

M. KAC-KACAS, H. KOTOWICZ-KAC
Zakład Nawożenia IUNG — Puławy

NIEKTÓRE ASPEKTY ZASTOSOWANIA BADAŃ MINERALOGICZNYCH W PRACACH NAD ŻYZNOŚCIĄ GLEBY

Żyzność gleby zależy w dużym stopniu od zawartości składników pokarmowych i ich przyswajalności dla roślin. Oba te czynniki, jak i przyswajalność składników pokarmowych z nawozów, uwarunkowane są właściwościami kompleksu sorpcyjnego gleby. Ilość sorbowanych kationów i anionów, siła związania ich przez cząstki glebowe zależą od składu chemicznego i struktury tych cząstek, od stopnia dyspersji i powierzchni ogólnej kompleksu sorpcyjnego gleby — od właściwości frakcji ilastej; właściwości tej frakcji bowiem decydują w bardzo dużym stopniu o właściwościach gleby. Główną rolę w kształtowaniu się tych parametrów we frakcji ilastej¹ ma jej skład mineralny. Minerale są też bezpośrednim źródłem, z którego roztwór glebowy uzupełnia składniki pokarmowe dla roślin.

Minerały ilaste i ich właściwości

Minerały ilaste gleby są w różnych aspektach opisane w literaturze polskiej (36,37,42,47,56,57), a wkrótce ma się ukazać na ten temat w tłumaczeniu polskim (pod red. doc. Z. Prusinkiewicza) monografia N. I. Gorbunowa (26). Dlatego przytaczamy tylko w skrócie niektóre najważniejsze dane o minerałach ilastych rzutujące na ich właściwości ważne z punktu widzenia żyzności gleb.

Minerały ilaste są to głównie związki krzemionki z gliną. Oba te pierwiastki — glin i krzem zajmują szczególne miejsce w krystalochemii. Tlenki krzemu posiadają właściwości znajdujące się na pograniczu między kwaśnymi i zasadowymi, w wyniku czego krzem tworzy bardzo dużo rozmaitych związków chemicznych. Amfoteryczny glin tworzy związki z krzemem i tlenem, może zająć miejsce krzemu (podstawienie izomorficzne); ponadto występują w glebach gliniany.

Minerały ilaste z małymi wyjątkami są krystaliczne. Podstawowym elementem budowy sieci krystalicznej większości minerałów ilastych są pakiety składające się z warstw tlenowo-metalicznych, dających się

¹ Przede wszystkim w glebach nieorganicznych.

ków gliniastych mocnych podścielonych gliną lub pyłem nawet do klasy IIIb.

Melioracja gleb piaskowych gliniastych mocnych nie sprowadza się wyłącznie do odwodnienia terenu, lecz ma w pewnej mierze charakter regulacji stosunków powietrzno-wodnych. Dzięki temu możemy wykorzystać istniejącą obecnie zasobność gleby oraz rozwijać w dalszym ciągu jej możliwości produkcyjne, uzyskując dodatkowy wzrost o jedną klasę bonitacyjną z następującą symboliką:

a) IVa→IIIb*, b) IIIb→IIIa*.

Klasy bonitacyjne oznaczone gwiazdką (IIIa*) nie wynikają bezpośrednio z zastosowanej melioracji, ale melioracja ta umożliwiła intensyfikację uprawy, która jeśli stosowana jest na przestrzeni dłuższego okresu czasu, to powoduje powolny, ale względnie trwały wzrost stopnia kultury mający duży wpływ zarówno na wartość użytkową, jak też przydatność rolniczą gleby.

Melioracja podmokłych gleb gliniastych (wytworzonych z gliny) przynosi zwykle duże rezultaty bowiem zwiększa ich urodzajność w sposób bezpośredni oraz umożliwia intensyfikację produkcji przez zastosowanie odpowiednich upraw i nawożenie, które nie mogą dać należytych efektów w warunkach nadmiaru wilgoci połączonej z niedoborem tlenu. Gleby średnio zwięzłe — o składzie mechanicznym gliny lekkiej, gliny średniej pylastej, pyłu zwykłego oraz pyłu ilastego — najlepiej opłacają meliorację, ponieważ w warunkach trwałej podmokłości są one zrównane, pod względem produkcyjnym, z glebami o składzie mechanicznym piasków. Melioracja, której głównym zadaniem jest doprowadzenie do głębszych warstw powietrza, stwarza odpowiednie warunki dla pełnego ujawnienia się walorów produkcyjnych gleb średnio zwięzłych. Melioracja nie zmniejsza ilości wody zmagazynowanej w tych glebach. Powoduje jednak, że woda ta może być należycie wykorzystana, jeśli zastosujemy racjonalną uprawę i nawożenie roślin. Nadmienić warto, że drenaż poziomy, który mimo iż odprowadza pewną ilość wody gruntowej, nie zmniejsza lecz nawet zwiększa ilość wody zmagazynowanej w glebach średnio zwięzłych (z wyjątkiem gleb płytkich podścielonych piaskiem). Drenaż odgrywa tu niezmiernie pozytywną rolę. Polega ona na otwarciu gleby w dolnej części profilu, dzięki czemu przesiąkająca woda nie napotyka na opór ze strony powietrza gruntowego, zajmującego, jak wiadomo, przestwory glebowe, które mają być zapełnione częściowo przez wodę glebową (3,4). Otóż, jeżeli gleba średnio zwięzła znajduje się w niższym położeniu i nie ma naturalnego drenażu, to melioracja sączkowa jest niezbędna, gdyż reguluje ona układ stosunków powietrzno-wodnych, zwiększa retencje wody oraz stwarza warunki dla maksymalnego wykorzystania wilgoci glebowej. Skalę przeobrażeń właś-

ciwości rolniczych spowodowanych przez meliorację podmokłych gleb gliniastych ilustruje tabela 2, a gleb pyłowych tabela 3. Z danych tych wynika, że najwyższe efekty otrzymujemy na glebach trwale podmokłych. Pamiętać jednak należy, że gleby trwale podmokłe stanowią wprawdzie najgorsze grunty orne — przeważnie klasy IVb, ale nadają się za to pod użytki zielone, gdzie dają zwykle III klasę bonitacyjną łąk i pastwisk.

Inaczej rzecz przedstawia się z glebami okresowo podmokłymi, które niezależnie od sposobu użytkowania noszą zawsze cechy gruntów wadliwych. Są one okresowo za mokre dla uprawy polowej oraz okresowo za suche dla użytków zielonych. Z punktu widzenia rolniczego są to więc grunty predestynowane głównie pod uprawę polową, z tym jednak, że wymagają uregulowania stosunków wodnych. Z drugiej zaś strony grunty okresowo podmokłe rzadko stanowią wyizolowane kompleksy, lecz występują zwykle w towarzystwie gleb trwale podmokłych i dlatego z punktu widzenia agrotechnicznego gleby te muszą być traktowane łącznie.

Analizując wykaz przejść klas bonitacyjnych, zawarty w tabelach 2 i 3, widzimy, że w przypadku dobrze rozwiniętego poziomu próchnicznego gleba awansuje o jedną klasę wyżej w porównaniu z glebą analogiczną pod względem składu mechanicznego i budowy profilu, ale mniej zasobnej w próchnicę. Te ostatnie gleby mają także szanse dla osiągnięcia górnego pułapu klasy bonitacyjnej (oznaczonej gwiazdkami), ale realizacja tej szansy wymaga wysokiego poziomu agrotechniki, stosowanej na przestrzeni co najmniej kilkudziesięciu lat (1,5).

Regulacja stosunków powietrzno-wodnych przekształca kompleksy zbożowo-pastewne (charakterystyczne dla gruntów podmokłych) w kompleksy zbożowe, które w zależności od składu mechanicznego oraz innych właściwości gleby dzielimy na pszenne i żytnie. Z tabeli 2 wynika, że gleby gliniaste lekkie niezależnie od ich klasy bonitacyjnej, jeżeli są zmelirowane, należą do kompleksu żytniego bardzo dobrego, podczas gdy gleby średnio zwięzłe znalazły się w kompleksie pszennym dobrym lub nawet bardzo dobrym. Pamiętać jednak należy, że kompleks żytni bardzo dobry zwany jest także kompleksem pszenno-żytnim. Wyższe klasy tego kompleksu (na przykład IIIa) uwarunkowane są przez odpowiedni stopień kultury gleby, co pozwala na uprawę pszenicy, której wydajność równa się zwykle plonom uzyskiwanym na glebach kompleksu pszennego dobrego (1,5). W tych rejonach, lub obiektach, w których gleby kompleksu żytniego bardzo dobrego wykazują niski stopień kultury, uprawia się przeważnie żyto, gdyż pszenica zawodzi często i daje stosunkowo małe plony. W przypadku dokonania regulacji stosunków wodnych w glebach zwięzlejszych, np. średnio zwięzłych i ciężkich, kompleks zbożowo-pastewny mocny przechodzi bezpośrednio do kompleksu pszennego dobrego,

montmorylonit, więcej jest magnezu niż wapnia (26). Dlatego też montmorylonit może być źródłem uzupełnienia zasobów magnezu w glebie.

W nontronicie część glinu w ośmiościanach jest zastąpiona przez żelazo (osiąga 20%), w beidelicie część krzemu jest zastąpiona jonami glinu, stąd więcej glinu w tym minerale, dlatego też w beidelicie $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3$. W glebach, gdzie występują oba te minerały, należy się liczyć z większą ilością ruchomego glinu i żelaza, które mogą okazywać toksyczny wpływ na rośliny (szczególnie glin). Dlatego też w takich glebach, przy tym samym pH, więcej jest ruchomego glinu w ramach kwasowości wymiennej i większa jest potrzeba wapnowania tych gleb (34,35); unieruchomienie glinu dzięki wapnowaniu może być bardzo efektowne i spowodować znaczne zwiększenie plonów roślin (20,33).

Obecność minerałów grupy montmorylonitu, szczególnie tych, które zawierają znaczne ilości półtoratlenków (trioктаedrycznych), ma też duży wpływ na sorpcję jonów fosforanowych. Do składników najbardziej aktywnie sorbujących fosfor należy zaliczyć bowiem półtoratlenki (8,9,13,14,26).

Glin i żelazo mogą szczególnie silnie wiązać fosfor w tych przypadkach, gdy są na powierzchni kryształów, gdy część ich ładunku jest związana z krzemem, a druga część — kompensowana jonami fosforanowymi, sorbowanymi z roztworu. Im większy stopień dyspersji, tym większa jest powierzchnia zewnętrzna i tym większe możliwości sorpcji. Minerale grupy montmorylonitu są zwykle bardzo silnie zdyspergowane. Wysoki stopień dyspersji, duża powierzchnia zewnętrzna (między pakietami) i wewnętrzna, oraz znaczna ilość glinu na powierzchni (w przypadku montmorylonitu np. z warstwy czworościanów) przyczyniają się do znacznej sorpcji jonów fosforu (8,9,13,14,25,26). Stąd na glebach zasobnych w minerały grupy montmorylonitu należy liczyć się ze znaczną sorpcją fosforu ze stosowanych nawozów, stąd też możliwe jest na takich glebach szczególnie silne uruchomienie fosforu dzięki wapnowaniu (33).

