
1	muł	—	0,56	—
2	muł	—	0,51	—
3	ił	—	0,61	—
4	ił	0,8	0,80	—
5	ił	1,2	1,22	—
6	ił	—	0,66	—
7	ił	—	1,21	—
8	ił	—	0,82	—
9	ił mulisty	6,1	—	60,0
10	muł	5,2	0,17	7,0
11	muł ilasty	5,5	—	29,0
12	muł ilasty	6,0	—	16,0
13	muł ilasty	6,3	—	47,8
14	ił mulisty	6,0	—	51,5
15	piasek mulisty	2,2	—	7,0
15a	muł ilasty	1,2	5,39	33,0
16	ił mulisty	—	0,18	57,0
17	muł	3,7	0,33	10,0
17a	muł	1,2	0,15	2,2
18	piasek mulisty	1,4	0,28	6,0
18a	ił piaszczysty	0,4	0,24	60,0
19	muł ilasty	4,5	0,33	36,7
19a	ił mulisty	3,4	0,06	48,9
20	piasek mulisty	1,9	0,24	7,7
20a	muł ilasty	1,5	1,9	38,6
21a	ił mulisty	1,1	<0,4	69,0
22	piasek drobny	0,4	<0,4	3,5
22a	ił	1,1	<0,4	76,0
Osady z rdzeni				
otwór K-2				
K-2/1	ił mulisty	4,0	—	49,7
K-2/3	ił mulisty	1,1	—	71,4
K-2/4	ił mulisty	2,0	—	51,7
K-2/5	ił mulisty	0,9	—	46,6
K-2/6	muł ilasty	0,5	3,90	38,6
K-2/7	ił mulisty	0,6	—	74,3
K-2/9	ił mulisty	0,7	—	70,2

c.d. tabeli 1

1	2	3	4	5
otwór K-5				
K-5/1	ił mulisty	0,6	5,18	74,7
K-5/5	ił	0,8	2,81	81,4
K-5/7	ił	0,8	1,58	86,9
K-5/8	ił mulisty	0,8	1,18	74,4
K-5/11	ił	0,7	2,85	77,8
K-5/14	ił	0,8	3,20	79,3
otwór R-21				
R-21/1	muł piaszczysty	0,3	3,5	10,56
R-21/2	muł piaszczysty	0,3	—	11,55
R-21/3	ił mulisty	0,9	4,5	64,58
R-21/4	ił	0,8	—	76,07
R-21/5	ił mulisty	0,8	3,5	72,04
R-21/8	glina	0,6	—	21,00
otwór R-23				
R-23/1	—	0,8	4,0	5,0
R-23/2	piasek mulisty	0,2	2,5	ok. 50,0
R-23/3	piasek mulisto-iłasty	0,9	4,1	48,75
R-23/5	ił	0,9	3,0	78,11
R-23/6	ił mulisty	1,0	3,9	70,41
R-23/7	ił	1,0	3,8	83,40
R-23/8	ił	1,0	4,1	88,22
R-23/9	ił	0,8	3,8	84,62

Zawartości składników w osadach z rdzeni były następujące (% wag.): Fe_2O_3 2,2–3,8; MgO 0,6–3,3; MnO 0,03–0,07; K_2O 1,9–4,5; Na_2O 0,8–1,4; TiO_2 0,4–0,8; P_2O_5 ok. 0,12, siarka całkowita 0,1–0,2; SO_3 0,1–0,3%; siarka siarczkowa 0,01 ppm oraz straty prażenia w temp. 100°C 4,5–12,3%. Obecność niektórych metali nie była związana z głębokością, a ich zawartości wynosiły (g/t): miedzi 27,5–34,0, niklu 23,5–50,0, kobaltu 17,5–33,0, cynku 49,0–90,0, ołowiu 20,0–97,0, manganu 255–470 (M. Michałowska, S. Uścińowicz, 1981).

Wilgotność próbek powierzchniowych była bardzo zróżnicowana, od kilkunastu procent w ilach do kilkudziesięciu, a nawet kilkuset w mułach ilastych (próbki 11, 12 – powyżej 340% wag. w stosunku do suchej masy). W próbkach z rdzeni wilgotność wynosiła kilkadziesiąt procent; wyjątek stanowiła glina o wilgotności 2,84% z rdzenia R-21, z głęb. 1,57 m i poniżej.

METODY BADAŃ I WYNIKI

ZASADY WYMIENNE ADSORBOWANE POWIERZCHNIOWO

Metody oznaczania adsorpcji dzielimy ogólnie na statyczne i dynamiczne. Metody statyczne polegają na pomiarze różnicy stężeń składnika adsorbującego się w roztworze wyjściowym oraz w roztworze będącym w równowadze z substancją adsorbującą. W metodach dynamicznych przepuszcza się roztwór przez adsorbat i zbiera wyciek zawierający początkowo składniki adsorbowane słabo,

