

ZMIANY POTENCJAŁU REDOKS, ODCZYNU ORAZ ZREDUKOWANYCH FORM
MANGANU I ŻELAZA W GLEBACH O ZRÓŻNICOWANYM NATLENIENIU
I WILGOTNOŚCI

Z. Stępniewska

Zakład Agrofizyki PAN w Lublinie

Dotychczasowe badania nad potencjałem oksydoredukcyjnym gleb nie dają jednoznacznego obrazu procesów utlenienia i redukcji w tak zróżnicowanym środowisku, jakim jest gleba. Mimo licznych poszukiwań, zagadnienie dotyczące np. zmian kwasowości [33, 34, 39], pobierania i dostępności składników odżywczych w glebach [18-19, 20, 22, 27, 28, 36, 43, 45, 55] wywołanych zmianami w składzie fazy gazowej gleby, pozostają nierozstrzygnięte.

Większość prac traktuje o redukcji gleb w warunkach ich zalania wodą [2, 3, 6-8, 10, 13, 14-16, 23, 25, 29, 31-33, 34-41, 48, 50-57]. Niewiele wiadomości można znaleźć o przemianach związanych z brakiem tlenu w glebach naszej strefy klimatycznej.

Analiza stężenia tlenu w powietrzu glebowym pól uprawnych wykazała, że zawartość O_2 wycisnęła często mniej niż 5%, a niekiedy spada do wartości bliskich zeru [12, 24, 26-28, 47]. Dla dobrego wzrostu większości roślin wymagane jest natomiast stężenie 10% O_2 w powietrzu glebowym [27, 28]. Korzenie roślin rozwijających się w warunkach ograniczonego natlenienia są krótsza, cieńsze, ciemniejsze i mają mniejszą ilość włókników [18, 27].

Długość okresów beztlenowych i częstość ich występowania ma bezpośredni wpływ na rozkład substancji organicznej gleby [9, 41]. Proces ten zachodzi szczególnie szybko przy dużej częstotliwości, nawet krótkich okresów tlenowo-beztlenowych. Brak tlenu w glebie pociąga za sobą włączenie innego, obecnego akceptora elektronów jak: NO_3^- , Fe_2O_3 , MnO_2 , PO_4^{3-} , co znajduje odbicie w zmianach odczynu gleby i wpływa na rozpuszczalność składników fazy stałej [3, 10, 11, 16, 27, 30, 34, 37, 40]. Bezpośrednim wskaźnikiem przemian oksydoredukcyjnych gleby jest pomiar potencjału redoks (Eh) elektrodą inertną [4, 5]. Wilgotność i obecność tlenu w powietrzu glebowym dynamicznie modyfikują procesy redoks [21, 46, 47, 49].

Celem podjętej pracy było określenie wpływu wilgotności w zakresie wody łatwo dostępnej dla roślin (100-1000 hPa) oraz stężenia tlenu w powietrzu glebowym od 0 do 21% w pięciu wybranych glebach zróżnicowanych pod względem odczynu i składu chemicznego na wartość Eh, pH oraz przemiany żelaza i manganu.

MATERIAŁ I METODY

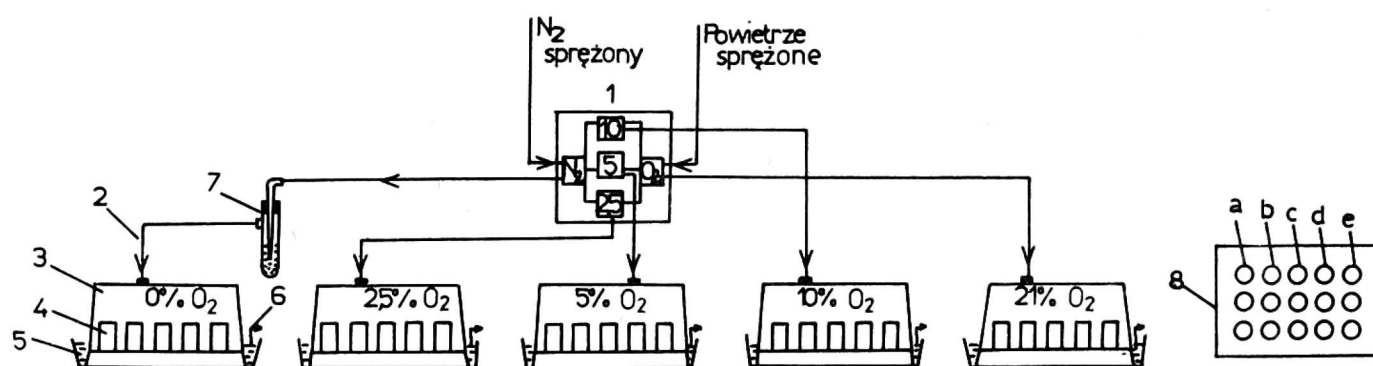
Przeprowadzone badania modelowe miały na celu określenie zmian: Eh, pH, zawartości Mn^{+2} wymiennego w 1n $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, zawartości Fe^{+3} ekstrahowanego 0,1 n H_2SO_4 , w 5 glebach (tab. 1), w których zróżnicowano ciśnienie ssące (100, 200, 300, 500 i 1000 hPa) oraz stężenie tlenu (21; 10; 5; 2,5; 0% O_2). Badano następujące gleby:

- a) brunatną lessową (Łopatki),
- b) brunatną gliniastą (Pulki),
- c) czarnoziem (Hrubieszów),
- d) rędzinę (Bezek),

e) czarną ziemię (Kock).

Próbki glebowe pobrane jesienią z warstwy ornej, po wysuszeniu w powietrzu i przesianiu przez sito 3 mm, luźno usypano w cylinderkach z PCV o wysokości 4 cm i średnicy 5 cm i dnach z tkaniną nylonową.

Wszystkie gleby o ustalonym ciśnieniu ssącym inkubowano przez 21 dni wykonując po 0, 3, 5, 8, 11, 16 i 21 dniach pomiary Eh i pH gleb w cylinderkach oraz zawartości Mn^{+2} i Fe^{+2} w próbkach pobranych z cylinderków. Pomiary przeprowadzono w termostатовanym pokoju doświadczalnym w temperaturze 293 K. We własnym zakresie wykonano zestaw doświadczalny (rys. 1) złożony z urządzenia mieszającego gaz oraz z pięciu komór inkubacyjnych.



Rys.1. Schemat zestawu doświadczalnego: 1 - układ mieszający azot (z butli) z powietrzem (ze sprężarki), 2 - wlot gazu do komory, 3 - klosz, 4 - cylindry z glebą o ustalonej wilgotności, 5 - woda uszczelniająca układ, 6 - wylot gazów, 7 - płuczka z pirogallolem (10%), 8 - rzut z góry na komorę inkubacyjną; a, b, c, d, e - cylindry z glebą o ciśnieniu ssącym odpowiednio: 100, 200, 300, 500 i 1000 hPa

Mieszanki powietrza z azotem zawierające 21, 10, 5 i 2,5% O_2 uzyskano z azotu technicznego (z butli) oraz powietrza ze sprężar-

ki przy użyciu systemu oporników gipsowych. Kombinację 0% O_2 uzyskano przepuszczając azot techniczny zawierający około 0,1% O_2 , przez płuczkę wypełnioną 10% roztworem pirogallolu. Płuczkę tą wymieniano codziennie. Komory inkubacyjne wykonane z pleksiglasu umieszczano w kuwetach i zasilano mieszanką powietrza o odpowiednim składzie. Następnie komory uszczalniano płaszczem wodnym, a stałe banieczkowanie gazu wokół komory świadczyło o szczelności układu. Skład mieszanek gazowych kontrolowano codziennie przy użyciu przepływowego analizatora tlenu Fieldlab firmy Beckman. Szybkość przepływu mieszanek gazowych przez układ doświadczalny wynosiła 50 ml/min.

Na czas wykonania pomiarów Eh i pH oraz pobierania próbek gleb do analiz usuwano uszczelniający płaszcz wodny i komory kolejno otwierano. Po przeprowadzeniu pomiarów (około 20-30 min) komory zamykano i układ uszczelniano. Powrót do żądanych wartości stężeń gazów w komorach następował po upływie około 3 godz w kombinacji beztlenowej.