Minerały grupy montmorylonitu wykazują olbrzymi wpływ na fizyko-chemiczne i fizyczne właściwości gleby. Jak już wspomnieliśmy, stopień dyspersji montmorylonitu jest zwykle stosunkowo duży. Zawartość frakcji o $\phi < 0,001$ mm w montmorylonicie stanowi do 60—80%, w tym właściwej frakcji koloidalnej $< 0,2$ osiąga często 40—50% (26). Jak już wspomnieliśmy, montmorylonit należy do minerałów, w których odległości między warstwami strukturalnymi mogą się zwiększać, warstwy te dają się rozsuwać. Znane jest, że w montmorylonicie reakcje mogą zachodzić nie tylko na powierzchni pakietów, ale i wewnątrz ich. Ze względu na specyficzną strukturę i duży stopień dyspersji pojemność sorpcyjna kationów jest w montmorylonicie bardzo duża — 80—120 me/100 g (26,29,46). Obecność montmorylonitu w glebie powoduje znacz-

ne pęcznienie gleby, lepkość, wysoką wartość maksymalnej hygroskopijności, wpływa na przepuszczalność gleby w stosunku do wody itd. Duże ilości wody rozmieszczają się między pakietami, dzięki czemu w tych warunkach odległość między warstwami się zwiększa. Ale równocześnie należy pamiętać, że gleby montmorylonitowe zawierają bardzo duże ilości wody hydratacyjnej, niedostępnej dla roślin (22,24,26).

Montmorylonit może sorbować bardzo znaczne ilości substancji organicznej. Nawet bardzo złożone cząstki organiczne, które ze względu na swe właściwości mogą być rozpatrywane jako kationy, są sorbowane zarówno na zewnętrznej powierzchni pakietów jak i wewnętrznej (11), a zwłaszcza na bocznej powierzchni cząstek, gdzie na zewnątrz znajdują się jony niewysyczone. W powiązaniu z substancją organiczną typu kwasów huminowych łączy montmorylonitu tworzą wodoodporne gruzełki (26). Przy małej zawartości substancji organicznej, szczególnie kwasów huminowych, właściwości fizyczne gleb montmorylonitowych są z punktu widzenia rolniczego złe. Gleba taka przy większej wilgotności szybko „pęcznieje”, przy wysychaniu zaś następuje szybkie zmniejszenie jej objętości, pęknięcie, co może powodować nawet przerywanie korzeni roślin. Gdy woda działa bowiem na minerały z rozszerzającą się siecią „pęczniają” one, rozszerzają się przede wszystkim warstwy zewnętrzne. Dlatego też przepuszczalność gleby w stosunku do wody staje się nierównomierna. Po powtórnym przeschnięciu napęczniałej gleby tworzy się twarda skorupa (22,26).

2. Minerale grupy kaolinitu

Na ogół przyjmuje się, że kaolinit powstaje ze skaleni, łyszczyków (mik) i innych minerałów. Jednym z najważniejszych warunków powstawania kaolinitu jest proces tzw. desylikacji, tj. wymywania krzemionki ze skały, w której kaolinit się tworzy (26).

Minerały grupy kaolinitu są to minerały dwuwarstwowe — ich każdy element sieci krystalicznej, tj. pakiet, składa się z jednej warstwy ośmiościanów glino-tleno-hydroksylowych i jednej warstwy czworościanów krzemio-tlenowych (rys. 1).

Skład chemiczny kaolinitu jest następujący: $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$. Molekularny stosunek $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ kaolinitu równa się $2:(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ zawartość SiO_2 stanowi 46,5%, Al_2O_3 — 39,5%, a H_2O — 14%. Do grupy kaolinitu należy też haloizyt oraz dykit i nakryt. Kaolinit prawie nie zawiera w swej sieci kationów zasadowych i bardzo mało zawiera kationów ziem rzadkich; dlatego też kaolinit nie jest w stanie polepszyć zaopatrzenia roślin w te składniki (K, Ca, Mg). Obfite występowanie minerałów grupy kaolinitu w glebie pozwala przypuszczać o małej zasobności gleby

Tabela 3

Tabela przejść klas bonitacyjnych oraz kompleksów przydatności rolniczej gleb pylowych po uregulowaniu w nich stosunków wodnych

Lp	Nazwa gleby oraz określenie stosunków wodnych	Położenie w rzeźbie terenu	Miaższosc poziomu próchnicz- nego w cm	Klasa bonitacyjna		Kompleks glebowo-rolniczy	
				wyj- ściowa	przechodzi stopniowo	wyj- ściowy	przecho- dzi stopniowo
1	Gleby bielcowe i pseudo-bielcowe, trwale podmokłe	Obniżenie bez- odplywowe	20—25	IVb(V)	IVa IIIb	IIIa*	8 4(2) 2
2	Gleby bielcowe i pseudo-bielcowe, trwale podmokłe	„ „	25—30	IVb(V)	IIIb	IIIa II*	3 2 1
3	Gleby bielcowe i pseudo-bielcowe, okresowo podmokłe	Obniżenie o utrud- nionym odpływie wody	20—25	IVa	IIIb	IIIa*	8 2 2
4	Gleby bielcowe i pseudo-bielcowe, okresowo podmokłe	„ „	29—30	IVa	IIIa	II*	8 2 1
5	Gleby brunatne, okresowo podmokłe	„ „	20—25	IVa	IIIb	IIIa II*	8 2 1
6	Gleby brunatne, okresowo podmokłe	„ „	25—30	IVa	IIIa	II*	8 2 1
7	Gleby bielcowe i pseudo-bielcowe, średnio głębokie na piasku luźnym i słabo-gliniastym, trwale podmokłe	Obniżenie bez- odplywowe	20—25	IVb(V)	IVa IIIb	IIIb	8 2(4)

Tabela 3 (ciąg dalszy)

Lp	Nazwa gleby oraz określenie stosunków wodnych	Położenie w rzeźbie terenu	Miarzość poziomu próchnicznego w cm	Klasa bonitacyjna		Kompleks glebowo-rolniczy	
				wyjściowa	przechodzi stopniowo	wyjściowy	przechodniowo
8	Gleby bielcowe i pseudo-bielcowe płytkie na piasku luźnym słabogliniastym, trwale podmokłe	Obniżenie bezodpływowe	20—25	IVb(V)	IVa	8	2(4—5)
9	Glepy bielcowe i brunatne średnio głębokie na piasku luźnym i słabogliniastym, okresowo podmokłe	Obniżenie o utrudnionym odpływie wody	20—25	IVa	IIIb	8	2(4)
10	Gleby bielcowe i brunatne płytkie no piasku luźnym i słabogliniastym, okresowo podmokłe	„ „	20—25	VIa(IVb)	IVa(IVb)	8	3(4—5)

* Gleba przechodzi do klasy oznaczonej gwiazdką w przypadku wyraźnego wzrostu stopnia kultury, wyrażającego się głównie w akumulacji próchnicy i pogłębionego poziomu orno-próchnicznego.

i strukturę gleby. Mogą one być tym łączącym ogniwem pomiędzy substancją organiczną i glinokrzemianami gleby. Z drugiej strony błonka z dobrze wykrystalizowanych półtoratlenków przy pokryciu gruzełków gleby przyczynia się do ich hydrofobności i wodoodporności (16, 26).

5. Substancje bezpostaciowe

Substancje bezpostaciowe mają też niemały wpływ na właściwości gleby. Wśród nich alofan — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ przyczynia się do zwiększenia hydrofilności gleby, wpływa na wartość pojemności sorpcyjnej kationów, zdolność pęcznienia, lepkość, zwięzłość gleby. Inne substancje bezpostaciowe różnie wpływają na właściwości gleby. Półtoratlenki, jak już wspomnieliśmy, unieruchamiają związki fosforowe, biorą udział w tworzeniu struktury gleby. Obecność niektórych substancji bezpostaciowych, np. krzemionki i półtoratlenków nie sorbujących kationów, może także wpływać na zmniejszenie wartości pojemności sorpcyjnej gleby.

Obecność minerałów wpływa też w dużym stopniu na zasobność gleb w mikroskładniki (w zależności od zasobności samych minerałów) i ich przyswajalność przez rośliny (w zależności od zdolności sorbujących minerałów i ich reakcji z innymi składnikami). Zagadnienie to wydaje się jednak jeszcze dyskusyjne, kontrowersyjne w niektórych przypadkach (10, 32). Za mało jest jeszcze wyników odpowiednich badań i za wcześnie jest może jeszcze wyciągać konkretne wnioski co do zależności pomiędzy przyswajalnością poszczególnych mikroskładników a składem mineralnym gleby (frakcji ilastej).

Na ogół jednak znajomość składu mineralnego gleby pozwala nam w dużej mierze sądzić o jej żyzności, o potrzebach nawożenia i przewidywać efektywność zastosowania różnych nawozów.

Występowanie minerałów ilastych

Badania nad składem mineralnym różnych typów i rodzajów gleb, rozpoczęte w latach dwudziestych i bardzo nieliczne jeszcze w latach trzydziestych, w ostatnich dwu dziesięcioleciach dzięki osiągnięciom fizyko-chemii i techniki były dość szeroko prowadzone i w literaturze mamy obecnie już liczne dane na ten temat. Szereg prac ma stosunkowo szeroki zasięg (7, 21, 26, 27, 30, 31, 53). Niektóre prace przeprowadzono na ten temat w ostatnich latach w Polsce (28, 32, 37, 48, 49, 57, 58, 59, 60). Niestety, wyniki badań są czasem kontrowersyjne, co należy widocznie tłumaczyć wielką ilością czynników wpływających na skład mineralny.

W zależności od skały macierzystej, klimatu, wieku, reliefu, procesów biologicznych, minerały pierwotne mogą podlegać różnym przekształceniom przechodząc przez różne stadia, np.: skalenie → miki → hydromiki →

→montmorylonit→beidelit→kaolinit→haloizyt→gibbsyt. Mogą zachodzić także i całkiem inne przemiany. Ale zawsze dopóki są minerały pierwotne, dopóty z nich powstają minerały wtórne. W określonych warunkach mają miejsce dwa procesy: proces powstawania i proces rozkładu. W wyniku nakładania się tych dwóch procesów w różnych glebach często stwierdza się równocześnie obecność hydromik, kaolinitu, montmorylonitu, beidelitu. Dlatego też wg Gorbunowa (21, 26) nie ma ścisłej zależności między składem mineralnym a typem gleby. Te same minerały mogą występować w różnych glebach i na odwrót — różne minerały mogą występować w glebach tego samego typu. Istnieje jednak bardzo znaczne prawdopodobieństwo występowania określonych minerałów w określonych glebach. Gorbunow na podstawie obszernej literatury i badań własnych przedstawia schemat, gdzie dla różnych typów gleb można przewidzieć minerały dla nich charakterystyczne i minerały towarzyszące (26). Skrócony schemat jest przedstawiony w tabeli. Ze schematu tego widać, że pomiędzy różnymi glebami zachodzą istotne różnice. W przypadku np. gleby bielcowej wytworzonej z glin zwałowych nie spotyka się kaolinitu, w glebie bielcowej natomiast wytworzonej z wietrzenia skał krystalicznych kaolinit zwykle występuje w znacznych ilościach. Skład mineralny bowiem odzwierciedla pewne procesy zachodzące w glebie. Minerały grupy kaolinitu (kaolinit, haloizyt) spotyka się w większych ilościach w glebach, które podlegały przez dłuższy czas intensywnemu wietrzeniu i procesom glebotwórczym. Kaolinit jest też obecny w glebach ulegającym wymywaniu. W kaolinitach stosunek $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ jest bowiem znacznie mniejszy niż w innych minerałach wtórnych, nie ma też w składzie kaolinitu zasad. Dlatego powstawaniu kaolinitu sprzyja proces desylikacji, tj. wymywania krzemionki, oraz proces wymywania zasad. Dlatego też na glebach starych i lekkich kaolinit występuje częściej niż w glebach młodych, szczególnie jeżeli są one ciężkie. Brak kaolinitu (którego obecność świadczy raczej o końcowym etapie wietrzenia) w większości gleb bielcowych może świadczyć o ich stosunkowo młodym wieku. Obecność zaś kaolinitu w większej ilości w laterytach i glebach czerwonych świadczy o dłuższym procesie glebotwórczym tych gleb (26, 29).