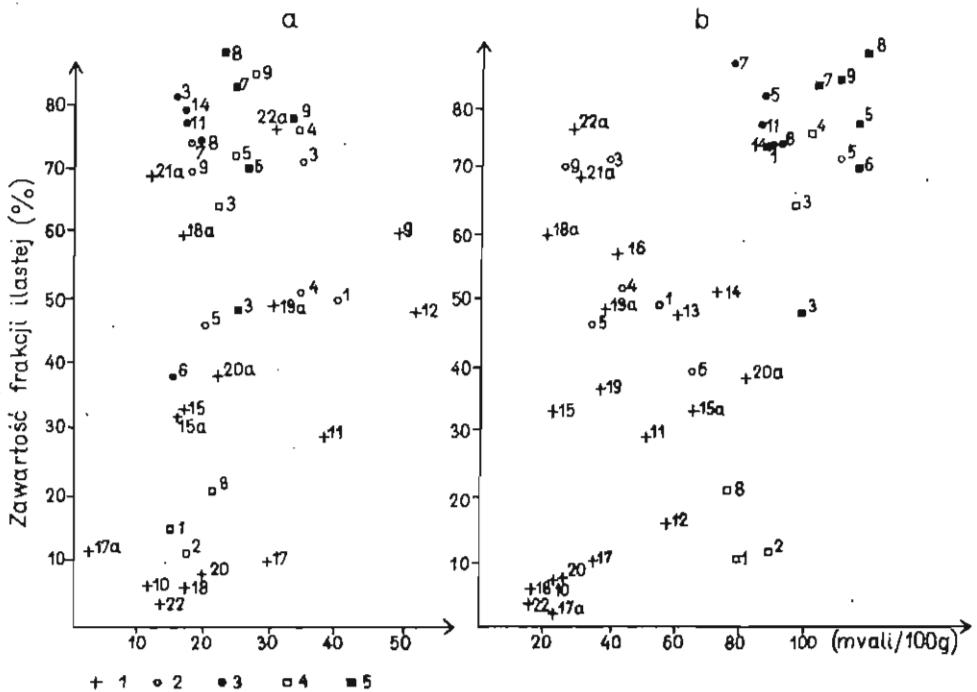


Fig. 2. Zależność sumy zasad adsorbowanych powierzchniowo (a) i pojemności sorpcyjnej (b) od zawartości frakcji ilastej

Dependence of sum of surficially adsorbed cations (a) and sorption capacity (b) on content of clay fraction
 1 - próbki powierzchniowe o numeracji 1-22a; próbki pobrane z rdzeni; 2 - K-2, 3 - K-5, 4 - R-21, 5 - R-23
 1 - seafloor sediment samples no. 1-22a; samples from drillings: 2 - K-2, 3 - K-5, 4 - R-21, 5 - R-23

a następnie silniej (I.N. Antipow-Karatajew, 1967; R. Bojanowski i in., 1979; B. Grabowska-Olszewska, 1980; J. Ościk, 1979).

W badaniu osadów wykorzystano metodę dynamiczną. Próbkę umieszczoną w lejku Goocha przemywano wodą destylowaną do odmycia zasad wymiennych zaadsorbowanych powierzchniowo (R. Bojanowski, 1979). Mierzono pH i przewodnictwo elektryczne otrzymanego roztworu. Zawartość Na^+ i K^+ oznaczano metodą fotometrii płomieniowej, zawartość Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} i Ni^{2+} metodą adsorpcji atomowej oraz H_3O^+ potencjometrycznie. Wyniki wyrażono graficznie w milirównoważnikach kationu w odniesieniu do 100 g osadu w zależności od zawartości frakcji ilastej (fig. 2a) oraz węgla organicznego (fig. 3a). Stwierdzono, że zawartość Ni^{2+} , Mn^{2+} i Cu^{2+} wynosi poniżej 0,008 mval/100 g i ma nieznaczny wpływ na ogólną sumę jonów.

POJEMNOŚĆ SORPCYJNA

Pojemność sorpcyjna określa sumę jonów zaadsorbowanych zarówno na powierzchni osadów, jak i w kompleksie sorpcyjnym. Wyznaczona została trzema metodami.

1. Metoda Mehlich'a w modyfikacji Hoffmanna (R. Bojanowski i in., 1979)

polega na wyparciu jonów wymiennych przez jony Ba^{2+} , a następnie wyrugowaniu związanego w osadzie baru przez jony Mg^{2+} . Po oddzieleniu osadu w roztworze oznacza się wagowo bar, którego ilość jest równoważna sumie wymienionych jonów. W ten sposób określono pojemność sorpcyjną w 18 próbkach osadów powierzchniowych oraz osadów z rdzeni K-2 i K-5 (tab. 2).

Tabela 2

Pojemność sorpcyjna wyznaczona metodą Mehlicha w modyfikacji Hoffmanna
(mval/100 g)

Nr próbki	Pojemność sorpcyjna	Nr próbki	Pojemność sorpcyjna
1	7,27	16	3,86
2	8,90	16a	11,01
3	12,84	K-2/1	14,96
4	13,26	K-2/3	16,89
5	14,55	K-2/4	19,89
6	11,60	K-2/5	14,74
7	13,27	K-2/6	9,39
8	14,34	K-2/7	15,02
9	15,22	K-2/9	15,43
10	20,70	K-5/1	15,01
11	19,02	K-5/5	16,50
12	17,33	K-5/7	17,57
13	23,85	K-5/8	22,41
14	20,20	K-5/11	16,03
15	7,29	K-5/14	16,87
15a	7,93		

2. Metoda spektrofotometryczna z błękitem metylenowym (B. Grabowska-Olszewska, 1980). Podstawą jej jest adsorpcja błękitu metylenowego przez cząsteczki osadu. W optymalnym zakresie stężeń barwnika adsorpcja jest jednowarstwowa. Pojemność oblicza się na podstawie równania empirycznego z wyznaczonej spektrofotometrycznie różnicy stężeń błękitu w roztworze wyjściowym oraz po adsorpcji. Metodą tą oznaczono pojemność sorpcyjną w próbkach 1–8 osadów powierzchniowych Zatoki Gdańskiej uzyskując kolejno wyniki: 6,88; 9,19; 11,61; 13,10; 13,68; 11,49; 13,06 i 13,75 mvali/100 g.

3. Metoda z chlorkiem amonowym (I.N. Antipow-Karatajew, 1967) polega na działaniu na próbkę roztworu NH_4Cl w celu usunięcia kationów wymiennych. Reakcję wypierania prowadzono wytrząsając intensywnie osad z porcją roztworu przez 30 min. Znad osadu zebrano roztwór i oznaczono w nim zawartość jonów wymiennych Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} i Zn^{2+} .

Wyniki badań pojemności sorpcyjnej w zależności od zawartości frakcji ilastej i węgla organicznego przedstawiono graficznie na fig. 2b i 3b.