Cylinderki napełniono glebą umieszczano na podsiak (3-5 godz.), a następnie pozostawiono przez 2 tygodnie na kaolinowych płytach ssących: 100, 200, 300, 500 i 1000 hPa. Ustalanie się wilgotności kontrolowano tensjometrami umieszczonymi w cylinderkach porównawczych. Próbki o ustalonej wilgotności umieszczono po 15 sztuk (5 wartości ssań x trzy powtórzenia) w każdej z 5 komór dla przeprowadzenia inkubacji w atmosferze o różnej koncentracji tlenu. Podczas 3 tygodni inkubacji w próbkach pobranych z cylinderków do analiz Mn^{+2} i Fe^{+2} kontrolowano wilgotność gleby metodą suszarkową. Wartości Eh mierzono igłowymi elektrodami platynowymi o śred-

nicy 0,5 mm i długości 4 mm w obudowie plastikowej wobec elektrody kalomelowej. Miernikiem potencjału był Ionanalizer firmy Orion model 404. Przed wykonaniem oznaczeń w glebie kontrolowano potencjał elektrod w buforze Michelisa wybierając 3 elektrody wykazujące tę samą wartość potencjału z tolerancją ± 10 mV. Elektrody te umieszczano w cylinderkach z glebą na głębokości 2-3 cm. Wartość potencjału odczytywano po upływie 1 minuty. Odczytane wartości potencjału względem NEK przeliczano na wartość Eh wg wzoru:

$$E_h = E_{\text{NEK}} + 247,$$

gdzie 247 - potencjał elektrody kalomelowej w 293 K względem elektrody wodorowej.

Średnie wartości Eh z 9 pomiarów, w funkcji wilgotności i stężenia tlenu w próbkach glebowych zamieszczono na rysunku 2. Zamieszczone w tabeli 1 wartości pH odnoszą się do pomiarów wykonanych metodą powszechnie stosowaną przy określaniu kwasowości powietrznie suchych gleb (gleba: H₂O lub KCl = 1 : 2,5).

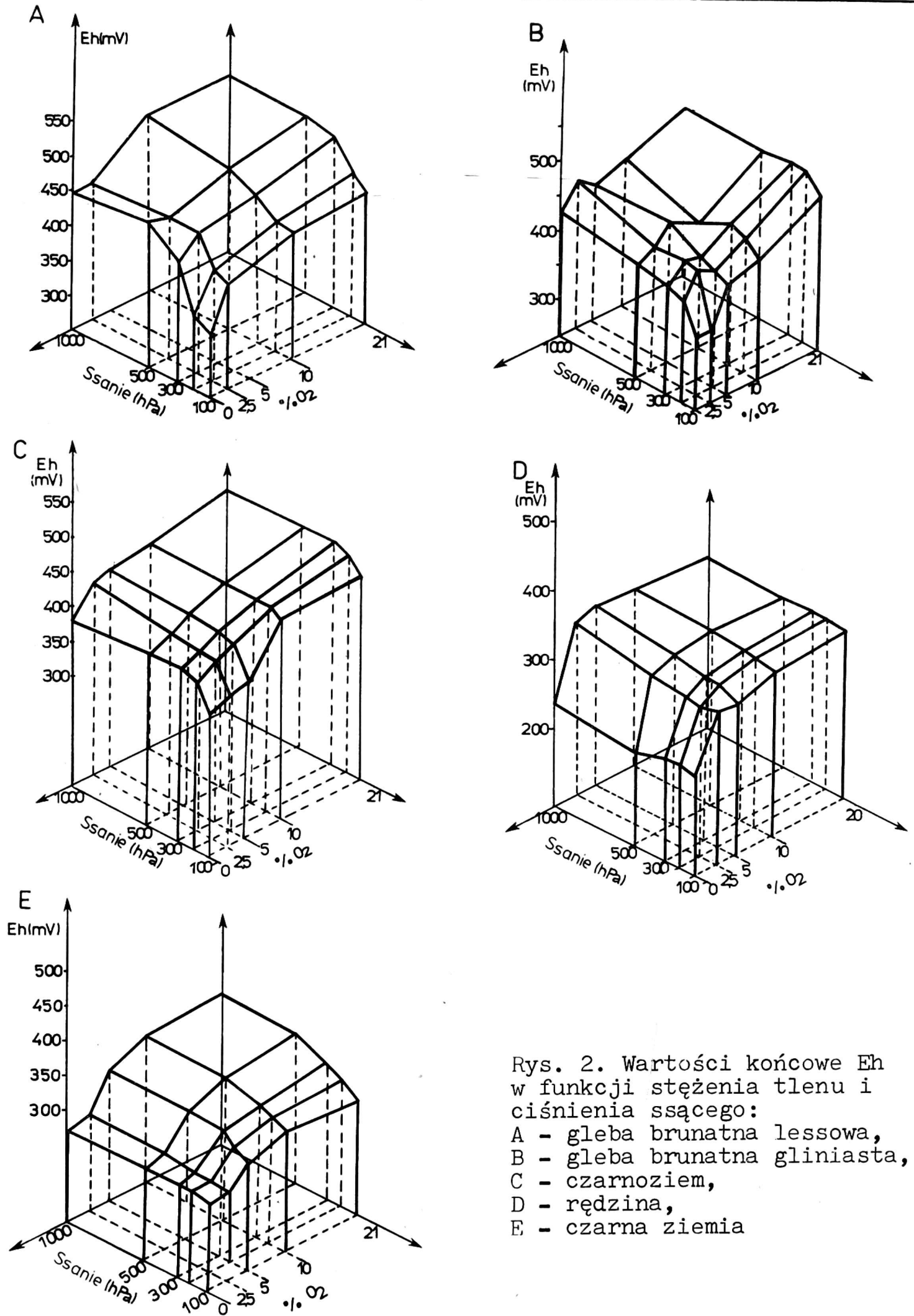
Aby uchwycić zmiany odczynu gleb w czasie trwania inkubacji, elektrodę szklaną i kalomelową umieszczono bezpośrednio w badanej glebie dokonując pomiaru „in situ”. Postępowanie takie było już wcześniej podane przez Jatona i współautorów [17]. Odczyty wartości pH wykonano (podobnie jak Eh) na analizatorze jonów firmy Orion po upływie 30 sekund od momentu umieszczenia elektrody.

Średnią wartość pH z trzech odczytów dla każdego wariantu doświadczenia przedstawiono w funkcji wilgotności i stężenia tlenu na rysunku 3.

Charakterystyka gleb

Gleba	Skład mechaniczny ^a		Próchnica % 1-0, 0,1- 1 0,02	pH		H	CaCO ₃ % m.e./100g	S	NO ₃ ⁻ mg/100g	Mn		Fe całk. g/100g	
	% frakcji w mm	<0,02		H ₂ O	KCl					całk. żatwo reduk. mg/100g	całk. żatwo reduk. mg/100g		
Brunatna lessowa	11	53	36	1,66	6,2	5,3	3,22	-	4,5	4,6	12,9	2,4	2,89
Brunatna gliniasta	46	23	31	1,74	7,2	6,8	0,95	-	11,0	4,1	36,3	3,4	3,61
Czarnoziem	4	49	47	3,30	5,5	5,2	4,83	-	19,2	6,3	26,9	3,1	4,21
Rędzina	31	9	60	2,80	7,8	6,9	-	20	23,2	3,4	6,9	0,96	2,02
Czarna ziemia	38	25	37	2,12	7,4	6,6	0,95	-	21,5	4,9	6,5	1,5	3,06

^a Skład mechaniczny oznaczano metodą areometryczną Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego, próchnicę metodą Tiurina, pH metodą elektrometryczną (gleba: H₂O lub KCl = 1:2,5), H - kwasowość hydrolityczną i S - pojemność kationowymienną metodą Mehlich, CaCO₃ metodą Scheiblera, NO₃⁻ elektrodą selektywną Orion, Mn i Fe metodą spektralnej analizy emisyjnej w Instytucie Gleboznawstwa i Chemii Rolnej Akademii Rolniczej w Lublinie.



Rys. 2. Wartości końcowe Eh w funkcji stężenia tlenu i ciśnienia ssącego:
 A - gleba brunatna lessowa,
 B - gleba brunatna gliniasta,
 C - czarnoziem,
 D - rędzina,
 E - czarna ziemia

Zawartość Mn^{+2} wymiennego oznaczano w ekstrakcie 1n CH_3COONH_4 o pH 6,5 metodą nadsiarczanową [1].

W ekstrakcie 1n CH_3COONH_4 + 0,1% hydrochinonu oznaczano zawartość Mn^{+2} łatwo ulegającego redukcji (tab. 1). Oznaczenia wykonano na glebach pobranych świeżo z komór, przeliczone na Mn^{+2} w mg/100g suchej masy gleby. Zawartość Mn^{+2} wymiennego w funkcji wilgotności i stężenia tlenu przedstawiono na rysunku 4.

W świeżo pobranych próbkach glebowych w czasie trwania inkubacji określano zawartość Fe^{+2} rozpuszczalnego w 0,1n H_2SO_4 , kolorymetrycznie z LL' - dwupirydylem metodą Kazarinowej-Okinowej, w modyfikacji Koptowej (wg 1). Zawartość Fe^{+2} w mg/100g w funkcji wilgotności i stężenia tlenu przedstawiono na rysunku 6.