Niektórzy autorzy przyjmują, że klimat suchy hamuje proces wietrzenia i rozkładu minerałów, odczyn kwaśny może przyspieszać rozkład, odczyn zasadowy hamować; rozkład zasadowych skał jest znów szybszy niż kwaśnych (26).

Bardzo ważnym wskaźnikiem zachodzących w glebie procesów jest obecność getytu i gibbsytu. Minerały te, występujące w naszych glebach raczej rzadko, towarzyszą przeważnie kaolinitowi i haloizytowi. Powstają, jak już wspomnieliśmy, w wyniku krystalizacji półtoratlenków, po-

*Występowanie minerałów ilastych we frakcji o $\varnothing < 0,001$ mm
niektórych typów gleb. Schematyczne zestawienie wg Gorbunowa (25)*

Lp,	G l e b a	Minerały dominujące lub charakterystyczne dla danej gleby	Minerały towarzyszące
1	2	3	4
1	Gleba bielkowa wytworzona z glin zwałowych (z glin morenowych i napływowych).	Hydromiki, wermikulit, minerały grupy montmorylonitu, występujące w różnych stosunkach bezpostaciowe półtoratlenki. Często dominują hydromiki. Rozmieszczenie minerałów wtórnych nierównomierne: warstwa bielkowa często uboga, iluwialna — wzbogacona w minerały o wysokim stopniu dyspersji i półtoratlenkami. Minerały gruboziarnistych frakcji częściowo rozłożone.	Czasami występuje jako domieszka w niewielkich ilościach kaolinit, kwarc, rzadziej getyt i gibbsyt.
2	Gleba bielkowa z wietrzenia skał kryształicznych (wytworzona z gleb szkieletowych).	Hydromiki, wermikulit, kaolinit, minerały grupy montmorylonitu, chloryty. Nierównomierne rozmieszczenie minerałów wtórnych w profilu glebowym.	Substancje bezpostaciowe, kwarc.
3	Szare gleby leśne wytworzone z glin napływowych.	Minerały grupy montmorylonitu, hydromiki, wermikulit, niekiedy jako domieszka w niewielkich ilościach kaolinit i chloryt. Nierównomierne rozmieszczenie minerałów wtórnych w profilu glebowym.	Substancje bezpostaciowe, kwarc.
4	Szare gleby leśne na eluwium granitowym.	Hydromiki, wermikulit, kaolinit, minerały grupy montmorylonitu.	Substancje bezpostaciowe, kwarc.
5	Czarnoziemny na glinach napływowych lessopodobnych.	Minerały grupy montmorylonitu i hydromiki w różnym układzie; pierwsze dominują. Równomierne rozmieszczenie minerałów wtórnych w profilu glebowym.	Substancje bezpostaciowe, kwarc, czasami występuje getyt, gibbsyt.

Lp.	G l e b a	Minerały dominujące lub charakterystyczne dla danej gleby	Minerały towarzyszące
1	2	3	4
6	Szarziemy na glinach lessopodobnych i na lessach.	Minerały grupy hydromik i montmorylonitu, występujące w różnych stosunkach, często hydromiki przeważają w górnych warstwach profilu; wermikulit, chloryty.	Substancje bezpostaciowe, czasami występuje getyt, gibbsyt.
7	Gleby brunatne leśne na glinach.	Minerały grupy montmorylonitu i hydromiki, występujące w różnych stosunkach, domieszki kaolinitu, getytu i gibbsytu. Nierównomierne rozmieszczenie silnie dyspergowanych minerałów wtórnych.	Substancje bezpostaciowe, w tym półtoratlenki, kwarc.
8	Gleby brunatne leśne na skałach kryształicznych.	Minerały grupy montmorylonitu, kaolinitu, hydromiki. Rozmieszczenie w profilu glebowym silnie dyspergowanych minerałów wtórnych nierównomierne.	Substancje bezpostaciowe, wśród nich półtoratlenki, kwarc.
9	Czerwonoziemy na eluwium granitowym i innych skałach kwaśnych.	Minerały grupy kaolinitu, hydromiki, domieszki getytu, gibbsytu. Część minerałów pierwotnych rozłożona.	Substancje bezpostaciowe, w niewielkiej ilości domieszki minerałów grupy montmorylonitu, kwarc.
10	Gleby laterytowe na euwium granitowym i innych skałach kwaśnych.	Minerały grupy kaolinitu, hydromiki, domieszki getytu, gibbsytu. Część minerałów pierwotnych rozłożona.	Substancje bezpostaciowe, półtoratlenki, kwarc, czasem montmorylonit.

wstałych w swoim czasie dzięki rozkładowi pierwotnych lub wtórnych minerałów. Krystalizacji półtoratlenków sprzyja wysychanie, zamarzanie, warunki oksydacyjne. Procesy redukcyjne, obecność substancji organicznej, kwasowość i wilgotność, niska temperatura przeciwdziałają krystalizacji. W glebach bielcowych w konkrecjach i w warstwie rudawcowej półtoratlenki są przeważnie w stanie bezpostaciowym, a w laterytach — w postaci krystalicznej. Widocznie różnice w stopniu krystalizacji powodują, że pionowe przemieszczenie żelaza i glinu w glebie bielcowej następuje szybciej niż w laterytach. [Na wymywanie półtoratlenków ma też wpływ odczyn gleby — przy $\text{pH} = 5$ w formę jonów przechodzi glin, a przy $\text{pH} = 3,5$ — żelazo trójwartościowe; składniki te mogą być wymywane też i w postaci roztworów koloidalnych. Na wymywanie mogą też mieć wpływ procesy redukcyjne (52)]. Obecność półtoratlenków żelaza i glinu można uważać za oznakę szybkości rozkładu, wietrzenia minerałów gleby. Ich zawartość mówi o genezie gleby i jej ewolucji. Obecność ich w poziomie wymycia pozwala sądzić o szybkości procesu wymywania (8, 9, 26, 54).

O procesach rozkładu można też sądzić na podstawie zawartości kwarcu we frakcji ilastej. Ze względu na szczególnie dużą odporność kwarcu na wietrzenie, jego zawartość we frakcji ilastej jest miernikiem intensywności tego procesu w konkretnych warunkach naturalnych. O szybkości pewnych procesów w glebie, szczególnie wymycia, można sądzić na podstawie rozmieszczenia w głębszych warstwach gleby silnie dyspersyjnych minerałów, zwłaszcza montmorylonitu (26).

Procesy glebotwórcze znajdują swoje odzwierciedlenie także w ilości, formie, układzie przestrzennym, zmianach i transformacjach minerałów solnych w glebie (26).

Nie ulega wątpliwości, że skład mineralny gleby pozwala wyjaśnić liczne zjawiska genezy glebowej. Niektórzy badacze szeroko wykorzystują przy określaniu typu gleby i jej rodzaju wyniki badań mineralogicznych (np.: Ravikovitsch w Izraelu 17, 50, 51). W każdym razie należy sądzić, że zebranie większego materiału badawczego pozwoli w przyszłości na ściślejsze powiązanie składu mineralnego gleby z jej typem oraz rodzajem.

Metody badań mineralogicznych gleby (substancji ilastej) i ich zastosowanie w pracach nad żyznością

Metodyka badań substancji ilastej, dzięki szybkiemu postępowi nauk chemicznych i fizycznych, w ostatnich dziesięcioleciach uległa znacznemu udoskonaleniu. Do badań substancji ilastej (nieorganicznej) stosuje się obecnie szereg metod: termiczne, rentgenograficzne, mikroskopowe

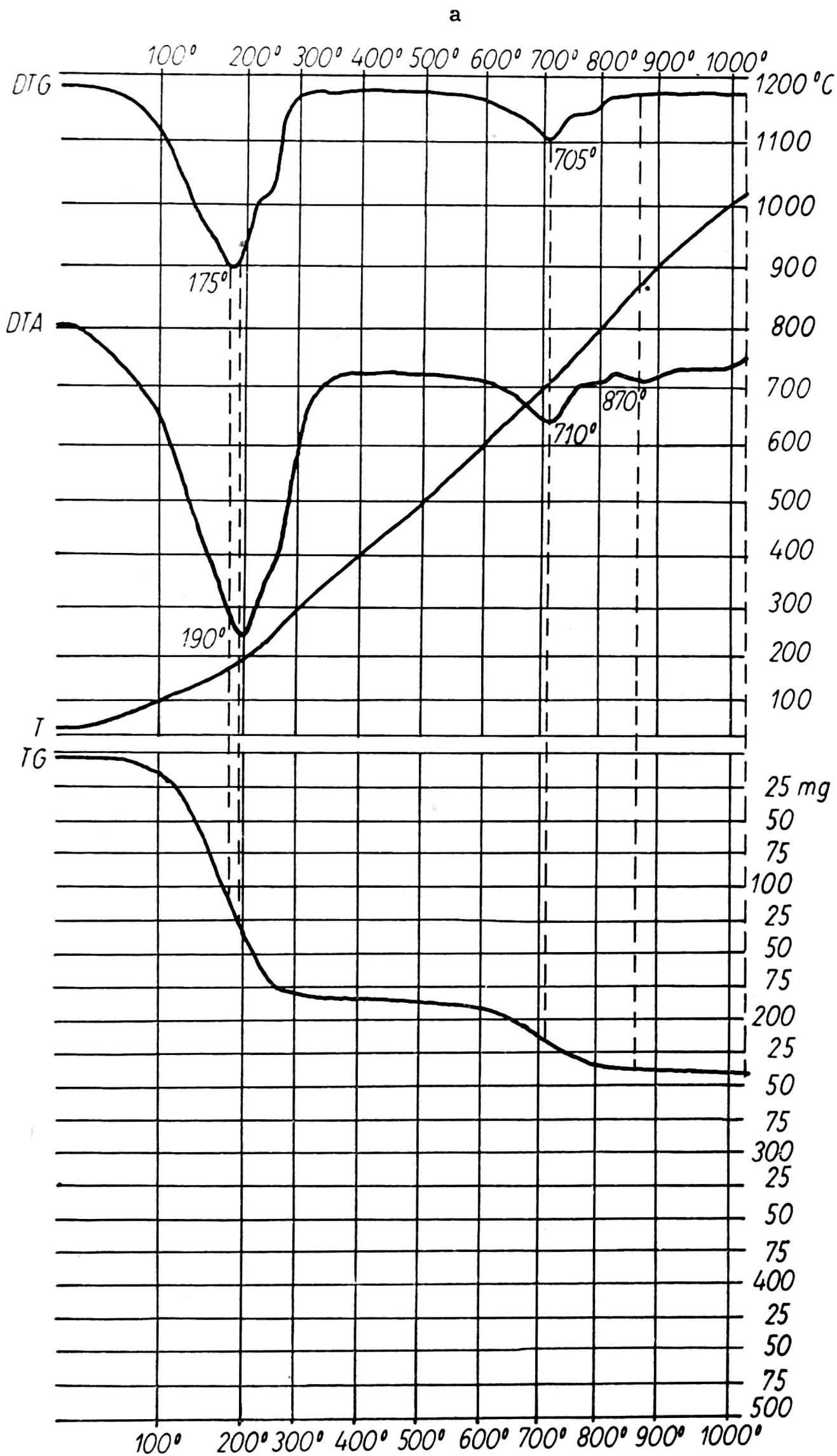
(w tym mikroskop elektronowy), spektroskopowe w podczerwieni, izotopowe, chemiczne i in. Każda z wyżej wymienionych metod ma swoje dziedziny zastosowania i inne możliwości. Zastosowanie tej czy innej metody zależy od obiektu i celu badań. Często stosujemy kilka metod równolegle. Przy pomocy nowoczesnej metodyki można stosunkowo dokładnie wykonać badania diagnostyczne, dotyczące jakościowego i ilościowego składu mineralnego frakcji ilastej, zbadać cechy szczególne krystalochemiczne minerałów glebowych, wyjaśnić ich właściwości, śledzić za zmianami w strukturze minerałów glebowych, zachodzącymi w wyniku traktowania gleb różnymi nawozami lub w wyniku różnych zabiegów.