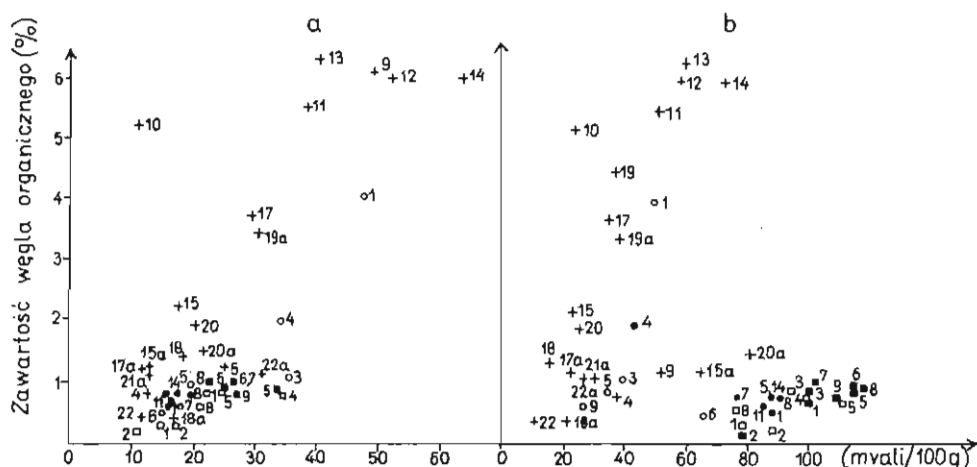


Fig. 3. Zależność sumy zasad adsorbowanych powierzchniowo (a) i pojemności sorpcyjnej (b) od zawartości węgla organicznego

Dependence of sum of surficially adsorbed cations (a) and sorption capacity (b) on content of organic coal

Objaśnienia jak na Fig. 2

Explanations as given Fig. 2

DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Osady Zatoki Gdańskiej charakteryzują się średnimi wartościami pH ok. 6–7 i stałym przewodnictwem elektrolitycznym roztworów zasad wymiennych adsorbowanych powierzchniowo. Wyjątek stanowi próbka 4 osadów powierzchniowych wyróżniająca się najwyższą wartością pH 7,5 oraz najniższym przewodnictwem elektrolitycznym 0,20 mS. Suma jonów wymiennych kształtuje się na poziomie 23–32 mval/100 g osadu i jest najniższa w przypadku próbki 4. Podobne własności wykazują osady powierzchniowe oraz osady rdzeni południowej części Głębi Bornholmskiej. Odstępstwo stanowią próbki 9–12, 17, 19, K-2/1 i K-2/3 z uwagi na niższe wartości pH od 4,0 do 6,0, co może być częściowo spowodowane rozkładem pirytu i innymi reakcjami chemicznymi, prowadzącymi do powstania hydrokrzemianów, siarczanów, wodorotlenków itp., z jednoczesnym uwolnieniem równoważnej ilości kwasu. Wysokimi wartościami pojemności wymiany sięgającymi ponad 60 mval/100 g wyróżniają się próbki 9, 12–14 i K-2/1.

Wśród kationów adsorbowanych przez osady powierzchniowe dominują jony sodowe w ilości od kilku do kilkunastu razy większej niż potasowe, wapniowe czy magnezowe (wyjątek – próbki 4, 5, 15a i 20a). Zależność przewodnictwa elektrolitycznego od sumy zasad wymiennych, zarówno adsorbowanych przez osady powierzchniowe, jak i osady z rdzeni, przedstawiono na fig. 4. Niemal wszystkie mieszczą się w granicach 10–40 mval/100 g.

Nie stwierdzono zależności sumy kationów wymiennych od zawartości frakcji ilastej <0,004 mm (fig. 2a); wyniki układają się w sposób całkowicie dowolny tak dla osadów powierzchniowych, jak i osadów z rdzeni. W analogiczny sposób przedstawione wyniki pojemności sorpcyjnej (fig. 2b) pozwalają wyodrębnić

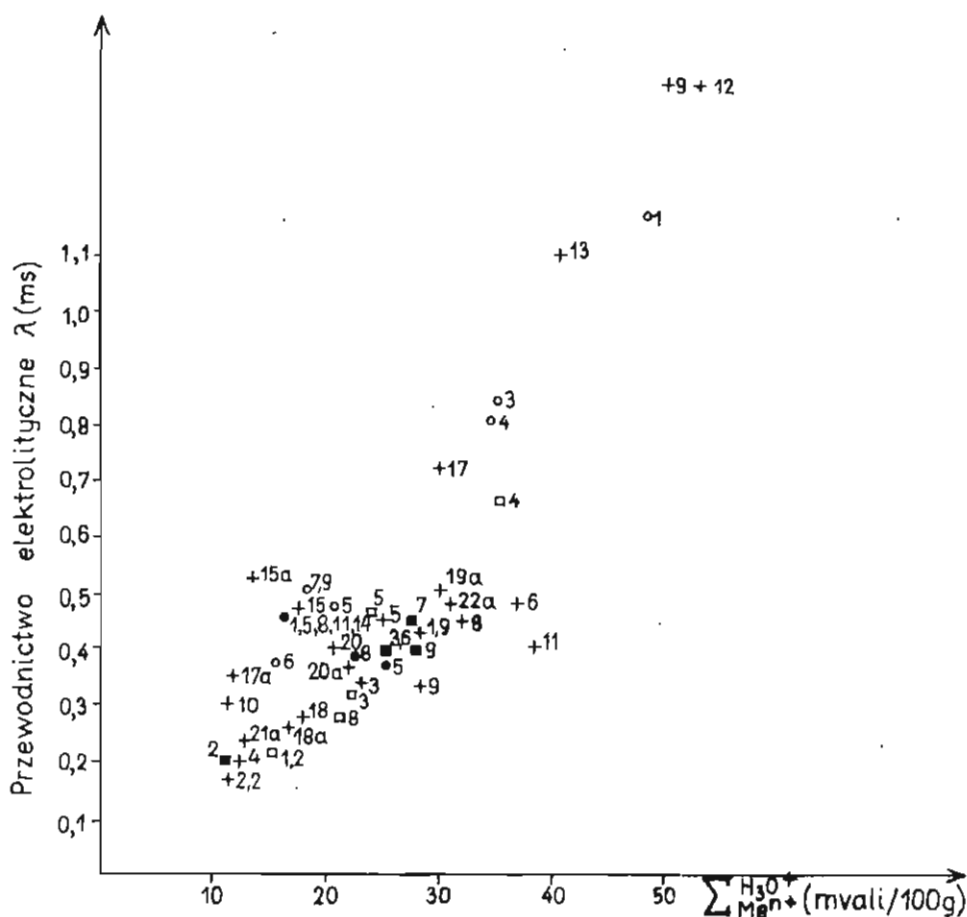


Fig. 4. Zależność przewodnictwa elektrolitycznego (λ) roztworu kationów adsorbowanych powierzchniowo od ich sumy