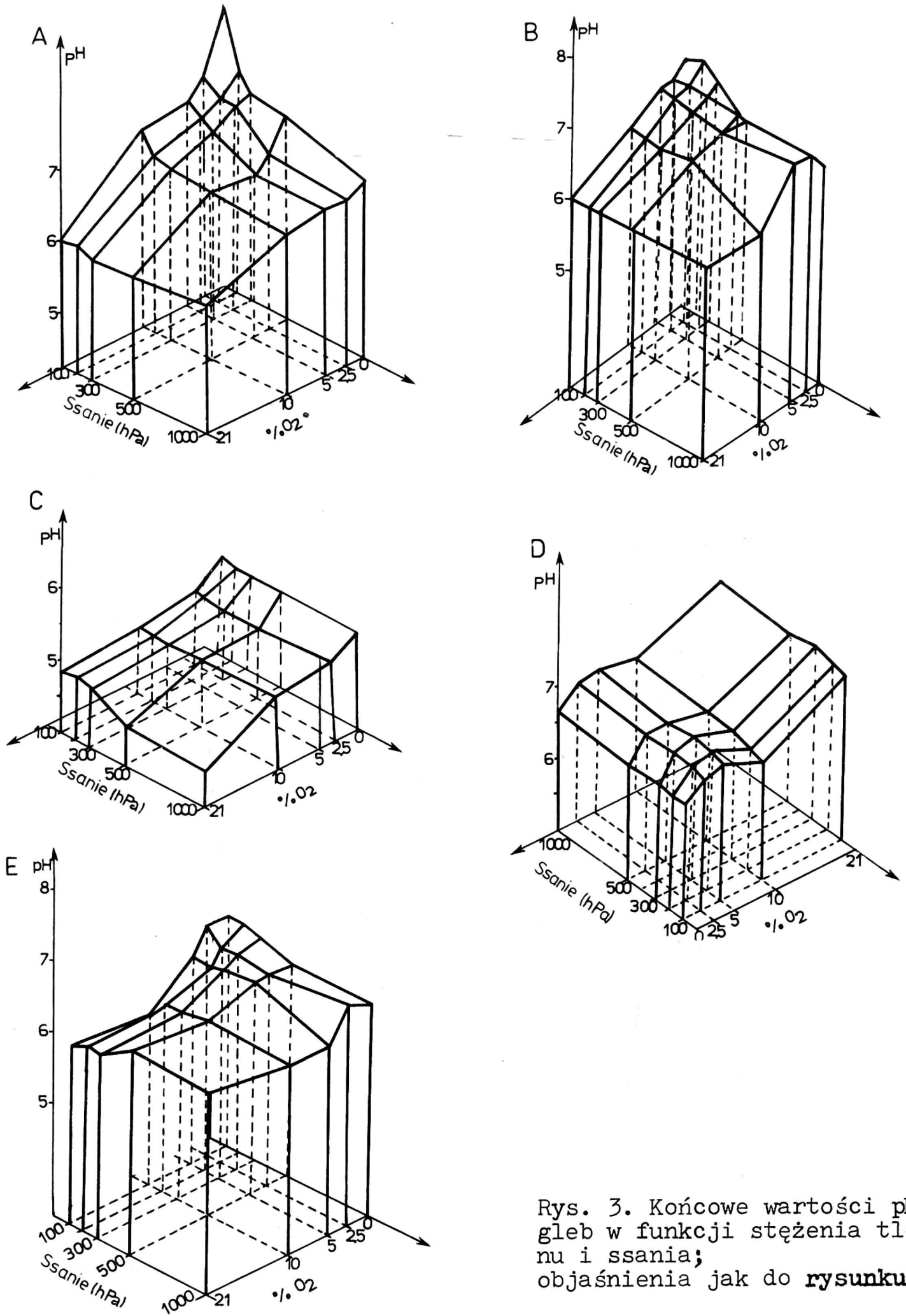
Przy opisie badanych zależności zastosowano metodę regresji krzywoliniowej wielokrotnej. Wybrano dwa typy równań regresji:

- potęgowe $y = B_0 X_1^{B_1} X_2^{B_2}$,
- wykładnicze $y = B_0 B_1^{X_1} B_2^{X_2}$.

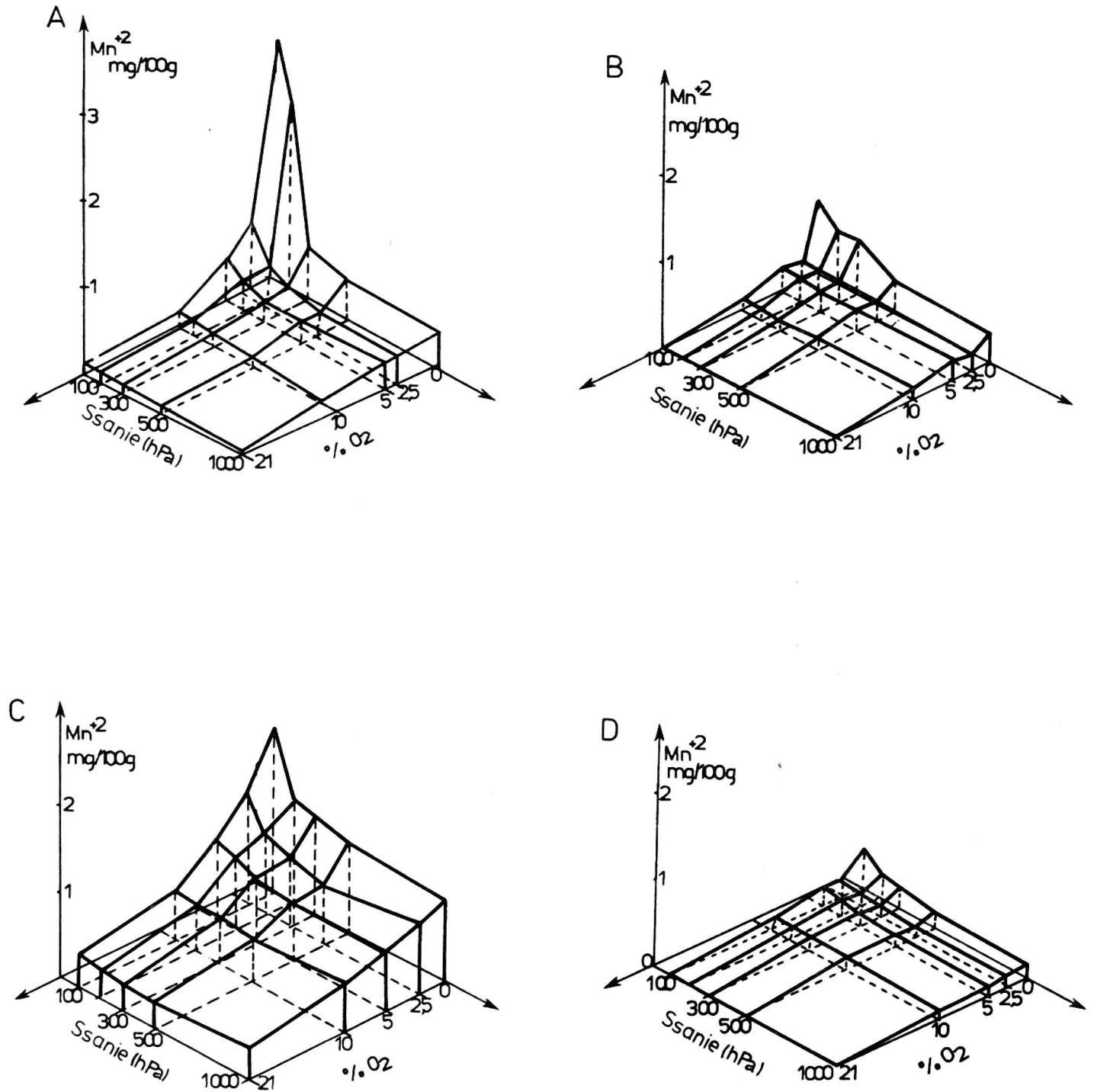
Przeprowadzono również testowanie istotności współczynników regresji przy poziomie istotności 0,05 oraz wyliczono półprzedziały ufności dla współczynników regresji Studenta. Na podstawie współczynnika determinacji wybrano model najlepiej opisujący dane doświadczalne. Wyniki analizy regresji zamieszczono w tabelach 2 i 3.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Z m i a n y Eh. Stworzenie warunków ograniczonego natlenienia spowodowało we wszystkich przebadanych glebach obniżenie Eh w czasie trwania inkubacji. Na wartość obniżenia Eh składa się łączne oddziaływanie dwóch czynników - wilgotności i braku tlenu w powiet-