M e t o d a t e r m i c z n a

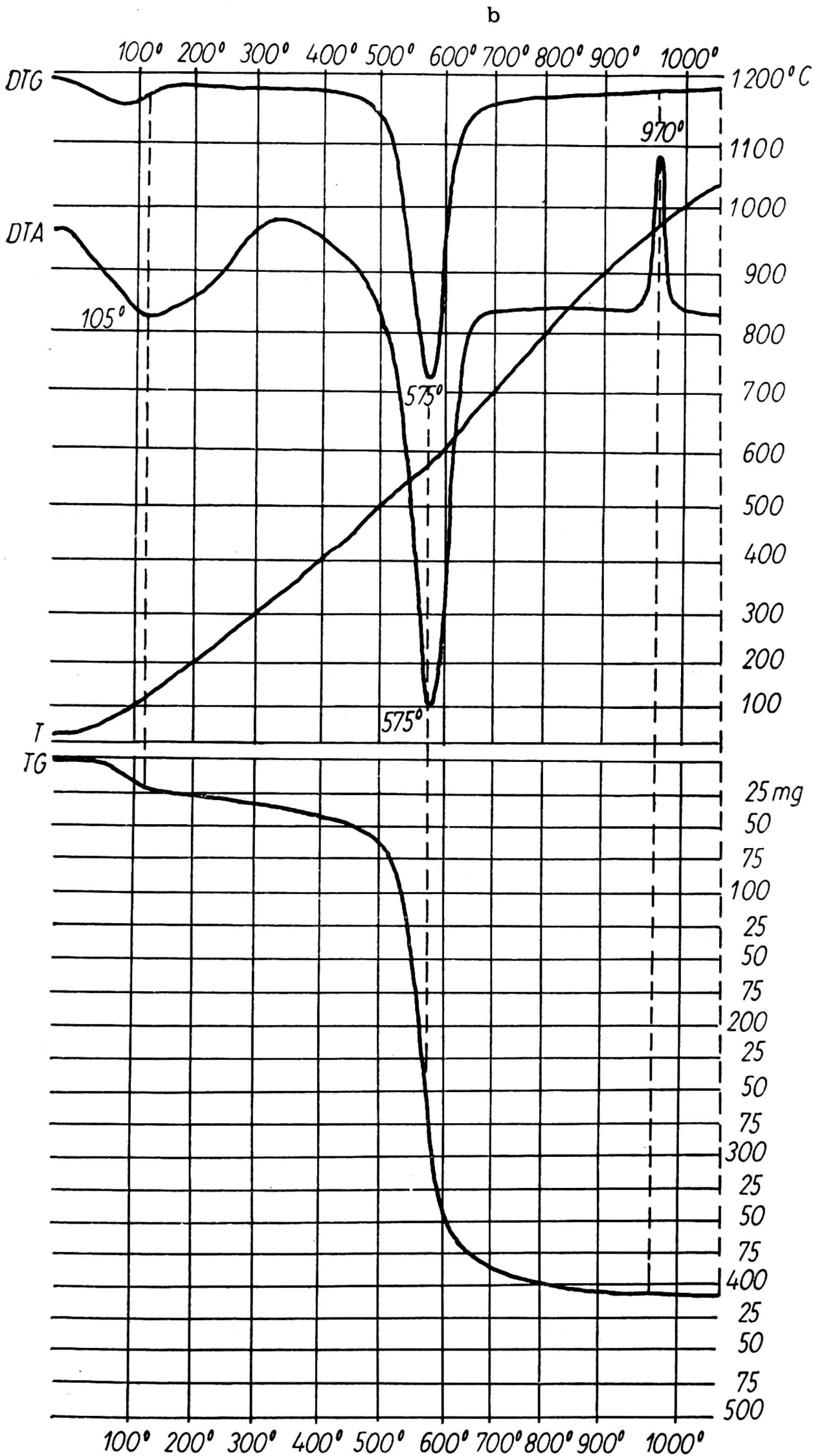
Metoda ta polega na rejestracji zmian energetycznych zachodzących w badanej substancji podczas powolnego ogrzewania (do 1000°C i więcej). W wyniku ogrzewania bowiem następuje usunięcie wody, substancji organicznej, ewentualnie innych substancji (np.: CO₂ w węglanach) z próbki, oraz mogą zajść zmiany polimorficzne, tj. w danej temperaturze mogą zajść przegrupowania strukturalne składowych elementów występujących w różnych koordynacjach na inne, odpowiadające danemu stopniowi równowagi. Zmianom polimorficznym towarzyszy wydzielenie się albo pochłonięcie ciepła, przy usunięciu zaś pewnych substancji obok efektu cieplnego ma też miejsce utrata wagi. W różnych minerałach zachodzą różne procesy w różnych stale określonych temperaturach. Określając wartość efektu cieplnego i wielkość zmian wagowych w określonej temperaturze możemy zorientować się o występowaniu tych czy innych minerałów w badanej substancji i przy użyciu odpowiednich obliczeń — stwierdzić ich skład ilościowy.

Historia badań termicznych sięga 1886 r. kiedy to Le Chatelier po raz pierwszy zastosował analizę termiczną przy badaniach termicznej dysocjacji wapienia (44, 55). Od tego czasu aparatura do analizy termicznej ulegała stałemu doskonaleniu. Przy zastosowaniu nowoczesnej aparatury, np. derywatografu, równocześnie otrzymuje się krzywe, na których zarejestrowane są efekty cieplne — krzywe różnicowe termiczne (DTA) i krzywe straty wagi² (TG), oraz krzywe różnicowe straty wagi (DTG), tj. pochodne krzywych TG. Te ostatnie mają bardzo istotne znaczenie przy rozdzieleniu efektu w przypadku występowania kilku minerałów, w których różne procesy chemiczne zachodzą prawie przy tej samej temperaturze, albo przy zróżnicowaniu kilku procesów, następujących sukcesywnie w krótkich odstępach czasu.

² T. zw. badania termogravimetryczne.

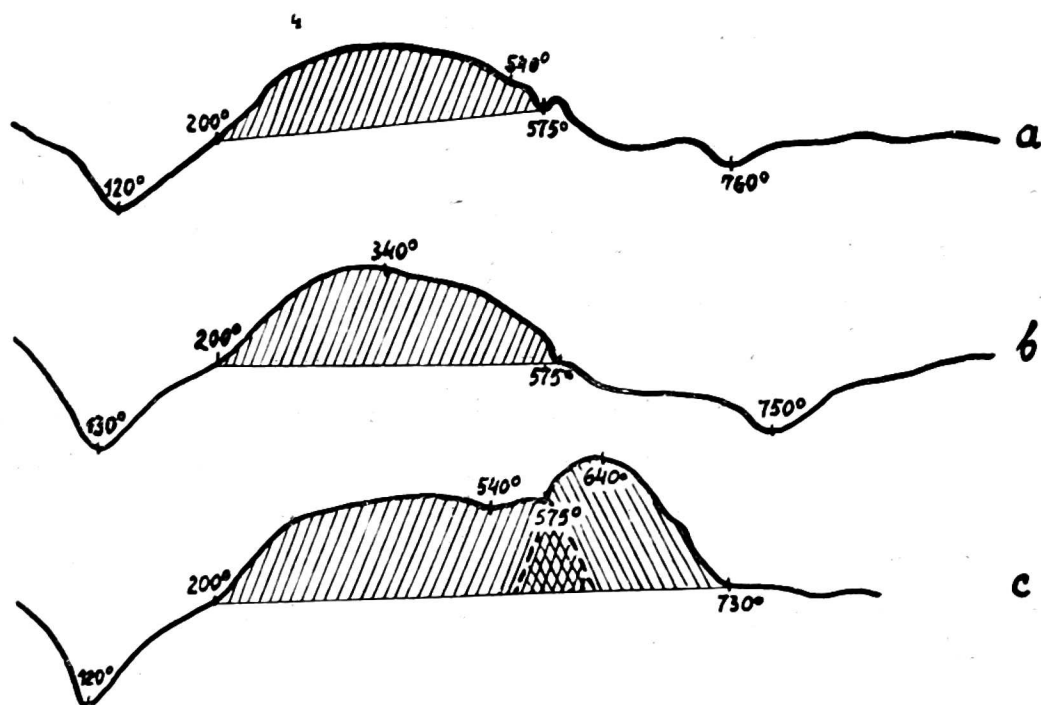


Rys. 2. Termogramy: a — montmorillonitu, b — kaolinitu (badania własne). DTA — Krzywa różnicowa termiczna, TG — Krzywa waży termogravimetryczna (krzywa straty wagi), DTG — Krzywa różnicowa termogravimetryczna (pochodna TG), T — temperatura



Na rys. 2 przedstawione są termogramy (derywatogramy) dla czystego montmorylonitu i kaolinitu. Na termogramie montmorylonitu widać z krzywej DTA przy 50—300°C efekt endotermiczny wskutek strat różnych form wody nie związanej z siecią krystaliczną (jak widać z krzywej TG, strata ta jest znaczna), w 650—750°C mniejszy efekt endotermiczny wywołany dalszą stratą wody z sieci krystalicznej, przy 850—900°C efekt endotermiczny w związku z naruszeniem podstawowej sieci krystalicznej, a przy 1050°C — nieznaczny efekt egzotermiczny. Na termogramie kaolinitu widać z krzywej DTA nieznaczny efekt endotermiczny przy 50—300°C, spowodowany stratą wody nie związanej z siecią krystaliczną (jak widać z krzywej TG, zawartość tej wody jest nieznaczna), bardzo ostry i znaczny jest efekt endotermiczny przy 500—650°C w wyniku straty wody konstytucyjnej (jak widać na krzywej TG, zawartość tej wody jest znaczna), rozkładu sieci krystalicznej kaolinitu i powstania mieszaniny Al_2O_3 i SiO_2 przy tej temperaturze. Egzotermiczny efekt w temperaturze 950—1000°C związany jest prawdopodobnie z krystalizacją lub innymi zmianami strukturalnymi Al_2O_3 (27, 44).