Dependence of electrolytic conductivity (λ) of solution of surfacially adsorbed cations on their sum

Objaśnienia jak na fig. 2

Explanations as given Fig. 2

przedział 65–90%, frakcji ilastej i 80–120 mvali/100 g pojemności sorpcyjnej, charakterystyczny dla osadów z rdzeni K-5 i R-23.

Nie stwierdzono również jednoznacznej zależności między zawartością węgla organicznego a własnościami sorpcyjnymi osadów. Zaznacza się jedynie obszar wspólny dla osadów rdzeni i większości próbek powierzchniowych zawierających od 0,4 do 2,2% węgla organicznego odpowiadający pojemności wymiany od 10 do 40 mvali/100 g. Układ wyników na fig. 3b może sugerować, że pojemność sorpcyjna osadów powierzchniowych i osadów rdzenia K-2 jest wprost proporcjonalna do ilości węgla organicznego, z wyjątkiem próbek 15, 15a, 20a i K-2/6. Próbkę z rdzeni K-5, R-21 i R-23 nie wykazują takiej zależności; zawartości węgla organicznego <1%, odpowiada szeroki zakres pojemności sorpcyjnej od 60 do 120 mvali/100 g.

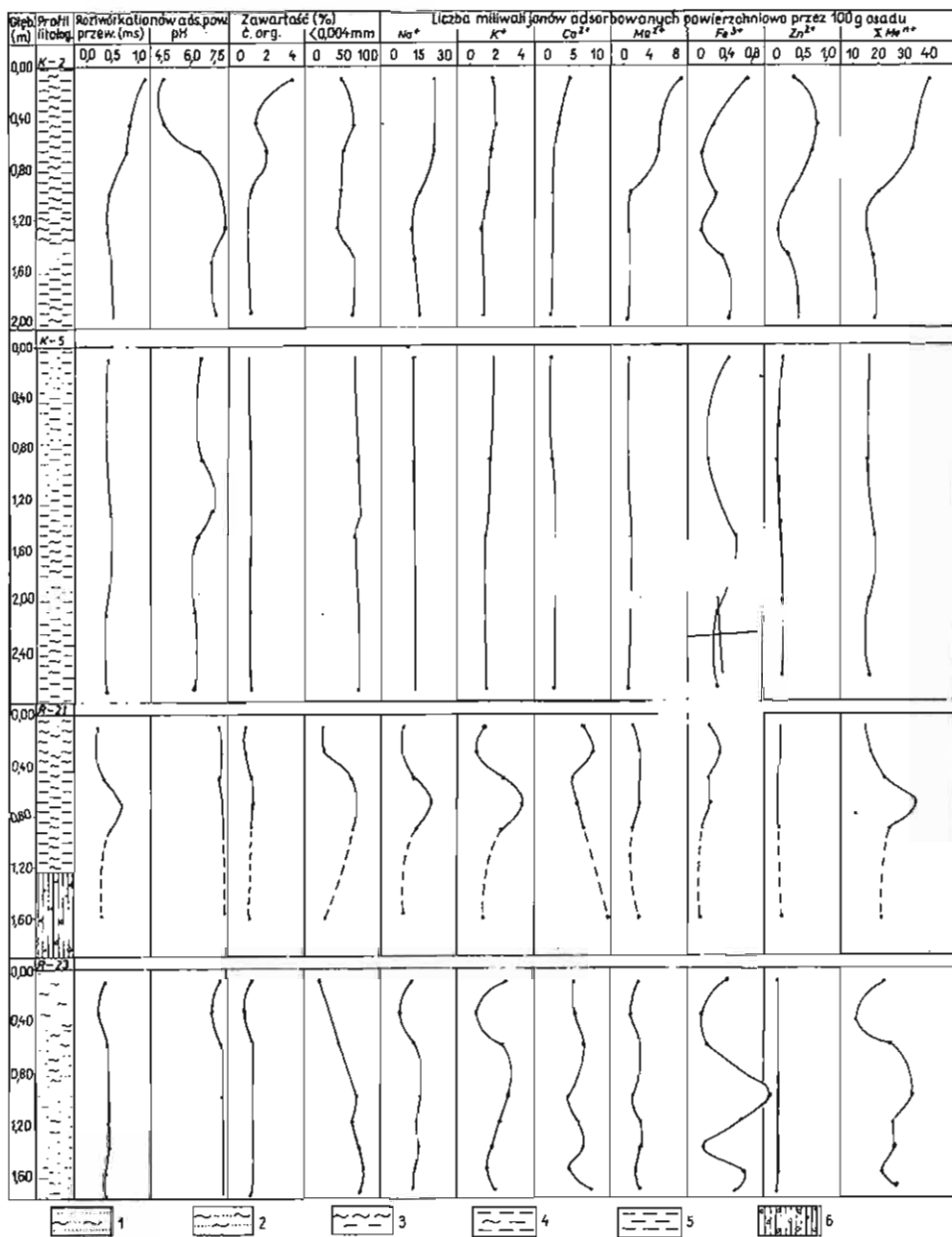


Fig. 5. Zależność własności fizykochemicznych i zasad wymiennych adsorbowanych powierzchniowo przez osady z rdzeni K-2, K-5, R-21 i R-23