Rys. 3. Końcowe wartości pH gleb w funkcji stężenia tlenu i ssania; objaśnienia jak do rysunku 2



Rys. 4. Ilość wymiennego Mn^{2+} w 21 dniu inkubacji w funkcji stężenia tlenu i siły ssącej; objaśnienia jak do rysunku 2

rze glebowym. Wartości końcowe Eh po 21 dniach inkubacji w funkcji stężenia tlenu i ciśnienia ssącego przedstawia rysunek 2. Wartość Eh w stanie pełnego natlenienia jest cechą charakterystyczną dla danej gleby i w niewielkim stopniu zależną od ciśnienia ssącego. W zakresie od 1000 do 100 hPa wynosiła ona dla czarnoziemiu od 558 do 549 mV, dla gleby brunatnej lessowej od 504 do 470 mV, dla gleby brunatnej gliniastej od 497 do 477 mV, dla rędziny od 450 do 432 mV oraz dla czarnej ziemi od 476 do 444 mV. Obecność 21-10% O_2 w powietrzu glebowym oznaczała układ całkowicie natleniony. W tym zakresie stężeń O_2 w żadnej z badanych gleb nie stwierdzono obniżenia Eh. Powierzchnia na rysunku 2 była wówczas równoległa do płaszczyzny wyznaczonej osiami % O_2 i ciśnienia ssącego.

Spadek stężenia tlenu poniżej 10% związany był ze stopniowym obniżeniem Eh, co wyraźnie zaznaczyło się przy 5 i 2,5 O_2 , szczególnie w glebach brunatnej lessowej i gliniastej. Jak należało oczekiwać, największe obniżenie Eh wystąpiło w kombinacji beztlenowej (0% O_2). Wielkość tego obniżenia była ściśle związana z wilgotnością w przypadku gleby brunatnej lessowej i gliniastej (przy przejściu od 500 do 100 hPa ciśnienia ssącego). W rędzinie, czarnej ziemi i czarnoziemie wielkość ciśnienia ssącego w niewielkim stopniu różnicowała Eh. Najniższe wartości Eh, które osiągnęła gleba po 21 dniach inkubacji wynosiły: dla rędziny 341 mV, dla gleby brunatnej gliniastej i lessowej 354 i 344 mV oraz dla czarnoziemiu i czarnej ziemi odpowiednio 427 i 383 mV.

Z m i a n y pH. Wartości pH gleb oznaczanych metodą „in situ” w warunkach dobrego natlenienia (21 i 10% O_2), w zakresie ssań

100-1000 hPa w zasadzie nie zależały od wilgotności. Zakres stężeń tlenu od 10 do 5% O_2 odpowiadał już wyraźnym zmianom pH, szczególnie przy zmianie wilgotności od 300 do 100 hPa. Przejście do 2,5% O_2 , a następnie do 0% O_2 , jeszcze bardziej pogłębiało te zmiany.

Kierunek zmian pH w czasie inkubacji zależał od wartości wyjściowej. W glebach o odczynie kwaśnym (czarnoziem, gleba brunatna lessowa) i obojętnym (czarna ziemia i gleba brunatna gliniasta) następował wzrost pH w miarę zmniejszającego się stężenia tlenu w powietrzu glebowym. W rędzinie natomiast, w wyniku niedotlenienia, obserwowano obniżenie pH.

Na rysunku 3 przedstawiono wartości końcowe pH w funkcji stężenia tlenu i ciśnienia ssącego. Wykresy te są odwzorowaniem zmian Eh, lecz o przeciwnej tendencji. Jedynie w przypadku rędziny stwierdzono łączne obniżenie pH i Eh. Utrzymujący się przez okres 3 tygodni brak tlenu wywołał zmiany pH wynoszące: 2,0; 0,9; 0,7 i 0,6 odpowiednio dla gleby brunatnej lessowej, brunatnej gliniastej, czarnoziemiu, czarnej ziemi i 1,3 dla rędziny.

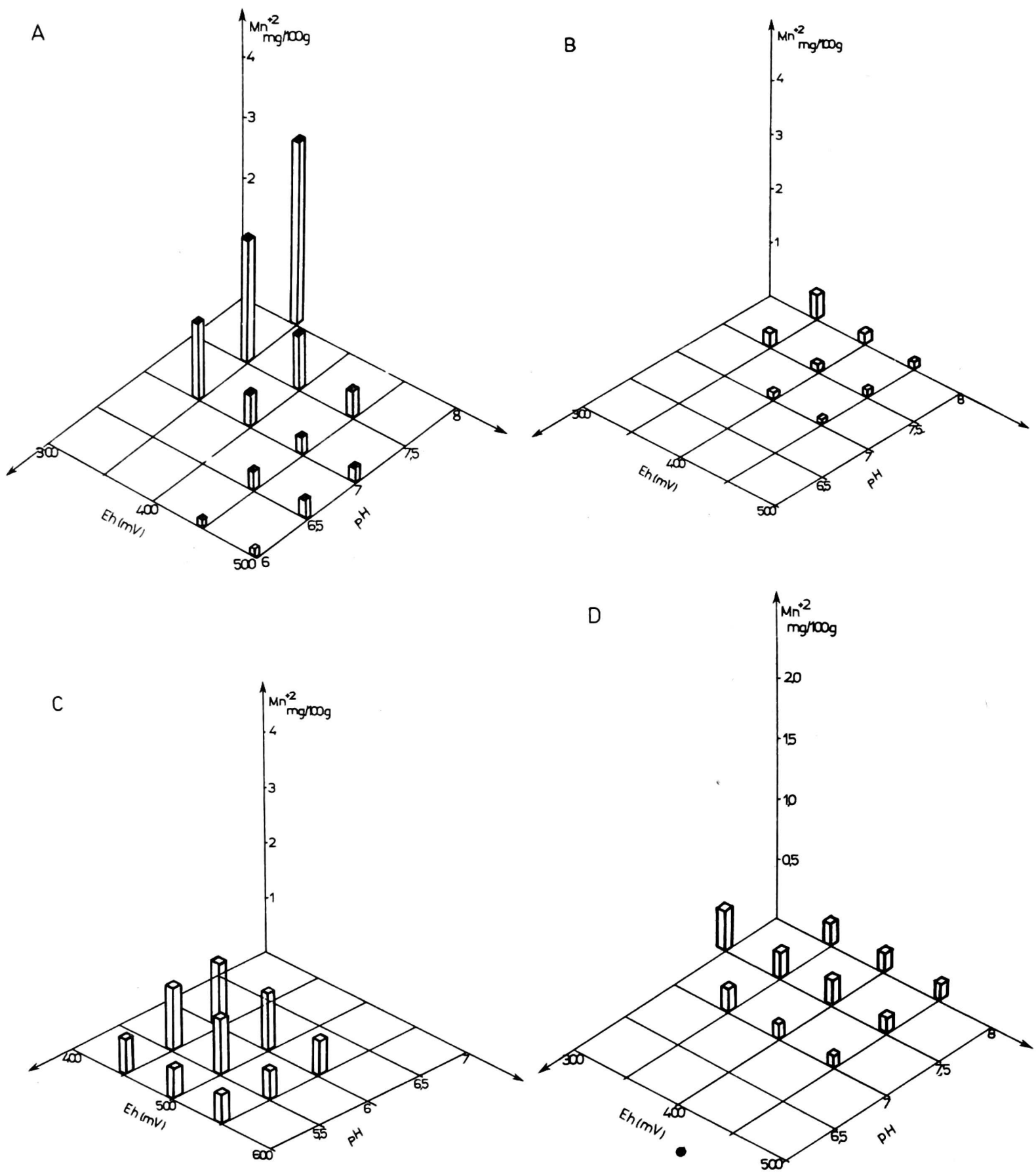
R e d u k c j a z w i ą z k ó w m a n g a n u. Badane gleby znacznie różniły się zawartością manganu zarówno całkowitego, jak i łatwo ulegającego redukcji (tab. 1). Nawet w stanie pełnego natlenienia w czarnoziemiu i glebie brunatnej lessowej stwierdzono obecność Mn^{+2} wymiennego (0,58 i 0,15 mg na 100 g). Inkubowanie próbek glebowych w atmosferze pozbawionej tlenu spowodowało nagromadzenie się znacznych ilości wymiennego Mn^{+2} . Zachowanie się gleb podczas 21-dniowej inkubacji było zróżnicowane. Wartości końcowe Mn^{+2} wymiennego w funkcji stężenia tlenu i ciśnienia ssącego

obrazuje rysunek 4. Z przedstawionych zależności wynika, że redukcja połączeń manganowych zachodziła najsilniej w glebie brunatnej lessowej (z 0,15 do 2,97 mg Mn^{+2} na 100g) oraz w czarnoziemie (z 0,54 do 1,79 mg Mn^{+2} na 100g). W niewielkim stopniu zachodziła natomiast w glebie brunatnej gliniastej (z 0,00 do 0,84 mg Mn^{+2} na 100g) i rędzinie (0,00 do 0,50 mg Mn^{+2} na 100g). W czarnej ziemi nie stwierdzono obecności wymiennego Mn^{+2} nawet po 21 dniach inkubacji w warunkach beztlenowych.