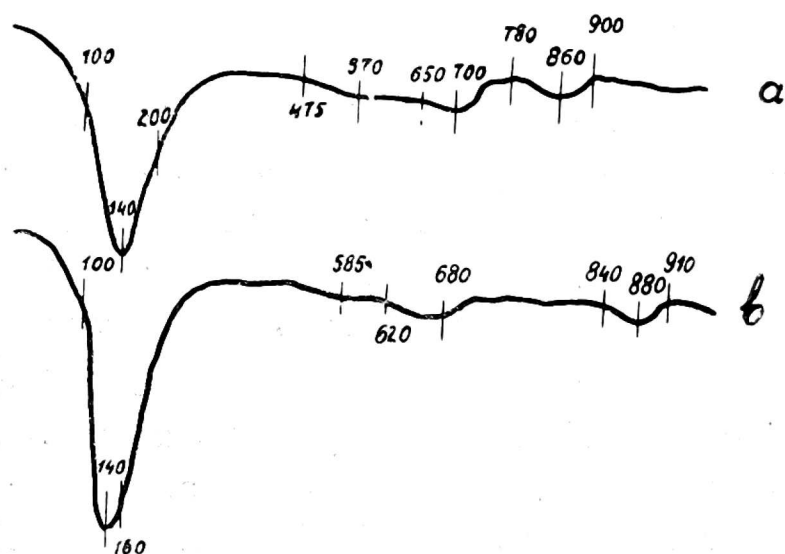
Oprócz diagnostyki składu mineralnego substancji ilastej lub gleby można z pomocą analizy termicznej także przeprowadzić inne, nie mniej ważne badania gleboznawcze — a więc: określenie zmian (przemian) w minerałach podczas nagrzewania i ochłodzenia — topienia, termicznej dysocjacji, oksydacji, redukcji, naruszenia sieci krystalicznej, tworzenia się nowych minerałów; określenie hydrofilności badanych obiektów i zawartości różnych form wody, szybkości wydzielania się wody lub innych



Rys. 3. Wpływ nawożenia na formowanie się substancji organicznej wg Aleszina i Szajmuchametowa (5). Krzywe różnicowe termiczne gleby z poletek (ze stałą uprawą żyta) w ciągu 40 lat różnie nawożonych: a — bez nawozów, b — NPK, c — obornik

substancji podczas nagrzewania w różnych temperaturach. Metodą termiczną można wyjaśnić bardzo skomplikowane zagadnienia dotyczące struktury minerałów.

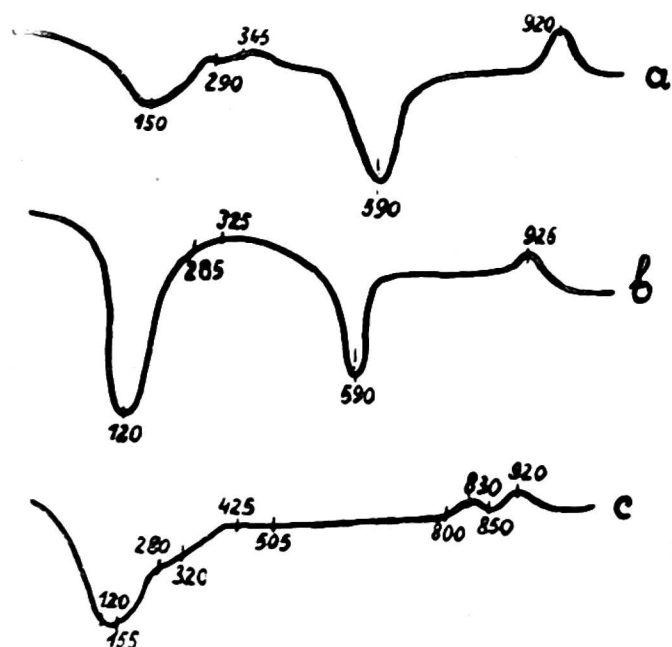
Przytaczamy kilka przykładów zastosowania analizy termicznej w badaniach nad żyznością gleby tam, gdzie inne metody okazały się niewystarczające. Aleszin (5) badał różnice ilościowe i jakościowe substancji organicznej w glebie między poletkami, które przez przeszło 40 lat nie były nawożone, a poletkami, które były nawożone nawozami mineralnymi, oraz poletkami nawożonymi obornikiem (rys. 3). Poza różnicami w zawartości substancji organicznej (co widać z różnic w powierzchni określonej krzywą efektu egzotermicznego na DTA) niejednakowa jest w tych poletkach forma połączeń organo-mineralnych. Dwustopniowy efekt egzotermiczny na rys. 3 świadczy o dwóch stanach substancji organicznej w glebie. Pierwszy stan substancji, która ulega łatwiej utlenieniu — 200—575°C, właściwy jest dla tej części, która otacza zewnętrzną powierzchnię cząstek mineralnych. Druga część substancji organicznej, ulegająca trudniej utlenieniu, spala się w temperaturze 575—840°C. Prawdopodobnie ta część substancji organicznej znajduje się między warstwami krzemowo-glinowymi minerału ilastego typu montmorylonitu. Jak widać z rys. 3, substancja organiczna w stanie drugim występuje tylko w glebie nawożonej obornikiem, przy tym, jak można sądzić z powierzchni określonej na tym odcinku DTA krzywą efektu egzotermicznego, zawartość jej jest znaczna. Świadczy to o innym jakościowo działaniu obornika na tworzenie się substancji organicznej w porównaniu z nawozami mineralnymi.



Rys. 4. Wpływ nasycenia jonem wodoru askanitu (montmorylonitu) wg Aleszina i Kruczyninej (38). Krzywe różnicowe termiczne: a — askanitu wyjściowego, b — po traktowaniu 1 n HCl

Ellis i Mortland (19) na podstawie oznaczonej wartości ciepła i straty na wadze w procesie desorpcji, a także i temperatury, w której desorpcja zachodzi, ustalili zawartość i rozmieszczenie jonu amonowego i bardziej prostych związków organicznych w montmorylonicie. Stwierdzili oni, że

równocześnie ze stratą substancji organicznej następuje wydzielenie wody, prawdopodobnie w wyniku rozkładu $\text{Al}(\text{OH})_3$. Autorzy sądzą, że usunięcie H_2O następuje wskutek połączenia OH z powierzchni minerału z protonem. Specyficzne działanie protonu odzwierciedlają różnice w przebiegu krzywych termicznych montmorylonitu (bentonitu) nasyconego różnymi kationami i stosunkowo większy efekt egzotermiczny w przypadku montmorylonitu nasyconego jonem wodoru. Zjawisko to zauważyli już w 1959 r. Aleszin i Kruczynina w odniesieniu do gleb zawierających większe ilości montmorylonitu (rys. 4). Dla kaolinitu natomiast istotnych zmian pod wpływem zakwaszenia autorzy ci nie stwierdzili (4, 38). Badania te mają bardzo istotne znaczenie dla poznania istoty kwasowości gleby, świadczą bowiem nie o procesie wymiany, lecz o naruszeniu powierzchni minerałów w procesie zakwaszenia gleby. Przy tym proces ten zachodzi właśnie w montmorylonicie.

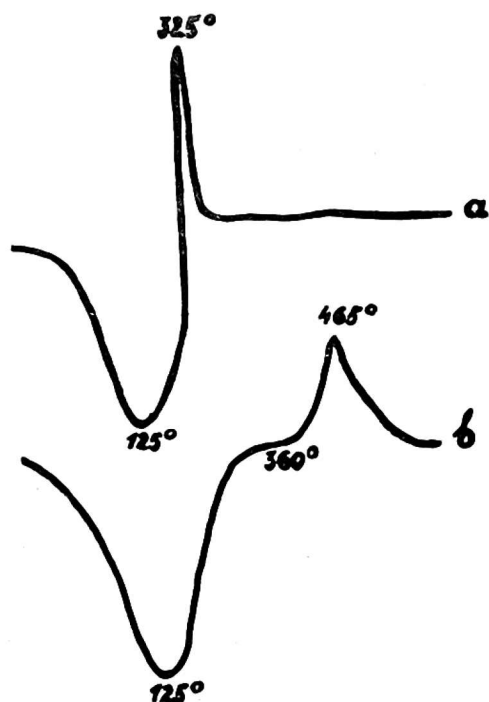


Rys. 5. Wpływ kwasu i ługu na naruszenie sieci krystalicznej wg Aleszina (2). Krzywe różnicowe termiczne: a — wyjściowego czerwonoziemiu, b — traktowanego HCl , c — traktowanego NaOH .

Z drugiej strony Aleszin (2,3) stwierdził, że przy zastosowaniu ługu (na kaolinit np.) zanika efekt endotermiczny przy $500\text{--}600^\circ\text{C}$ charakterystyczny dla wiązań sieci glino-krzemowych, a przy działaniu kwasu — nie (rys. 5); świadczyłoby to o tym, że podstawową sieć minerałów łatwiej się narusza w odczynie zasadowym niż kwaśnym.