Variability in physicochemical properties and surficially adsorbed exchangeable cations for sediments from the drillings K-2, K-5, R-21 and R-23

1 - piasek mulisty, 2 - mul piaszczysty, 3 - mul ilasty, 4 - il mulisty, 5 - il, 6 - glina

1 - mucky sand; 2 - sandy mud; 3 - clay mud; 4 - muddy clay; 5 - clay; 6 - loam

Na fig. 5 przedstawiono zmienność własności fizykochemicznych i wymiany powierzchniowej w badanych rdzeniach. W osadach z rdzenia K-2 przebieg pionowy ilości wymiennego Na^+ wskazuje na punkt przegięcia na głęb. 0,70 m, poniżej którego ilość tego kationu spada z 25,00 do 15,54 mval/100 g. W celu uniknięcia powtarzania miana, w dalszej części artykułu wartości pojemności wymiany będą wyrażone liczbą w nawiasie zwykłym w jednostkach mval/100 g osadu powietrzno-suchego. Krzywe K^+ i Ca^{2+} nie wykazują ekstremum w przeciwieństwie do krzywych Mg^{2+} , Fe^{3+} i Zn^{2+} , których przebieg jest zróżnicowany. Zaobserwować można przegięcie krzywej Mg^{2+} na głęb. 0,44–0,68 m i spadek wartości od (2,63) do (0,38) w spągu, dwa minima Fe^{3+} na głęb. 0,68 i 1,29 m, przy czym drugiemu minimum Fe^{3+} odpowiada minimum Zn^{2+} pojemności bliskie zeru.

Dla porównania wyników badań pojemność sorpcyjną kilkunastu próbek oznaczono metodą Mehlicha i spektrofotometrycznie. Wyniki uzyskane tymi metodami były zadowalająco zgodne, natomiast uzyskane metodą z chlorkiem amonowym kilkakrotnie wyższe. Jest to spowodowane selektywną sorpcją kationów zastosowanych do badań. Za optymalną uznano metodę z chlorkiem amonowym.

Tabela 3

Skład kompleksu sorpcyjnego badanych osadów powierzchniowych (%)

Nr próbki	Na	K	Na + K	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺ + Mg ²⁺
				Na + K			
1	30,08	3,37	33,45	0,09	33,05	33,51	66,56
3	29,91	5,76	35,67	0,10	21,15	42,60	63,75
4	25,50	4,25	29,75	0,14	57,08	12,99	70,07
5	24,05	2,44	26,49	0,09	52,45	20,71	73,16
6	29,87	9,76	39,63	0,24	35,94	24,01	59,95
7	23,82	4,86	28,68	0,16	35,81	35,18	70,99
8	39,57	5,32	44,89	0,11	17,91	36,25	54,16
10	26,89	8,45	35,34	0,24	19,80	30,32	50,12
11	57,40	5,22	62,62	0,08	6,79	30,16	36,95
12	55,44	6,99	62,43	0,11	7,75	29,06	36,81
13	53,14	7,45	60,59	0,12	11,62	27,60	39,22
14	58,20	5,62	63,82	0,08	5,48	30,22	35,70
15	69,16	4,40	73,56	0,06	4,27	27,47	31,74
15a	13,99	2,74	16,73	0,16	76,64	7,55	84,19
16	57,14	5,11	62,24	0,08	7,50	29,98	37,48
17	55,31	3,61	58,92	0,06	8,47	27,84	36,31
17a	56,71	9,47	66,18	0,14	4,34	29,03	33,37
18	48,88	6,25	55,13	0,11	16,23	22,42	38,65
18a	55,24	8,78	64,02	0,13	15,29	20,38	35,67
19	48,00	4,12	52,12	0,08	17,25	23,46	40,71
19a	49,71	8,74	58,45	0,14	12,62	27,71	39,33
20	60,58	3,72	64,30	0,05	11,96	23,49	35,45
20a	19,79	4,68	24,47	0,18	63,93	11,58	75,51
21a	75,00	3,42	78,42	0,04	11,37	10,11	21,48
22	59,45	3,73	63,18	0,05	21,03	12,07	33,10
22a	51,08	13,72	64,80	0,21	14,14	21,05	35,19