Obok stężenia tlenu istotnym czynnikiem redukcji była wilgotność gleby. Przy ciśnieniu ssącym poniżej 300 hPa ilość zredukowanego manganu gwałtownie wzrosła, osiągając w glebie brunatnej lessowej wartość 2,9 mg/100g przy ciśnieniu 100 hPa. Ilość ta przewyższała poziom manganu łatwo ulegającego redukcji tej gleby, co świadczyło o daleko posuniętej redukcji. W czarnoziemie maksymalna ilość Mn^{+2} wymiennego wynosiła 1,79 mg/100 g, co stanowiło 57% manganu łatwo ulegającego redukcji tej gleby.

Uzyskane wartości wymiennego Mn^{+2} ze wszystkich kombinacji i ze wszystkich terminów oznaczeń pogrupowano według przedziałów Eh i pH. Sporządzone diagramy przedstawia rysunek 5 w ten sposób, że określonej parze wartości Eh i pH przyporządkowano średnie wartości Mn^{+2} z tych kombinacji i terminów, które mieściły się w przedziale $\pm 0,25$ jednostki pH i ± 25 mV, jeśli chodzi o potencjał redoks. Przykładowo zatem przy wartości pH 7 odłożono średnie zawartości Mn^{+2} dla wartości pH od 6,75 do 7,25, przy którym potencjał redoks mieścił się w granicach 325-375, 375-425, 425-475 mV itd.

Rozmieszczenie prostopadłościanów na powierzchni płaszczyzny



Rys. 5. Zawartość wymiennego Mn²⁺ w zależności od Eh i pH; objaśnienia jak do rysunku 2

wyznaczonej osiami Eh i pH wskazuje drogę, po której przemieszczają się w tej płaszczyźnie punkty w zależności od wilgotności, stężenia tlenu i czasu. W początkowym etapie procesów redukcji w glebie następuje zobojętnienie do pH 7 przy niewielkim wzroście wymiennego Mn^{+2} , a następnie obniżenie Eh, czemu towarzyszy wyraźny wzrost zawartości Mn^{+2} , przy dalszym podwyższaniu się pH. Przedstawione diagramy (rys. 5) dla poszczególnych gleb różnią się między sobą zakresem zmian Eh i pH spowodowanych niedotlenieniem. Największa rozpiętość Eh i pH towarzyszy redukcji manganu w glebie brunatnej lessowej. Wyraźny wzrost wymiennego Mn^{+2} w tej glebie wystąpił poniżej 400 mV i powyżej pH 7. W czarnoziemiu zaś poniżej 500 mV i powyżej pH 5,5. W glebie brunatnej gliniastej i rędzynie redukcja manganu przebiegała w podobnym przedziale potencjałów 450-300 mV i pH 7-8. Jak już zaznaczono w czarnej ziemi nie stwierdzono obecności Mn^{+2} wymiennego nawet w kombinacji beztlenowej. Zawartość Mn^{+2} w glebie w funkcji Eh i pH opisują z przybliżeniem następujące równania regresji krzywoliniowej wielokrotnej:

$$\text{brunatna lessowa} \quad \lg C_{Mn^{+2}} = 3,19 - 0,90 \lg Eh + 0,74 \lg pH$$

$$\text{brunatna gliniasta} \quad \lg C_{Mn^{+2}} = -2,77 - 9,5 \cdot 10^{-3} Eh + 0,75 \lg pH$$

$$\text{czarnoziem} \quad \lg C_{Mn^{+2}} = -0,39 - 2,37 \cdot 10^{-3} Eh + 0,26 \lg pH$$

$$\text{rędzina} \quad \lg C_{Mn^{+2}} = 23,47 - 3,37 \lg Eh - 2,28 \lg pH$$

Na ogół lepsze współczynniki korelacji wielokrotnej R uzyskano przy opisie zawartości Mn^{+2} w funkcji trzech zmiennych: czasu, stężenia tlenu i ssania:

brunatna lessowa	$\lg C_{\text{Mn}^{+2}} = -0,74 + 4,11 \cdot 10^{-2}t - 2,8 \cdot 10^{-2}C_{\text{O}_2}$
brunatna gliniasta	$\lg C_{\text{Mn}^{+2}} = -2,69 + 0,11 t - 5,8 \cdot 10^{-3}C_{\text{O}_2}$
czarnoziem	$\lg C_{\text{Mn}^{+2}} = -0,24 + 1,11 \cdot 10^{-2} t - 1,19 \cdot 10^{-2}C_{\text{O}_2}$
rędzina	$\lg C_{\text{Mn}^{+2}} = -2,99 + 0,10 t - 3,51 \cdot 10^{-2}C_{\text{O}_2}$

Najmniej istotną zmienną okazała się wartość siły ssącej gleby, którą w większości równań można pominąć.

R e d u k c j a z w i ą z k ó w ż e l a z a. Zasobność badanych gleb w Fe była całkowicie różna (tab. 1). We wszystkich badanych glebach, poza rędziną, stwierdzono obecność Fe^{+2} ekstrahowanego w 0,1n H_2SO_4 nawet przy pełnym natlenieniu. Zawartość Fe^{+2} w tych glebach przy 21% O_2 zasadniczo nie zależała od ciśnienia ssącego i wynosiła: dla czarnoziemiu 2,1 mg/100g, dla gleby brunatnej lessowej 1,4 mg/100 g, dla czarnej ziemi i gleby brunatnej gliniastej po 1,3 mg/100 g.

Zależności między zawartością Fe^{+2} a wielkością ciśnienia ssącego i stężeniem tlenu przedstawia rysunek 6. Dla gleb: brunatnej lessowej, gliniastej, czarnej ziemi i czarnoziemiu proces redukcji związków żelaza rozpoczął się poniżej 5% O_2 . Intensywność redukcji była szczególnie duża w glebie brunatnej lessowej do około 5 mg Fe^{+2} /100g osiągając wyraźny skok do 7,9 mg/100g w kombinacji bez-tlenowej przy ciśnieniu ssącym 100 hPa. W czarnoziemiu i czarnej ziemi ilość zredukowanego Fe^{+2} nie przekroczyła 4 mg/100g. Zaznaczył się również wzrost ekstrahowanego Fe^{+2} w miarę wzrastającego uwilgotnienia, co szczególnie dotyczyło kombinacji 2,5 i 0% O_2 .

Podobnie jak dla Mn^{+2} sporządzono diagramy dla Fe^{+2} ekstrahowa-

nego w zależności od wartości Eh i pH, przy których zaszła redukcja.

Rysunek 7 przedstawia zakres Eh i pH gleb, w których stwierdzono obecność Fe^{+2} . Najszerszy zakres zmian obejmujący 150 mV i 2 jednostki pH dotyczył gleby brunatnej lessowej.

Rozłożenie prostopadłościanów na płaszczyźnie (rys. 7) wskazuje na początkowe zobojętnienie gleby przy niewielkiej zmianie Eh, a w następnym etapie wyraźne obniżenie potencjału i związaną z tym szybką redukcją połączeń żelaza. Podobną tendencję, choć nieco słabiej zarysowaną, można dostrzec w przemianach pozostałych gleb.

Tak więc redukcja połączeń żelazowych przebiegała w glebie brunatnej lessowej i gliniastej poniżej 500 mV i powyżej pH 7, w czarnoziemiu poniżej 550 mV i powyżej pH 5,5, w czarnej ziemi poniżej 450 mV i powyżej pH 6,5. Najbardziej odporną na redukcję połączeń żelazowych była rędzina.