Proces krystalizacji koloidów ma, jak już wspomnieliśmy, szczególne znaczenie dla procesu powstawania struktury i sorpcji fosforu. Proces krystalizacji pociąga za sobą zmniejszenie stopnia dyspersji, ogólnej powierzchni, dehydratację i znaczne zmniejszenie aktywności chemicznej. J. Kulp i A. Trites, Mackenzie (44), następnie E. Szurygina (54) stosując metody termiczne badali wpływ odczynu środowiska na szybkość krystalizacji. Stwierdzili oni (rys. 6), że przy nagrzewaniu żelu wodorotlenku żelaza przygotowanego w środowisku kwaśnym znacznie wcześniej (325°) następuje cieplny efekt egzotermiczny, tzw. efekt rekalescencji (efekt sa-

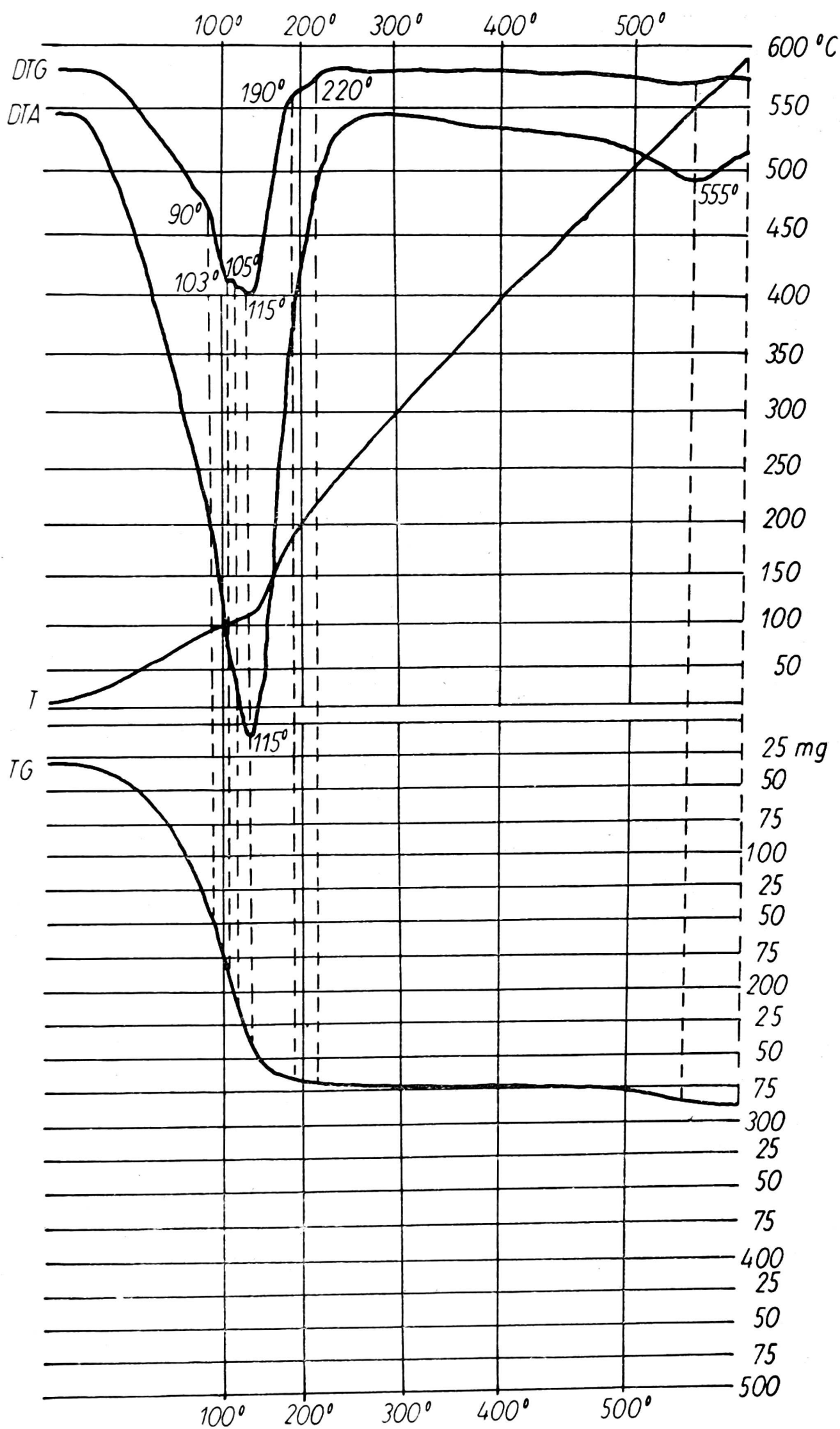
morozgrzewania w związku z przejściem żeluz w stan krystaliczny) niż przy nagrzewaniu żeluz przygotowanego w warunkach odczynu zasadowego (465°C). Stąd wniosek, że odczyn kwaśny przyspiesza proces krystalizacji.



Rys. 6. Wpływ środowiska na krystalizację wodorotlenku żelaza wg Szuriginej (54). Krzywe różnicowe termiczne żeluz przygotowanego w warunkach odczynu: a — kwaśnego, b — zasadowego.

Metoda termiczna może być pomocna w zróżnicowaniu różnych form wody gleby. Woda bowiem może być w glebie w stanie wolnym, związana siłami napięcia powierzchniowego, hydratacyjna, może też być w sieci krystalicznej, związana chemicznie itd. W zależności od temperatury nagrzewania — po zestawieniu wartości efektu cieplnego (DTA) z wielkością straty na wadze (TG), w oparciu o krzywą różnicową termograviometryczną (DTG) można ustalić granicę przejścia, ewentualnie strefę przejścia między jedną formą wody i drugą, oraz określić zawartość poszczególnych form wody w glebie. Jak widać np. z rys. 7 (na podstawie krzywej DTG) dla badanego iłu z zawartością wody odpowiadającej kapilarnej pojemności, do 90°C tempo wyzwala się wody równomiernie wzrasta, od 90° do 103° nasila się — widocznie jest to jeszcze wciąż woda słabiej związana, która się energicznie wydziela w związku ze zwykłą temperaturą. Przy 105°C do 115°C następuje zahamowanie wzrostu straty na wadze, co widocznie spowodowane jest tym, że zaczyna się wydzielać woda silniej związana. O tym świadczy bardzo dobitnie zwiększenie się efektu endotermicznego w tym odstępie. I chociaż ze wzrostem temperatury gleba wyzwala wciąż mniej wody — do 190°C efekt cieplny jeszcze jest znaczny. W granicach 190 — 220°C — efekt cieplny w stosunku do ilości wyzwolanej wody jest największy, co świadczy, że w tej temperaturze wyzwala się woda szczególnie silnie związana. Wartość TG pozwala sądzić o ilości wody wyzwolonej w danym odstępie temperatury.

Bardziej szczegółowo omówiliśmy przydatność analizy termicznej ze



Rys. 7 Wyzwalanie się różnych form wody z ładu: (wycinek z nieopublikowanych badań prowadzonych wspólnie z E. Ślusarczykiem). DTA — krzywa różnicowa termiczna, TG — krzywa różnicowa termiczna, DTG — krzywa różnicowa grawimetryczna (pochodna TG).
T — temperatura

względu na jej szerokie zastosowanie³. Poza tym, aparatura potrzebna w tym celu jest w tej chwili stosunkowo łatwiej dostępna i posiada ją szereg placówek naukowych. Metoda termiczna ma jednak i swoje słabe strony.

W dziedzinie diagnostyki metodą termiczną zebrano liczny materiał i osiągnięto poważny postęp. Należy jednak podkreślić, że stosowane tą metodą sposoby diagnostyki i ilościowej analizy składu mineralnego dają tylko wyniki przybliżone i że istnieją pewne ograniczenia w ich stosowaniu. O ile kaolinit można tą metodą oznaczyć nawet w przypadku niedużych jego domieszek w substancji, o tyle prawie nie ma możliwości oznaczenia np. hydromiki. W tym przypadku konieczne są dodatkowe badania rentgenograficzne lub chemiczne.

Metody termiczne mogą odpowiedzieć na pytanie, jakimi siłami są związane jony lub molekuly ze sobą. Temperatura przekształcenia jakiegos związku świadczy bowiem równocześnie o wartości sił związanych, istniejących między atomami, molekułami. Przekształcenie może zachodzić w tym omawianym przypadku tylko wtedy, jeżeli dana substancja otrzyma odpowiednią dawkę energii cieplnej. Metoda termiczna nie może jednak odpowiedzieć na pytanie, jak sieć krystaliczna jest zbudowana — jak są ułożone między sobą i jakie są odległości między poszczególnymi atomami, jonami. Na to pytanie mogą dać odpowiedź badania rentgenograficzne.

Metody rentgenograficzne

Metody te są dokładnie opisane w polskiej literaturze gleboznawczej (15,16,26,55), dlatego nie będziemy omawiać szczegółów ich zastosowania. Wspomnimy tylko, że metody te są oparte na zjawisku dyfrakcji promieni Rentgena od płaszczyzn sieci krystalicznej. Podstawą do określenia struktury kryształów minerałów służą ustalone przez M. Lauego (1912), a później przez Braggsów i Wullfa (1913) równania matematyczne zależności zachodzących między długością fali promienia ugiętego (do badań gleb stosowane są promienie Rentgena niezbyt twarde o długości 1,5—2,2 Å) a kierunkami jego maksimów natężenia oraz elementami struktury kryształu uginającego promieniowanie. Długość fali jest zwykle znana, kierunki natężenia maksimów, jak też i intensywność natężenia są oznaczane doświadczalnie, stąd istnieje możliwość określenia elementów struktury kryształów badanych minerałów. W badaniach substancji

³ W IUNG są obecnie prowadzone prace nad istotą kwasowości gleby, w których między in. wykonywane są też badania metodą termiczną przy zastosowaniu derywatografu. Przy pomocy derywatografu opracowuje się również metodykę oznaczania różnych form wody w glebie.

ilastej używana jest zwykle metoda Debey'a i Scherrer'a dostosowana do materiałów bardzo rozdrobnionych i nieorientowanych kierunkowo. Kierunek (kąty, pod którymi ugięte są promienie przez stos płaszczyzn sieciowych minerałów względem przechodzących promieni wiązki pierwotnej) i natężenie ugiętych promieni można oznaczyć z pomocą odpowiednich urządzeń. Szeroko jest rozpowszechnione oznaczanie na filmach umieszczanych w specjalnych kamerach. Wymaga ono jednak dość kłopotliwych przeliczeń, potrzebny jest dodatkowo fotometr do określenia natężenia linii na filmie i nie jest ono wolne od subiektywizmu. Znacznie bardziej wygodny jest aparat rejestrujący natężenie ugiętych promieni na podstawie intensywności wywołanego przez nich prądu (przewodnictwa) jonizacyjnego. Nowoczesne aparaty oparte na tej zasadzie, np. dyfraktometry, rejestrują na wykresie w formie krzywej wartości, które są proporcjonalne do natężenia promieniowania rentgenowskiego w różnych kierunkach ugięcia (w zależności od kąta ich ugięcia przez próbkę badanej substancji ilastej).

Przez zastosowanie metody rentgenograficznej można więc uzyskać szczegółowe dane określające położenie przestrzenne atomów w sieci krystalicznej, ustalić ilościowy obraz geometryczny jednostek przestrzennych ugrupowań atomów, które składają się na obraz całości wewnętrznej budowy badanego obiektu.

Określenie struktury badanego obiektu pozwala na wyprowadzenie wniosków o składzie mineralnym gleby. Na podstawie krzywej otrzymanej na dyfraktometrze, wyliczając odległości pomiędzy poszczególnymi maksymami natężenia promieni i odczytując ich intensywność, można w pewnym przybliżeniu stwierdzić, jakie minerały występują w glebie i określić ich skład pod względem ilościowym. Dla porównania służą krzywe wzorców czystych minerałów. Tak samo można ustalić diagnozę na rentgenogramach wykonując analizę matematyczną następstwa linii (refleksów), tj. ich odległości od centrum filmu, ich intensywności i szerokości w porównaniu z rentgenogramami wzorców.

Przy pomocy metody rentgenograficznej badano też zmiany w strukturze, a przede wszystkim w odległości analogicznych płaszczyzn sieciowych różnych minerałów z rozszerzającą się siecią krystaliczną (typu montmorylonitu) lub mieszanin minerałów; zmiany te zachodziły pod wpływem różnych zabiegów, w szczególności przy zastosowaniu nawozów, a także w procesach sorpcji i desorpcji różnych kationów. Przyczyniło się to do wyjaśnienia, w jaki sposób rozmieszczają się te kationy w sieci krystalicznej różnych minerałów (6,17,45,46).