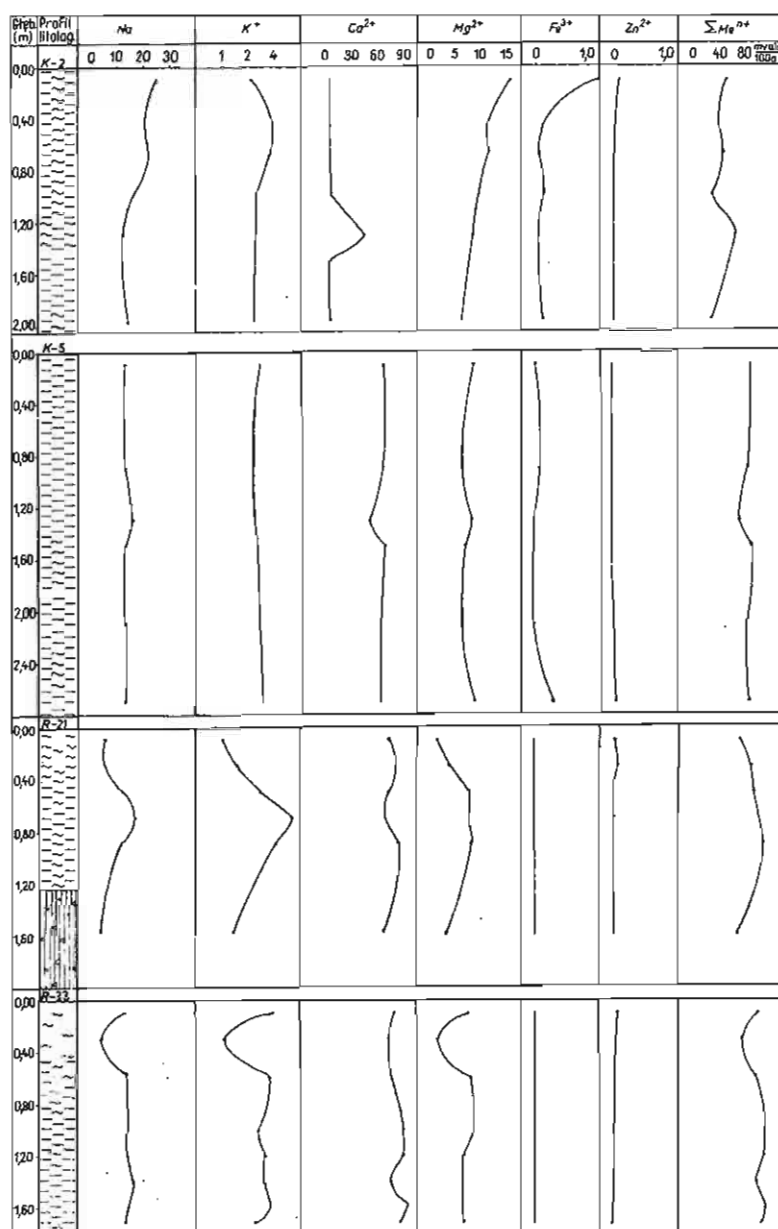


Fig. 6. Skład kompleksu sorpcyjnego osadów z rdzeni K-2, K-5, R-21 i R-23

Composition of sorption complex from core samples from the drillings K-2, K-5, R-21 and R-23

Objasnienia jak na fig. 5

Explanations as given Fig. 5

ze względu na możliwość oznaczenia poszczególnych jonów wchodzących w skład kompleksu sorpcyjnego oraz dobrą powtarzalność wyników.

Osady z rdzenia K-5 wykazują niskie wartości adsorpcji powierzchniowej w całym przekroju. Niewielki wzrost zdolności wymiennej Fe^{3+} zaznacza się tylko w jednym punkcie na głęb. 1,50 (0,56). Krzywe adsorpcji powierzchniowej osadów z rdzenia R-21 charakteryzują się dużą zmiennością. Na głęb. 0,70 m obserwuje się maksima Na^+ (21,75) i K^+ (3,95) oraz na głęb. 0,30 m Ca^{2+} (8,90) i Fe^{3+} (0,28). Stwierdzono również podwyższoną sorpcję Ca^{2+} oraz Fe^{3+} na głęb. 1,57 m.

Duże zróżnicowanie pionowe wykazują również osady z rdzenia R-23, w których na głęb. 0,34 m stwierdzono minima Na^+ (3,48), K^+ (0,46) i Fe^{3+} (0,0), na głęb. 1,00 minima Ca^{2+} (4,30) i Mg^{2+} (1,49) oraz na tej samej głębokości maksimum Fe^{3+} (1,37). Krzywe sumy kationów wymiennych powierzchniowo są wypadkową zdolności wymiennych poszczególnych jonów. O ich kształcie decydują jony sodowe, które zwykle dominują w procesie adsorpcji powierzchniowej.

Na fig. 6 przedstawiono skład kompleksu sorpcyjnego osadów z rdzeni. W utworach z rdzenia K-2 ogólny charakter krzywych sorpcji oraz adsorpcji powierzchniowej jest zbliżony w przypadku Na^+ , K^+ i Mg^{2+} , jakkolwiek wartości liczbowe sorpcji są znacznie wyższe. Przebieg krzywej Ca^{2+} różni się charakterystycznym wzrostem sorpcji (42,92) odpowiadającym głęb. 1,29 m.

W osadach z rdzenia K-5 występuje niewielkie załamanie krzywych Ca^{2+} i Mg^{2+} na głęb. 1,20 m. W osadach z rdzenia R-21 charakter krzywych sorpcji Na^+ i K^+ jest zbliżony do krzywych adsorpcji powierzchniowej. W przypadku krzywej Ca^{2+} w miejscu występowania maksimum adsorpcji (0,50–0,70 m) zaznacza się obszar obniżonej sorpcji tego jonu. W osadach z rdzenia R-23 krzywe sorpcji Na^+ i K^+ wykazują również zmienność podobną do krzywych adsorpcji, minima na głęb. 0,34 m (4,88 i 1,08). Na głęb. 1,40 m zaznacza się charakterystyczne minimum Ca^{2+} (76,88) a na głęb. 0,34 m minimum Mg^{2+} (1,98). Sorpcja Fe^{3+} i Zn^{2+} we wszystkich próbkach rdzenia R-23 jest bliska zeru.

W tab. 3 i 4 przedstawiono procentowy skład kompleksu sorpcyjnego, w tab. 5 na podstawie modelu genetycznego Vu Ngoc-Ky i in. (1981) typy środowiska sedymentacyjnego badanych osadów. Sorpcja większości omawianych utworów odpowiada danym literaturowym otrzymanym w modelowych badaniach sorpcji kationów ilów poddanych działaniu wody morskiej oraz zawartościom średnim kationów wymiennych ilów pochodzących z Oceanu Indyjskiego (Vu Ngoc-Ky i in., 1981). Skład kompleksu sorpcyjnego próbek 4 i 5 z Zatoki Gdańskiej wskazuje zgodnie z kryterium cytowanego modelu genetycznego na osad lagun wysłodzonych. Decydującym czynnikiem była tu sorpcja Ca^{2+} powyżej 50%. Wydaje się, że jest to związane zarówno z sedymentacją materiałów naniesionych głównie w postaci zawiesin, jak i wprowadzeniem znacznych ilości Ca^{2+} z wodami rzek. Wskazuje na to zwłaszcza próbka 4 pobrana z obszaru płytkorówni w odległości ok. 14 km od ujścia Wisły. Pozostałe osady powierzchniowe Zatoki Gdańskiej wykazują skład kationów wymiennych pośredni między składem kationów wód współczesnych rzek i oceanów a średnim składem kationów wymiennych aluwialnych ilów rzecznych oraz ilów morskich. Według wykresu genetycznego są to utwory morskie powstałe w akwenie o normalnym zasoleniu oraz nieustalonych wskaźnikach hydrochemicznych – typ II środowiska sedymentacyjnego (tab. 5).