Zawartość Fe^{+2} w badanych glebach można opisać równaniem typu wykładniczego i potęgowego Eh i pH oraz czasu, stężenia tlenu i ciśnienia ssącego:

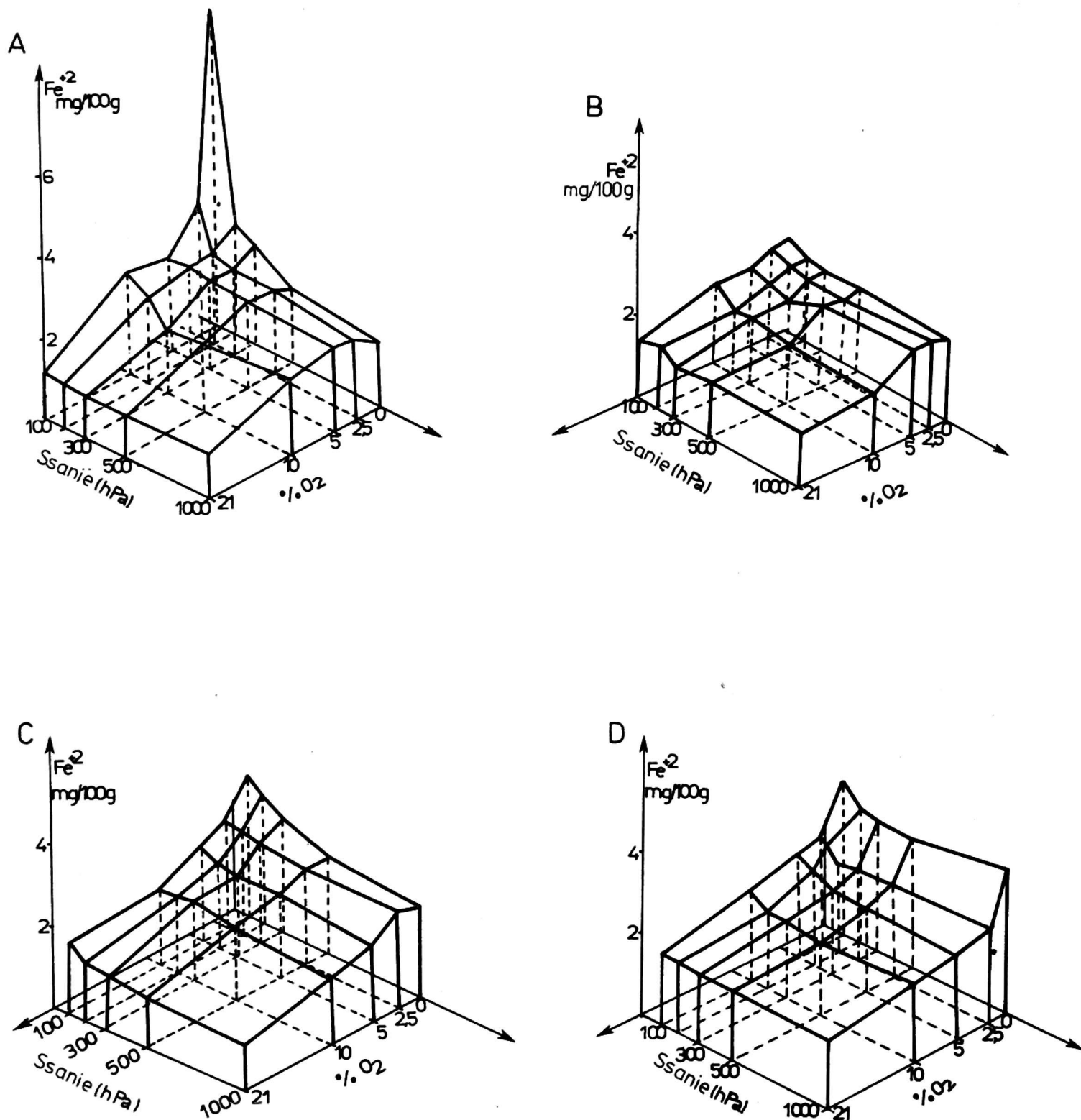
$$\text{brunatna lessowa} \quad \lg C_{Fe^{+2}} = -0,31 - 1,1 \cdot 10^{-4} Eh + 0,161 pH$$

$$\text{brunatna gliniasta} \quad \lg C_{Fe^{+2}} = 0,23 - 0,021 \lg Eh + 0,18 \lg pH$$

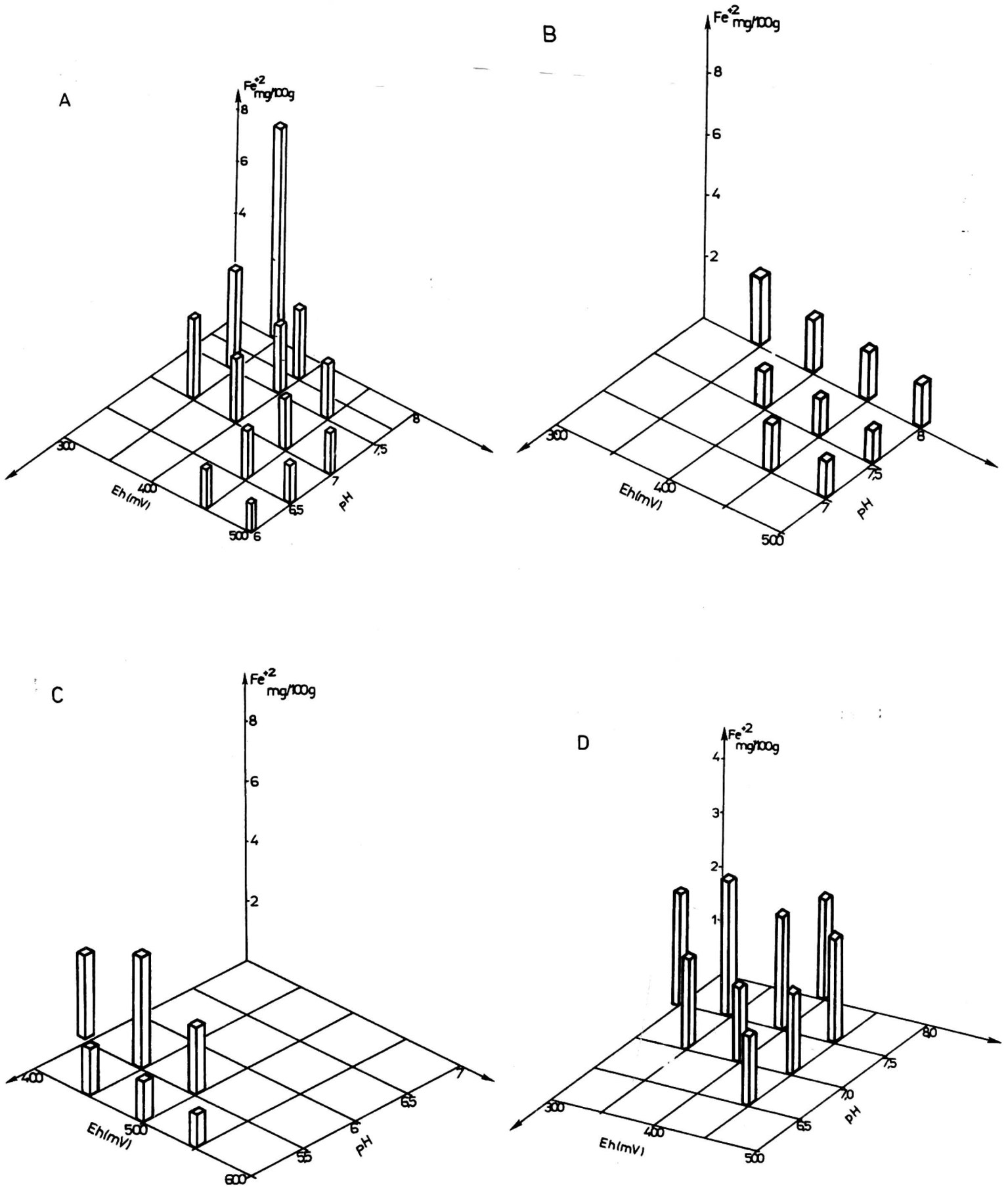
$$\text{czarnoziem} \quad \lg C_{Fe^{+2}} = -0,47 - 4,21 \cdot 10^{-4} Eh + 0,18 pH$$

$$\text{czarna ziemia} \quad \lg C_{Fe^{+2}} = 0,053 - 0,42 \lg Eh + 1,38 \lg pH$$

Lepszy opis danych doświadczalnych uzyskano dla stężenia Fe^{+2} w funkcji czasu, stężenia tlenu i ciśnienia ssącego, z wyjątkiem



Rys. 6. Zawartość Fe^{2+} rozpuszczalnego w 0,1 n H_2SO_4 w 21 dniu inkubacji w funkcji stężenia tlenu i siły ssącej gleby; objaśnienia jak do **rysunku 2**



Rys. 7. Zawartość Fe²⁺ w zależności od Eh i pH; objaśnienia jak do rysunku 2

gleby brunatnej lessowej, gdzie współczynnik determinacji był wyższy dla opisu zależności w funkcji Eh i pH:

brunatna lessowa	$\lg C_{\text{Fe}^{+2}} = 0,32 + 7,34 \cdot 10^{-3}t - 1,16 \cdot 10^{-2} C_{\text{CO}_2}$
brunatna gliniasta	$\lg C_{\text{Fe}^{+2}} = 9,9 \cdot 10^{-2} + 1,0 \cdot 10^{-2} t - 6,9 \cdot 10^{-3} C_{\text{CO}_2}$
czarnoziem	$\lg C_{\text{Fe}^{+2}} = 0,19 + 7,55 \cdot 10^{-3}t + 1,04 \cdot 10^{-4} C_{\text{CO}_2}$
czarna ziemia	$\lg C_{\text{Fe}^{+2}} = 0,20 + 9,9 \cdot 10^{-3}t - 6,0 \cdot 10^{-3} C_{\text{CO}_2}$

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników badań nasuwa się pewna analogia przemian redoks w glebach zalewanych wodą i w glebach inkubowanych przy ograniczonym natlenieniu. Z badań gleb zalanych [34] wynika, że wartość pH gleb kwaśnych wzrasta a alkalicznych maleje, zaś odczyn gleb obojętnych nie ulega zmianie. Kierunek zmian pH gleb kwaśnych i alkalicznych, stwierdzony w glebach inkubowanych przy ograniczonym natlenieniu, był zgodny ze zmianami stwierdzonymi przez Ponnampelum [34-39].