Metody rentgenograficzne też nie są jednak uniwersalne. Pomimo tego, że metody te są bardzo szeroko stosowane w celach diagnostycznych, nie zawsze dają one wyniki zadowalające. Obraz otrzymany przy tych

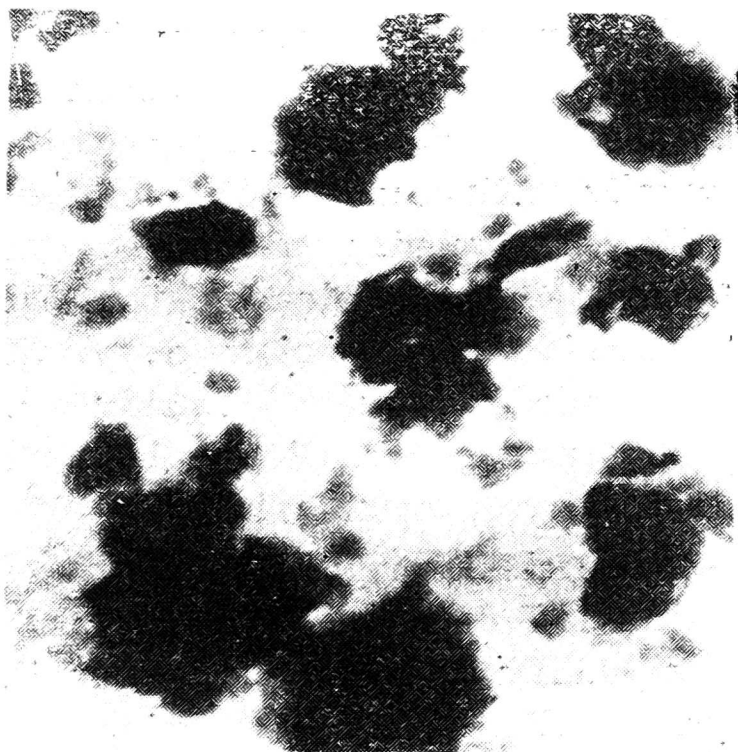
badaniach bywa skomplikowany ze względu na skład sorbowanych kationów, napęcznienie niektórych minerałów, ze względu na obecność minerałów o pakietach mieszanych. Obecność kwarcu, kalcytu, gipsu i in. utrudnia rozszyfrowanie otrzymanych wyników. Znaczna ilość minerałów wykazuje czasem bardzo podobne odległości między podstawowymi płaszczyznami. Są trudności z określeniem składu mineralnego substancji ilastej w przypadku, gdy odznacza się ona dużym stopniem dyspersji (mniej wyraźne maksimum) i ze względu na niedoskonałość jej struktury. Dokładność badań zmniejszają substancje bezpostaciowe. Dlatego badania rentgenograficzne należy często uzupełniać innymi metodami.

Należałoby jeszcze wspomnieć o metodzie elektronograficznej opartej na podobnej zasadzie co i rentgenograficzna. Polega ona bowiem także na dyfrakcji elektronów przez sieć krystaliczną badanej substancji. Różnica polega przede wszystkim na tym, że długość fali promieniowania elektronowego jest znacznie krótsza od promieni Rentgena, stąd też różnice w samej metodyce i celach oznaczania. Służy ona do badań szczególnie wysoko dyspersyjnych frakcji. Ta metoda pozwala na bardzo krótkie ekspozycje badanej próbki.

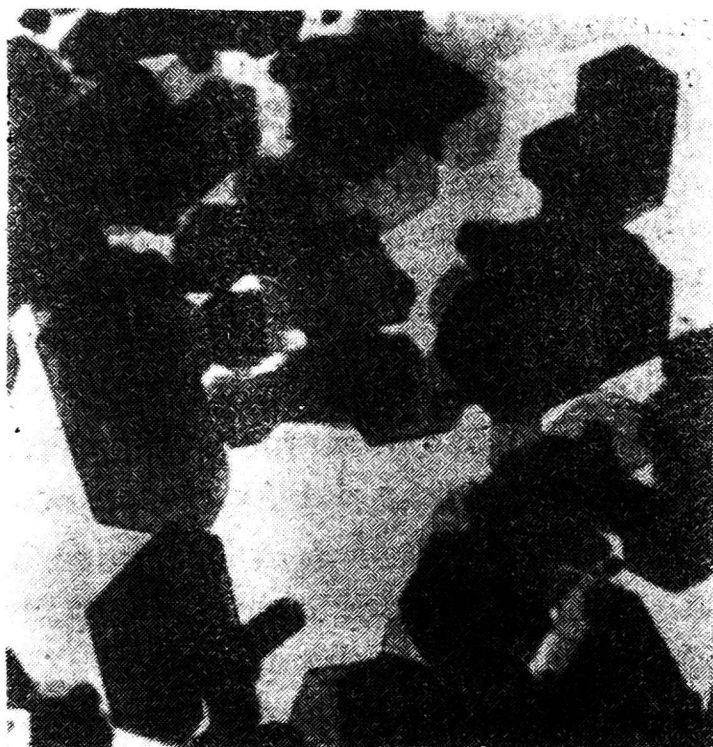
Metody mikroskopowe (mikroskopia elektronowa)

Metoda ta jest szczegółowo opisana w języku polskim (43). Ze względu na to, że zdolność rozdzielcza najlepszego mikroskopu optycznego jest ograniczona długością fali światła widzialnego, do analizy substancji ilastej, w której występują cząstki o większym stopniu dyspersji, stosuje się mikroskop elektronowy. Podobnie jak w mikroskopie optycznym, bieg wiązki świetlnej jest zmieniany, przechodząc przez ośrodki o różnym stopniu załamania, w mikroskopie elektronowym wiązki elektronów są zbierane w ognisko w wytworzonym polu elektromagnetycznym przez tzw. soczewki elektronowe. Zdolność rozdzielcza najlepszych mikroskopów elektronowych wynosi 5—8 Å. W badaniach substancji ilastej tak duże powiększenie nie zawsze jest potrzebne i poza tym, w bardzo dużym powiększeniu można ujawnić tylko pojedyncze cząstki, co nie jest wystarczające dla charakterystyki badanego obiektu. Dlatego też przy badaniach substancji ilastej stosuje się najczęściej powiększenie rzędu 5 000×—20 000×.

Metoda mikroskopowa pozwala bezpośrednio zobaczyć i określić kształt badanego obiektu i jego rozmiary. Na rys. 8 przedstawione są zdjęcia trzech minerałów wykonane w mikroskopie elektronowym. Kryształy montmorylonitu wykazują bardzo niejasne kontury brzegów. Kryształy kaolinitu mają formę płytek o kształcie sześcioboku, a kryształy haloizytu, który należy do tej samej grupy co i kaolinit, mają formę



a



b



c

Rys. 8. Zdjęcia niektórych minerałów ilastych wykonane przy pomocy mikroskopu elektronowego: a — montmorylonit, b — kaolinit, c — haloizyt

igielek, laseczek, rurek (26). W ten sposób można z pomocą mikroskopu elektronowego odróżnić minerały tej samej grupy, co nie zawsze jest możliwe stosując poprzednio wymienione metody. Zdjęcia wykonane w mikroskopie elektronowym pozwalają na badanie procesu wietrzenia — jego szybkości i mechanizmu, roli roślin i mikroorganizmów w naruszeniu struktury minerałów, istoty powiązań mineralnych i organicznych koloidów, wpływu różnych soli na strukturę minerałów (2,26,38). Mikroskop elektronowy nie daje jednak w zasadzie możliwości przeprowadzenia analiz ilościowych składu mineralnego. W tym przypadku jest konieczne równoczesne zastosowanie innej metody.

Metody spektroskopii w podczerwieni

Zagadnienie widm niektórych minerałów w podczerwieni jest też opisane w literaturze polskiej (1). Metoda ta jest oparta na efekcie specyficznej absorpcji promieniowania podczerwonego przez różne minerały. Jest ona stosowana szerzej przy badaniach substancji organicznej, a dopiero w ostatnich latach podjęto próby zastosowania jej do badań substancji ilastej i to przeważnie jako metody uzupełniającej. Użycie tej metody ułatwia określenie składu mineralnego złożonych drobnoziarnistych, izomorficznych mieszanin minerałów. Metoda ta była też stosowana razem z metodą termiczną lub innymi dla poznania charakteru sposobu połączenia wody, grupy hydroksylowej, jonu amonowego i innych kationów z różnymi minerałami (1,4,46).

Zasadniczą trudność w zastosowaniu tej metody stanowi niedostateczna charakterystyczność widm niektórych minerałów. Należy sądzić, że udoskonalenie aparatury i bardziej szczegółowe opracowanie metod badawczych widm minerałów w podczerwieni zapewni tej metodzie szersze zastosowanie.

Metody chemiczne i inne

Podstawą badań chemicznych substancji ilastej jest elementarna ilościowa pełna analiza chemiczna. Co prawda analiza chemiczna bywa niewystarczająca dla określenia ilościowego a nawet jakościowego składu mineralnego substancji ilastej, ale jest bardzo pomocna jako metoda towarzysząca, uzupełniająca w interpretacji wyników otrzymanych innymi metodami. Np. jak już wspomnieliśmy, molekularny stosunek $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ stanowi w montmorylonicie 4, w beidelicie — 3, a w kaolinitcie i haloizycie — 2. W przypadku, gdy metodą termiczną lub rentgenograficzną stwierdza się, że dominuje grupa montmorylonitu, a są wątpliwości czy w ramach tej grupy przeważa montmorylonit lub beidelit, decydującą odpowiedź daje stosunek $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$: jeżeli jest on bliżej 4 to znaczy, że przeważa montmorylonit, jeżeli bliżej — 3, to znaczy — że beidelit. Jeżeli we frakcji ilastej stosunek $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ jest około 2, to znaczy, że przeważa grupa kaolinitu. Znaczna zawartość potasu może świadczyć o występowaniu minerałów grupy hydromik. Brak potasu jest charakterystyczny przede wszystkim dla kaolinitu. Duża zawartość magnezu jest pośrednim wskaźnikiem obecności wermikulitu lub montmorylonitu, albo też saponitu, w zależności od tego występowanie jakiej grupy minerałów zostało stwierdzone innymi metodami. Znaczny procent żelaza pozwala odróżnić nontronit od innych minerałów grupy montmorylonitu.

Pewne wnioski można wyciągnąć na podstawie wartości maksymalnej

hygroskopijności i pojemności sorpcyjnej w stosunku do kationów. Zawartość wody hydratacyjnej w montmorylonicie wynosi około 15%, w minerałach grupy hydromik — 5—10%. Jak już wspomnieliśmy, szczególnie dużą pojemnością sorpcyjną odznaczają się minerały grupy montmorylonitu (80—120 me/100 g), małą — minerały grupy kaolinitu (20 i mniej me), pośrednią — minerały grupy hydromik (40—50 me/100 g). Wartość pojemności sorpcyjnej może więc świadczyć o występowaniu tej czy innej grupy minerałów. W ramach grupy wartość pojemności sorpcyjnej pozwala niekiedy wyróżnić obecność poszczególnych minerałów, np. wermikulitu (100 me/100 g) wśród hydromik, haloizytu (40—60 me) wśród grupy kaolinitu itd.