Jak wynika z tego modelu wszystkie osady powierzchniowe z Głębi Bornholmskiej, oprócz utworów reprezentowanych przez próbki 15a i 20a, utworzyły się w środowisku morskim o podwyższonym zasoleniu (typ III). Charakterystyczna jest tu sorpcja Na^+ osiągająca wartość powyżej 50%. Wspomniane wyjątki, tj.

próbki 15a i 20a pochodzące z warstwy powierzchniowej osadu (poniżej 15 cm), mogły powstać w drodze sedymentacji w zbiorniku brakicznym przy udziale znacznych ilości jonów wapniowych (typ I_B).

Tabela 4

Skład kompleksu sorpcyjnego badanych osadów z rdzeni (%)

Nr próbki	Głębokość w m	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺ + K ⁺	$\frac{K^+}{Na^+ + K^+}$	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺ + Mg ²⁺
K-2/1	0,10	49,80	4,50	54,30	0,08	9,96	33,10	43,06
K-2/3	0,44	51,81	9,65	61,46	0,15	7,52	30,57	38,09
K-2/4	0,68	50,14	8,11	58,25	0,14	11,30	30,38	41,68
K-2/5	0,99	45,46	7,65	53,10	0,14	15,62	27,99	43,61
K-2/6	1,29	18,17	4,13	21,30	0,19	65,20	12,45	77,65
K-2/9	1,95	55,08	8,61	63,69	0,13	11,18	24,89	36,07
K-5/1	0,10	14,65	3,31	17,96	0,18	73,01	9,01	82,02
K-5/5	0,90	15,38	2,78	18,16	0,15	74,17	7,53	81,70
K-5/7	1,30	21,23	3,45	24,68	0,13	64,25	11,05	75,30
K-5/8	1,50	15,02	3,09	18,11	0,17	74,01	7,87	81,88
K-5/11	2,10	15,72	3,41	19,13	0,18	72,90	7,58	80,78
K-5/14	2,70	15,37	3,61	18,98	0,19	70,74	9,92	80,66
R-21/1	0,10	6,54	1,36	7,90	0,17	89,72	2,32	92,14
R-21/2	0,30	5,83	1,72	7,55	0,23	88,34	3,99	92,33
R-21/3	0,50	12,70	3,05	15,75	0,19	76,23	8,00	84,23
R-21/4	0,70	16,86	5,32	22,18	0,24	70,37	7,43	77,80
R-21/5	0,90	11,05	3,77	13,82	0,27	78,18	6,98	85,16
R-21/8	1,57	6,37	1,90	8,27	0,23	88,15	3,48	91,63
R-23/1	0,11	12,05	3,79	15,84	0,24	76,85	7,23	84,05
R-23/2	0,34	6,15	1,36	7,51	0,18	89,91	2,49	92,40
R-23/3	0,58	13,07	3,79	16,86	0,22	75,42	7,70	83,12
R-23/5	1,00	12,70	2,47	15,17	0,16	78,13	6,69	84,37
R-23/6	1,20	12,72	2,88	15,60	0,18	78,35	6,02	84,37
R-23/7	1,40	15,75	3,10	18,85	0,16	74,51	6,58	81,09
R-23/8	1,58	12,34	3,05	15,39	0,20	79,08	5,52	84,60
R-23/9	1,73	12,63	2,43	14,06	0,17	78,83	6,09	74,92

Osady rdzeni K-5, R-21 i R-23 oraz próbka K-2/6 o wysokiej sorpcji Ca²⁺ powyżej 70% według przyjmowanego modelu są typowe dla lagun. Uformowane zostały w wysłodzonym środowisku sedymentacyjnym.

Skład kompleksu sorpcyjnego pozostałych pięciu próbek rdzenia K-2 umożliwia określenie środowiska sedymentacyjnego jako typ III, a więc morski o podwyższonym zasoleniu, podobnie jak w przypadku większości badanych osadów powierzchniowych. W profilu rdzenia K-2 zaznaczają się wyraźnie dwie granice

Tabela 5

Typy środowiska sedymentacyjnego według modelu genetycznego Vu Ngoc-Ky i in. (1981)

Nr próbek	Typ środowiska sedymentacyjnego	Kryteria	Środowisko sedymentacyjne	Charakterystyka zasolenia środowiska sedymentacyjnego
1, 3, 6, 7, 8, 10	II	$\text{Na}^+ + \text{K}^+ < 50\%$ $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} > 50\%$ $\text{Ca}^{2+} < 50\%$	morskie	normalne zasolenie oraz nieustalone warunki hydrochemiczne
11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 17a, 18, 18a, 19, 19a, 20, 21a, 22, 22a. próbki rdzenia: K-2/1, K-2/3, K-2/4, K-2/5, K-2/7, K-2/9	III	$\text{Na}^+ + \text{K}^+ > 50\%$	morskie	podwyższone zasolenie
w całości osady rdzenia: K-5, R-21, R-23 próbka: K-2/6, K-2/4, K-2/5, 15a, 20a	I _B	$\text{Ca}^{2+} > 50\%$ $\frac{\text{K}^+}{\text{Na}^+ + \text{K}^+} < 0,5$	lagunowe	wysłodzone

w rozmieszczeniu różnych typów osadów: w warstwie środkowej, na głęb. 1,29 m występuje osad lagun wysłodzonych, powyżej zaś oraz w części dolnej aż od spągu – osad morski typu III.

Oddział Geologii Morza
Instytutu Geologicznego
Sopot, ul. Polna 58
Nadesłano dnia 24 lutego 1982 r.