Obecność zredukowanych form Mn i Fe przy badanych wilgotnościach, nawet w stanie pełnego natlenienia, wskazuje na heterogeniczność gleby i możliwość redukcji połączeń manganowych i żelazowych przy wyższych wartościach Eh. W badanych glebach redukcja połączeń manganowych i żelazowych rozpoczęła się niemal równocześnie. Na przebieg procesów redukcji ma więc wpływ heterogeniczność ośrodka glebowego, złożonego z agregatów połączonych siecią mikroporów, oddzielonych od siebie systemem dużych porów. Ta cecha [11] może decydować o występowaniu mikroobszarów zredukowanych nawet wówczas, gdy w makroporach stwierdza się stan dobrego natlenienia.

Podatność badanych gleb na redukcję była niejednakowa. Najbardziej wrażliwa na brak tlenu okazała się gleba brunatna lessowa, najbardziej odporna - czarna ziemia. Uszeregowując gleby wg ich odporności na redukcję uzyskuje się ciąg zgodny z rosnącymi wartościami pojemności kationowymiennej (tab. 1): gleba brunatna lessowa - gleba brunatna gliniasta - czarnoziem - czarna ziemia = rędzina. Stwierdzenie to, świadczące o powiązaniu „pojemności buforującej potencjał redoks” z pojemnością kationowymienną jest bardzo istotne, gdyż może dać jeszcze jedną ważną cechę charakteryzującą jednostki glebowe. Wymaga ono jednak potwierdzenia na bardziej zróżnicowanym i liczbiejszym materiale glebowym.

WNIOSKI

1. Maksymalne obniżenie potencjału redoks Eh uzyskane w warunkach doświadczenia wynosiło: dla gleby lessowej 160 mV, dla gleby brunatnej gliniastej 143 mV, dla czarnoziemiu i rędziny po 132 mV oraz dla czarnej ziemi 96 mV.

2. Obniżeniu Eh towarzyszył wzrost pH w glebie brunatnej lessowej i gliniastej, w czarnoziemiu i czarnej ziemi wynoszący odpowiednio do 2; 0,9; 0,8; 0,6 jednostki pH oraz obniżenie pH w granicach do 1,3 jednostki w rędzinie.

3. Wraz z obniżeniem się stężenia tlenu i ciśnienia wzrastała ilość form wymiennych Mn^{+2} ; wynosiła ona dla gleby brunatnej lessowej do 2,97 mg $Mn^{+2}/100g$, w czarnoziemiu do 1,79 mg $Mn^{+2}/100g$, w glebie brunatnej gliniastej do 0,84 mg $Mn^{+2}/100g$, i rędzinie do 0,50 mg $Mn^{+2}/100g$. Stężenia Fe^{+2} w glebie brunatnej lessowej wzrosło do 8 mg, w brunatnej gliniastej do 2,30 mg, w czarnoziemiu do

3,72 mg, w rędzinie do 1,70 mg i w czarnej ziemi do 3,47 mg na 100g.

4. Ustalone równania regresji krzywoliniowej umożliwiają wyliczenie stężeń Mn^{+2} i Fe^{+2} na podstawie Eh i pH w badanych glebach.

LITERATURA

1. Aleksandrowa L.I., Najdenowa O.A.: Laboratornoprakticzeskije zaniatia po poczwowiedieniu. Kołos, Leningrad, 1967, 118-120 oraz 127-129.
2. Jugsujinda A., Patrick W.H.: Growth and nutrient uptake by rice in a flooded soil under controlled aerobic - anaerobic and pH conditions. Agronom. J., 1977, 69, 705-710.
3. Armstrong W.: The relationship between oxidation - reduction potentials and oxygen - diffusion levels in some waterlogged organic soils. Soil Sci., 1967, 18, (1), 27-33.
4. Bohn H.L.: The EMF of platinum electrodes in dilute solutions and its relation to soil pH. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1969, 33, 639-640.
5. Bohn H.L.: Redox potentials. Soil Sci., 1970, 112 (1), 39-45.
6. Bonner F.T., Ralston C.W.: Oxidation - reduction potential of saturated forest soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1968, 32, 111-112.
7. Breemen N.: The effect of ill - defined ferric oxides on the redox characteristics of flooded soils. Neth. J. Agric. Sci. 1969, 17, 256-260.
8. Brummer G.: Redoxpotentiale und Redoxprozesse von Mangan, Eisen - und Sphelverbindungen in hydromorphen Boden und Seditimenten. Geoderma 1974, 12, 207-222.
9. Brummer G.: Redoxreaktionen als merkmalspragende Prozesse hydro-morpher Böden. Trans. Comm., V and VI Int. Soc. Soil Sci., Germany, 1973, 17-27.
10. Engler R.M., Antie D.A., Patrick W.H.: Effect of dissolved oxygen on redox potential and nitrate removal in flooded swamp and marsh soils. J. Environ. Qual., 1976, 5 (3), 230-235.
11. Flühler H., Stolzy L.H., Ardakani M.S.: A statistical approach to define soil aeration in respect to denitrification. Soil Sci., 1976, 122 (2), 115-123.
12. Gawlik J.: Investigations on the changes of soil air in muck soils in relation to water table variations. Pol. J. Spoil Sci., 1968, 1 (1), 75-81.
13. Ghosh S.N., Kar A.K., Dhua S.P.: Studies on Eh, pH and available phosphorus, iron and manganese in saturated and submerged soils. Fetr. Techn., 1975, 12 (4), 360-363.
14. Gotoh S., Patrick W.H.: Transformation of iron in a waterlogged soil as influenced by redox potential. Soil Sci. Amer. Proc., 1974, 38 (1), 66-71.

15. Gotoh S., Patrick W.H.: Transformation of manganese in a waterlogged soil as affected by redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1972, 36, 738-742.
16. Haavisto V.F.: Effects of a heavy rainfall on redox potential and acidity of a waterlogged peat. *Can. J. Soil Sci.*, 1974, 54 (2), 133-135.
17. Jatton J.F., Gallusser A.: Etude des profils de pH et de potentiel d'oxydo-reduction de sols hydromorphes calciques. Comm. presentee le 4 mars a la Societe Suisse de Pedologie, 1977.
18. Kowalik P., Stępniewski W.: The significance of soil aeration for plants. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 1978, 220, 61-80.
19. Kukurenda H.: Wpływ zmiennych czynników środowiska na przemiany manganu glebowego i jego dostępność dla owsa. *Roczn. Akad. Roln. Poznań (Prac. hab.)* 1976, 66, 1-45.
20. Kukurenda H., Gładych S.: Influence of some properties of soil on behaviour of 6 fractions of manganese. *Roczn. Glebozn.*, 1975, 26 (1), 157-175.
21. Meek B.D., Grass L.B.: Redox potential in irrigated desert soils as an indicator of aeration status. *Soil Sci. Amer. Proc.*, 1975, 39 (5), 870-875.
22. Mohanty S.K., Patnaik S.: Effect of submergence on the physico-chemical and chemical changes in different rice soils. I. Kinetics of pH, Eh, C and N, *Acta Agron.*, 1975, 24 (3/4), 446-451.
23. Nhung M.T., Ponnampetuma F.N.: Rice on a flooded acid sulfate soil. *Soil Sci.*, 1966, 102, 29-41.
24. Nikołajewa U.N.: Wozdusznyj režim drewnopodzolistnych poczw. *Naucznyje Trudy Izd. Kołos, Moskwa*, 1970.
25. Olomu M.O., Racz G.J., Cho C.M.: Effect of flooding on the Eh, concentrations of Fe and Mn in several Manitoba soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1973, 37 (2), 220-224.
26. Patrick W.H.: Oxygen content of soil air by a field method. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 1977, 41 (3), 651-652.
27. Patrick W.H., Delaune R.D., Engler R.M.: Soil oxygen content and root development of cotton in Mississippi river alluvial soils. *Louisiana State Univ. Bull.*, 1973, 673, 3-27.
28. Patrick W.H., Turner F.T., Delaune R.D.: Soil oxygen content and root development of sugar cane. *Louisiana State Univ. Bull.*, 1969, 641, 3-19.
29. Patrick W.H.: Extractable iron and phosphorus in a submerged soil at controlled redox potentials. 8th Inter. Cong. Soil Sci., Bukareszt, Rumunia 1964, IV, 650-609.
30. Patrick W.H., Fentenot W.J.: Growth and mineral composition of rice at various soil moisture tensions and oxygen levels. *Agron. J.*, 1976, 68, 325-329.
31. Patrick W.H., Reddy K.R.: Nitrification - denitrification