W charakterze analizy orientacyjnej może być stosowana także tzw. „racjonalna analiza chemiczna”, która polega na traktowaniu badanego obiektu różnymi kwasami. Zakłada się przy tym, że wyciąg w HCl powinien zawierać montmorylonit i inne minerały łatwo rozpuszczalne w tym kwasie, a więc kalcyt, wolne wodorotlenki żelaza i glinu. Do wyciągu H_2SO_4 natomiast ma przejść substancja ilasta grupy kaolinitu. Reszta nierozpuszczalna w kwasach — to kwarc, w pewnym stopniu hydromiki. Wyniki otrzymane przy zastosowaniu tej metody odbiegają jednak niekiedy od stanu faktycznego (37,56).

Do metod chemicznych należy zaliczyć też metodę barwnikową. Metoda ta polega na tym, że zawiesina iłu przy dodaniu barwnika barwi się w inny sposób, w zależności od składu mineralnego gleby. Kolor ten jest charakterystyczny dla poszczególnych minerałów lub grup minerałów (26,61,62). Jako oznaka diagnostyczna oprócz koloru może też służyć stopień sorpcji barwnika, rozmieszczenie barwnika pomiędzy roztworem i minerałem, intensywność zabarwienia, zmiany koloru i jego intensywności przy dodaniu różnych odczynników. Metoda ta jest bardzo prosta i może być stosowana nawet w warunkach polowych. Jest to jednak metoda niedokładna, nadaje się tylko do jakościowego oznaczenia składu mineralnego gleby i to raczej w charakterze badań wstępnych.

Wśród innych metod należy jeszcze wymienić metodę izotopową. Pozwala ona na wyodrębnienie pewnych procesów lub działania pewnych związków z całokształtu zachodzących reakcji. Przy pomocy tej metody badano np. współdziałanie między amoniakiem i niektórymi minerałami stosując ND_3 i D_2O . Stwierdzono w ten sposób, że woda sorbowana między warstwami montmorylonitu brała bardziej aktywny udział w sorpcji amoniaku niż woda wolna (46). Przy zastosowaniu Ca^{45} badano współdziałanie między $CaCO_3$, CO_2 i H_2O w obecności minerałów glebowych (39).

W pracy niniejszej wymieniono tylko niektóre aspekty zastosowania badań mineralogicznych w pracach nad żyznością gleby, przytoczono.

tylko niektóre przykłady z tej dziedziny. Objętość pracy nie pozwala na wyczerpujące omówienie całokształtu tego zagadnienia.

Badania nad kompleksem sorpcyjnym gleby, mające decydujące znaczenie dla poznania zjawisk i procesów zachodzących w systemie gleba — roztwór, rozwinęły się właściwie w dwudziestym wieku. O ile jednak w pierwszej jego połowie dominowały badania chemiczne, w drugiej coraz więcej uwagi się zwraca na studia o kierunku fizyko-chemicznym i należy sądzić, że wśród tych ostatnich poważne miejsce zajmą badania mineralogiczno-strukturalne.

Badania mineralogiczno-strukturalne mogą znacznie pogłębić nasze wiadomości o glebie, wprowadzając cały szereg pojęć jakościowych w ramach stosowanych parametrów odnośnie kompleksu sorpcyjnego gleby. Mogą one dać w każdym konkretnym przypadku odpowiedź na pytanie nie tylko ile jest tego czy innego składnika w kompleksie sorpcyjnym, ale także gdzie on jest umiejscowiony i jaką siłą związany.

Wyrażamy nasze serdeczne podziękowanie za przejrzanie pracy i cenne uwagi prof. dr A. Łaszkiewiczowi. Dziękujemy również serdecznie za żywe zainteresowanie pracą niniejszą dr W. Boguszewskiemu, prof. dr A. Byczkowskiemu, dr A. Langier-Kuźniarowej, prof. dr A. Listowskiemu i dr E. Ślusarczykowi.

LITERATURA

1. Achmanowa M. W.: Wiadomości chemiczne, 2, 91, 1960.
2. Aleschin S. N. Adsorption der Wasserstoffionen durch den Boden. Verhandlungen der II und IV Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft. Hamburg, 1958.
3. Aleszin S. N.: Dokłady TSChA, 31, 55, 1957.
4. Aleszin S. N.: Dokłady VIII Międzynarodnomu Kongressu poczwowiedow, 219, 1964.
5. Aleszin S. N., Szajmuchametow M.: Izwiestija TSChA, 2, 37, 1962.
6. Aleszin S. N., Szajmuchametow M.: Izwiestija TSChA, 6, 64, 1963.
7. Alexander L. T., Hendricks S. B., Nelson R. A.: Soil Sci. 48, 3, 273, 1939.
8. Askinazi D. L.: Fosfatnyj režim i izwiestkowanije poczw s kisłoj reakcijej. Moskwa — Leningrad, 1949.
9. Askinazi D. L., Ginzburg K. E.: Trudy Poczw. Instituta AN SSSR, 30, 1950.
10. Barschad I.: Soil Sci 71, 297, 1951.
11. Brown G., Greene-Kelly R.: Clay Minerals, Rep. Rothamst. Exp. Stat. for 1954.
12. Ciurupa I. G.: Trudy Poczwinnogo Instituta im. W. Dokuczajewa, 53, 113, 1958.
13. Coleman R.: Soil Sci. 58, 6, 1944.
14. Coleman R.: Soil Sci. Soc. Am Proc. 9, 1945.
15. Chrobak L.: Roczn. Gleboznawcze, 7, Dod. 52, 1958.

16. Chrobak L.: Roczn. Gleboznawcze 7, Dod. 73, 1958.
17. Dan J., Koyumdjisky H., Yaalon D. H.: Principles of a proposed classification for the soil of Israel. International soil conference. New-Zealand, 1962.
18. Ellis G., Mortland M.: Soil Sci. Soc. Am. proc. 23, 6, 451, 1959.
19. Ellis G., Mortland M.: Soil Sci, Soc. Am. Proc., 27, 1, 21, 1963.
20. Goralski J.: Roczn. Gleboznawcze, 11, 61, 1962.
21. Gorbunow N. I.: Zakonomiernosti rasprostranienija glinistych minerałow w gławniejszych tipach poczw SSSR. Dokł. na 6 Mieždunar. Kongr. Poczwowiedow, 2 komissja, 1956.
22. Gorbunow N. I.: Trudy Poczwiennogo Instituta im. W. Dokuczajewa, 53, 3, 1958.
23. Gorbunow N. I.: Trudy Poczwiennogo Instituta im. W. Dokuczajewa, 53, 51, 1958.
24. Gorbunow N. I.: Trudy Poczwiennogo Instituta im. W. Dokuczajewa, 53, 64, 1958.
25. Gorbunow N. I.: Poczwowiedienije 7, 1959.
26. Gorbunow N. I.: Wysokodispersnyje minerały i metody ich izuczenija. Moskwa, 1963.
27. Gorbunow N. I., Ciurupa I. G., Szurygina E. A.: Rentgenogrammy, termogrammy i kriwyje obezwożiwania minerałow wstriečajuszczichsia w poczwach i glinach. Moskwa, 1952.
28. Gorbunow N. I., Prusinkiewicz Z., Gradusow B. P.: Poczwowiedienije, 8, 48, 1963.
29. Gorbunow N. I., Gradusow B. P.: Clay and accessory in the main soil types, Transactions of 8th International Congress of Soil Science, Commission VII, Bucarest, 1964.
30. Grim R. E.: Clay mineralogy. New York, 1953.
31. Jackson M. L.: Frequency of distribution of clay minerals in major great groups as related to the factors of soil formation. Clay and Clay Minerals, 1. London, 1959.
32. Kabata-Pendias A.: Roczn. Nauk Rolniczych, 90-A-1, 1965.
33. Kac-Kacas M.: Postępy Nauk Rolniczych, 5, 109, 1959.
34. Kac-Kacas M.: Postępy Nauk Rolniczych, 1, 101, 1961.
35. Kac-Kacas M., Kotowicz W.: Trudy Akad. Nauk Litowskoj SSR, C. 1, 24, 217, 1961.
36. Komornicki T.: Roczn. Gleboznawcze, 7, Dod. 201, 1958.
37. Komornicki T.: Roczn. Gleboznawcze, 8, 3, 1959.
38. Kruczynina Z., Aleszin S.: Izwiestija TSCChA, 1, 213, 1959.
39. Lahaw N., Balt I.: Nature, 200, 1343, 1963.
40. Lang I.: Roczn. Gleboznawcze, 10, 1, 237, 1961.
41. Lang I., Kozak M.: The potassium uptake of winter rye seedlings as affected by various clay minerals, Transactions of 8th International Congress of Soil Science, Commission VII, Bucarest, 1964.
42. Łaszkiewicz A.: Wszechświat 1, 9, 1963.
43. Łaszkiewicz A.: Wszechświat, 2, 38, 1963.
44. Maekenzie R. C.: The differential thermal investigation of clays. London, 1957.
45. Mortland M., Lawton K., Uchara G.: Soil Sci. Soc. Am. Proc. 21, 4, 381, 1957.

46. Mortland M., Fripiat J., Chaussidon J., Uytterhoeven J.:
J. Physic. Chem., 67, 248, 1963.
47. Musierowicz A.: Gleboznawstwo Ogólne. Warszawa, 1951.
48. Pawel L., Uziak St.: Annales UMCS, 13, E, 49.
49. Prusinkiewicz Z., Gorbunow N., Gradusow B.: Roczn. Gleboznawcze, 14, 375, 1964.
50. Ravikovitsch S.: Soils of Israel — Classification of the soils of Israel. Rehovoth, 1960.
51. Ravikovitsch S., Pines E., Ben-Yair M.: Ktavim, 9, 1—2, 69, 1958.
52. Siuta J.: Postępy Nauk Rolniczych, 2, 41, 1961.
53. Sudo T.: Clay minerals. Tokyo, 1953.
54. Szurygina E. A.: Trudy Poczwiennogo Instituta im. W. Dokuczajewa, 53, 104, 1958.
55. Szurygina E. A.: Trudy Poczwiennogo Instituta im. W. Dokuczajewa, 53, 164, 1958.
56. Tokarski J.: Postępy Nauk Rolniczych, 5, 79, 1954.
57. Tokarski J.: Roczniki Nauk Rolniczych, 76-A-3, 1957.
58. Tokarski J.: Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 21, 57.
59. Uziak St.: Annales UMCS, 15, B, 2, 11.
60. Uziak St.: Roczn. Gleboznawcze, 14, Dod. 367, 1964.
61. Wiedieniewa N. E., Wikułowa M. F.: Metod issledowanija glinistych minerałow z pomoszczju krasitielej (spektrofotomericzeskij analiz). Lwow, 1956.
62. Wondrausch A., Zając L.: Annales UMCS, 16, E, 1961.