PIŚMIENNICTWO

- BOJANOWSKI R., PODWAJSKA-SOBIESKA H., SZPONAR Z. (1979) – Określenie właściwości sorpcyjnych osadów dennych w stosunku do wybranych jonów metali alkalicznych i ziem alkalicznych. KBM Studia i materiały oceanologiczne, nr 25, Chemia Morza 3, p. 315–326.
- GORBUNOW N.J. (1967) – Glebowe minerały wysokodyspersyjne i metody ich badania. PWRiL. Warszawa.
- GRABOWSKA-OLSZEWSKA B. (1980) – Metody badań gruntów spoistych. Wyd. Geol. Warszawa.
- KONONOWA M. (1968) – Substancje organiczne gleby, ich budowa, właściwości i metody badań. PWRiL. Toruń.

- MICHAŁOWSKA M., UŚCINOWICZ S. (1981) – Mapa osadów dennych w skali 1:200 000, ark. Kołobrzeg. Arch. OGM IG. Sopot.
- OŚCIK J. (1979) – Adsorpcja. PWN. Warszawa.
- PIECZKA F.B. (1980) – Geomorfologia i osady denne Basenu Gdańskiego. Peribalticum, GTN, Wydz. V Nauk o Ziemi, p. 78–118. Gdańsk.
- ŚLIWIŃSKI Z. (1979) – Skład mineralny osadów mułkowych i ilastych Basenu Gdańskiego na podstawie badań derywatograficznych. Kwart. Geol., 23, p. 512, nr 2.
- VU NGOC-KY, SZCZEPAŃSKA J., SZCZEPAŃSKI A. (1981) – Rekonstrukcja warunków paleo-hydrochemicznych na podstawie składu kationów wymiennych w osadach ilastych. Kwart. Geol., 25, p. 199–213, nr 1.
- АНТИПОВ-КАРАТАЕВ И.Н. (1967) – Методы определения емкости поглощения карбонатных почв. Почвоведение, № 6, стр. 121–124.
- СЕРГЕЕВ Е.М. (1971) – Грунтоведение. Москва.
- ТАРАСЕВИЧ Ю.И., ОВЧАРЕНКО Ф.Д. (1975) – Адсорбция на глинистых минералах, стр. 9–15. Киев.
- ШИШКИНА О.В. (1972) – Геохимия морских и океанических иловых вод. Москва.

Teresa SZCZEPAŃSKA, Barbara WALNA

ТИПЫ СЕДИМЕНТАЦИОННОЙ СРЕДЫ СОВРЕМЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮЖНОЙ БАЛТИКИ ПО СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Резюме

Авторами изучались сорбционные свойства 8 образцов поверхностных осадков, отобранных в Гданьском заливе и 17 образцов поверхностных осадков и 27 из четырех керновых проб К-2, К-5, R-21 и R-23 длиной до 3 м, отобранных в южной части Борнгольмской Глуби. Была проделана попытка отыскать зависимость между содержанием глинистой фракции и органического углерода, а также количеством ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} и Zn^{2+} поверхностно адсорбированных и входящих в состав сорбционного комплекса. В случае поверхностных осадков такой зависимости не существует. Было установлено только то, что емкость поглощения поверхностных осадков и керна К-2 прямо пропорциональна содержанию органического углерода.

Емкость обмена определена тремя методами: Мелиха с модификацией Гоффмана, спектрофотометрии с метилловой синью с хлоридом аммония. Ввиду хорошей повторяемости и возможности определения состава сорбционного комплекса наиболее оптимальным признан метод с хлоридом аммония.

Величина емкости обмена и состава сорбционного комплекса очередных проб поверхностных осадков и кернов показаны графически в сопоставлении с литологическими разрезами этих кернов. Детально описаны кривые, выделяя в кернах горизонты с экстремальным значением сорбции ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} и Zn^{2+} .

По процентному составу сорбционного комплекса, опираясь на генетическую модель Vu Ngoc-Ky и др. (1981), установлены типы среды и характеристика седиментационного бассейна того времени. Установлено, что современные поверхностные осадки южной части Борнгольмской Глуби и осадки в керне К-2, за исключением средней его части, образовались в морской сре-

де с повышенной соленостью, в то время как поверхностные осадки Гданьского залива — в морской среде с нормальной соленостью и неустановившимся гидрохимическим режимом, а осадки кернов K-5, R-21 и R-23 из южной части Борнгольмской Глуби образовались в солоноватоводной акватории.

Teresa SZCZEPAŃSKA, Barbara WALNA

TYPES OF MODERN SEDIMENTARY ENVIRONMENTS OF SEAFLOOR SEDIMENTS IN THE SOUTHERN BALTIC IN THE LIGHT OF DATA ON THEIR SORPTION PROPERTIES

Summary

The paper presents results of studies on sorption properties of 8 samples of seafloor sediments taken in the Gdańsk Embayment and 17 samples of seafloor sediments and 27 samples from cores K-2, K-5, R-21 and R-23, up to 3 m long, taken in southern parts of the Bornholm Deep. An attempt was made to trace relations between contents of clay fraction and organic matter and amounts of ions Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} and Zn^{2+} , surficially absorbed and belonging to the sorption complex. A finding that sorption capacity of seafloor sediments and those from the core K-2 is directly proportional to content of organic coal is the only made here.

The exchange capacity was determined using 3 methods: Mehlich's method as modified by Hoffman and the spectrophotometric ones, connected with the use of methyl blue and ammonium chloride. Because of good repeatability and the possibility to determine composition of sorption complex, the ammonium chloride method was chosen as the best one.

The values of exchange capacity and composition of sorption complex of successive samples of seafloor sediments and core samples are graphically presented along with lithological columns of the drillings. The character of curves is discussed in detail and levels of extremum values of sorption of ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} and Zn^{2+} in the cores are shown.

The types of sedimentary environments are identified and the sedimentary basin of the studied deposits is characterized on the basis of composition of the sorption complex (in per cent) and with reference to genetic model of Vu Ngoc-Ky and others (1981). The sediments occurring at present at the seafloor in southern part of the Bornholm Deep and those from the drilling K-2 (except for those from middle part of the section) were found to originate in marine environment with increased salinity, those from the Gdańsk Embayment — in normal saline marine environment with unstable hydrochemical regime, and those from the drillings K-5, R-21 and R-23 from southern part of the Bornholm Deep — in brackish basin.