- reactions in flooded soils and water bottoms: Dependence on oxygen supply and ammonium diffusion. *J. Environ. Qual.*, 1976, 5 (4), 469-472.
32. Patrick W.H., Turner F.T.: Effect of redox potential on manganese transformation in waterlogged soil. *Nature*, 1968, 220 (5166), 476-478.
 33. Patrick W.H., Williams B.G., Moraghan J.T.: A simple system for controlling redox potential and pH in soil suspensions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1973, 37, 331-332.
 34. Ponnampetuma F.N.: The chemistry of submerged soils. *Advanc. in Agronom.*, 1972, 24, 29-96.
 35. Ponnampetuma F.N., Tianco E.M., Loy T.: Redox equilibria in flooded soils. I. The iron hydroxide systems. *Soil Sci.*, 1967, 103 (6), 374-382.
 36. Ponnampetuma F.N.: Dynamic aspects of flooded soils and the nutrition of the rice plant. *Proc. Symp. Mineral Nutrit. Rice Plant*. 1964, Baltimore, 295-328.
 37. Ponnampetuma F.N., Castro R.U.: Redox systems in submerged soils. *Trans. 8th Intern. Congr. Soil Sci.*, Bukareszt, 1964, 3, 379-386.
 38. Ponnampetuma F.N., Loy T., Tianco E.M.: Redox equilibrium in flooded soils. II. The manganese oxide systems. 1968, *Soil Sci.*, 108 (1), 48-57.
 39. Ponnampetuma F.N., Martinez E., Loy T.: Influence of redox potential and partial pressure of carbon dioxide on pH values and the suspension effect of flooded soils. *Soil Sci.*, 1966, 101, 421-431.
 40. Reddy K.R., Patrick W.H.: Effect of alternate and anaerobic conditions on redox potential, organic matter decomposition and nitrogen loss in a flooded soil. *Soil Biol. Biochem.*, 1975, 7 (2), 87-94.
 41. Reddy K.R., Patrick W.H.: Effect of frequent changes in aerobic and anaerobic conditions on redox potential and nitrogen loss in a flooded soil. *Soil Biol. Biochem.*, 1976, 8, 491-495.
 42. Ruskowska M.: Próba oznaczania przyswajalnego manganu w glebie za pomocą sałaty jako rośliny wskaźnikowej. *Roczn. Glebozn.*, 1960, 9 (2), 87-120.
 43. Ruskowska M., Nurzyński J.: Ocena zasobności w mangan niektórych gleb województwa kieleckiego. *Pam. Puł.*, 1968, 33, 77-89.
 44. Shuman L.M., Anderson O.E.: Relationship of extractable soil manganese to soil properties. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 1978, 42, 666-667.
 45. Sims J.L., Patrick W.H.: The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 1978, 42 (2), 258-262.
 46. Smith K.A., Dowdell R.J.: Field studies of the soil atmosphere. I Relationships between ethylene oxygen, soil moisture content, and temperature. *J. Soil Sci.*, 1974, 25 (2), 217-230.

47. Stępniewski W.: The effect of irrigation and increased mineral fertilization on the aeration status of a cultivated soil. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1977, 197, 203-220.
48. Takai I., Wada H., Kagawa H., Kobo K.: Microbial mechanism of effects of water percolation on Eh, iron, and nitrogen transformation in the submerged paddy soils. Soil Sci. Plant. Nutrit., 1974, 20 (1), 33-45.
49. Tararina L.F.: Dynamika OWT i podwiżnowo żielieza pri zatople-nii i wysusziwanii sieroj lesnoj poczwy. Poczwow., 1973, 9, 30-39.
50. Turner F.T., Patrick W.H.: Chemical changes in waterlogged soils as a result of oxygen depletion. Trans 9th. Inter. Cong. Soil Sci., Adelaide, Australia 1968, 4, 53-65.
51. Van Cleemput, Patrick W.H., Ilhenny R.: Formation of chemical and biological denitrification products of flooded soil at controlled pH and redox potential. Soil Biol. Biochem., 1975, 7, 329-332.
52. Van Cleemput O., Patrick W.H., Mc. Ilhenny R.C.: Nitrite decomposition in flooded soil under different pH and redox potential conditions. Soil Sci. Soc. Amer. J., 1976, 40, 55-60.
53. Van Cleemput O., Patrick W.H.: Nitrate and nitrite reduction in flooded soils at controlled redox potential and pH. Int. Congr. Soil Sci. Trans. 10th, Moskwa 1974, 9, 152-159.
54. Van Cleemput O., Patrick W.H.: Nitrate and nitrite reduction in flooded Gamma-irradiated soil under controlled pH and redox potential conditions. Soil Biol. Biochem., 1974, 6, 85-88.
55. Yamane J.: Reduction of nitrate and sulfate in submerged with special reference to redox potential and water soluble sugar content in soils. Soil Sci. Plant. Nutr. 1969, 15, 139-148.
56. Yamane J.: Eh - pH diagrams of manganese systems in relation to flooded soils. Rep. Inst. Agric. Reas., Tohoku Univ. 1973, 24, 1-15.
57. Yamane J., Sato K.: Effect of hydrated iron oxides (Fe^{+3}) on the Eh of flooded soils. J. Sci. Soil, Manure, Japan 1972, 43 4, 109-114.

3. Стемпневска

ИЗМЕНЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА,
РЕАКЦИИ И РЕДУЦИРОВАННЫХ ФОРМ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА
В ПОЧВАХ С ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫМ УРОВНЕМ КИСЛОРОДА И ВЛАЖНОСТИ

Р е з ю м е

Проведено 3-недельную инкубацию 5 почв (бурая лессовая, бурая глинистая, чернозем, рендзина, черная земля) в диапазоне concentra-

ций кислорода 0-21% и сосущего давления 100-1000 Па в темп. 20°C. Отмечено отчетливое понижение E и рост содержания Mn^{+2} и Fe^{+2} , когда концентрация кислорода составляла ниже 5%, а величина сосущей силы была меньше 300 hPa, Максимальное понижение Eh, полученное в условиях опыта, составляло для бурой лессовой почвы 160 mV, бурой глинистой 143 mV, черной земли 96 mV и для рендзины 132 mV. Понижение Eh сопровождало рост pH исследуемых почв соответственно до 2; 0,9; 0,8; 0,6; единицы pH, для рендзины же понижение pH до 1,3 единицы pH. Установленные уравнения криволинейной многократной регрессии делают возможными подсчеты Mn^{+2} и Fe^{+2} на основе измеряемых величин Eh и pH.

Z. Stępniewska

CHANGES OF REDOX POTENTIAL, pH AND REDUCED FORMS
OF MANGANESE AND IRON IN SOILS AT DIFFERENTIATED OXYGEN STATUS
AND MOISTURE CONTENT

S u m m a r y

Five soils (brown loess soil, brown loamy soil, chernozem, rendzina, black earth) of differentiated moisture contents (from 100 to 1000 hPa) were incubated for 3 weeks at 20°C and at 5 oxygen contents within the range from 0 to 21%. A distinct decrease in Eh and an increase in Fe^{+2} and Mn^{+2} content was observed at soil moisture tension below 300 hPa and oxygen concentration <5%. Maximum decrease in Eh observed was 160 mV for the brown loess soil, 143 mV for the brown loamy soil, 132 mV for chernozem and rendzina soil, and 96 mV for the black earth. A decrease in Eh was accom-

panied by an increase in pH by 2; 0,9; 0,8, and 0,6 units for the loess, loamy, chernozem and black earth, respectively (soils of $\text{pH} < 7$), while in rendzina ($\text{pH} > 7$) a decrease of pH by 1,3 units was observed. Curvilinear multiple regression equations a permitting an assessment of Mn^{+2} and Fe^{+2} on the basis of Eh and pH value are presented.