

WPLYW FORMY NAWOZU POTASOWEGO ORAZ WAPNA, GIPSU I SŁOMY NA AKTYWNOŚĆ GLINU W GLEBIE LEKKIEJ ORAZ WARTOŚĆ pH ROZTWORU GLEBOWEGO

Marek Gębski

Katedra Chemii Rolnej Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

WSTĘP

Ważnym czynnikiem ograniczającym produktywność gleb lekkich jest zbyt wysoka zawartość w nich glinu „ruchomego” [7, 9]. Ze względu na ograniczoną możliwość zastosowania wapnowania do neutralizacji aluminium, podejmowane są badania nad innymi sposobami buforowania, które można by wykorzystać na glebach o niskiej pojemności kompleksu sorpcyjnego [8, 9]. Wzrost aktywności Al obserwuje się zarówno pod wpływem zakwaszania gleby, jak i w wyniku stosowania niebuforowanych soli, np. azotanów i chlorków [5]. Zastosowanie gipsu zmniejszało natomiast toksyczne działanie glinu na rośliny oraz w mniejszym stopniu obniżało pH gleby w porównaniu z solami chlorkowymi [3, 9]. Zjawisko to tłumaczy się tym, że w obecności siarczanów w roztworze glebowym powstają jony kompleksowe $AlSO_4^+$ lub związki cząsteczkowe $Al(OH)SO_4^0$, co częściowo ogranicza kwaśną hydrolizę jonów Al^{3+} [5]. Niekiedy, przy większych zawartościach form $Al(OH)_3$, może mieć miejsce nawet wzrost pH gleby (*self-liming effect*) po zastosowaniu siarczanów [6, 9]. Stabilność kompleksów Al z jonami SO_4^{2-} jest najwyższa przy wartościach pH od 4,2 do 5,0 [1, 6]. Właściwość ta wskazuje więc na szczególną przydatność systemu buforowego opartego na siarczanach w glebach kwaśnych. Sommer [7], przeprowadzając znaczną neutralizację glinu w glebie lekkiej przy użyciu siarczanów i fosforanów, uzyskał najlepsze warunki dla wzrostu roślin przy pH 4,6-5. W grupie nawozów potasowych znajdują się sole chlorkowe oraz siarczanowe. Dobór odpowiednich nawozów mógłby mieć więc duże znaczenie w podniesieniu produktywności kwaśnych gleb lekkich.

Jony Al^{3+} wyróżniają się jednym z najwyższych powinowactw do tworzenia związków kompleksowych, w tym chelatowych, z substancją organiczną [2, 9]. Wskazuje to na ważną rolę substancji organicznej w unieaktywnianiu jonów Al^{3+} w glebie, a zarazem w przeciwdziałaniu zmianom jej pH.

Celem niniejszej pracy było porównanie działania dwóch form nawozów potasowych (KCl i K_2SO_4) oraz niektórych zabiegów nawozowych (zastosowanie wapna, gipsu i słomy) na aktywność Al w glebie lekkiej oraz wartość pH jej roztworu glebowego.

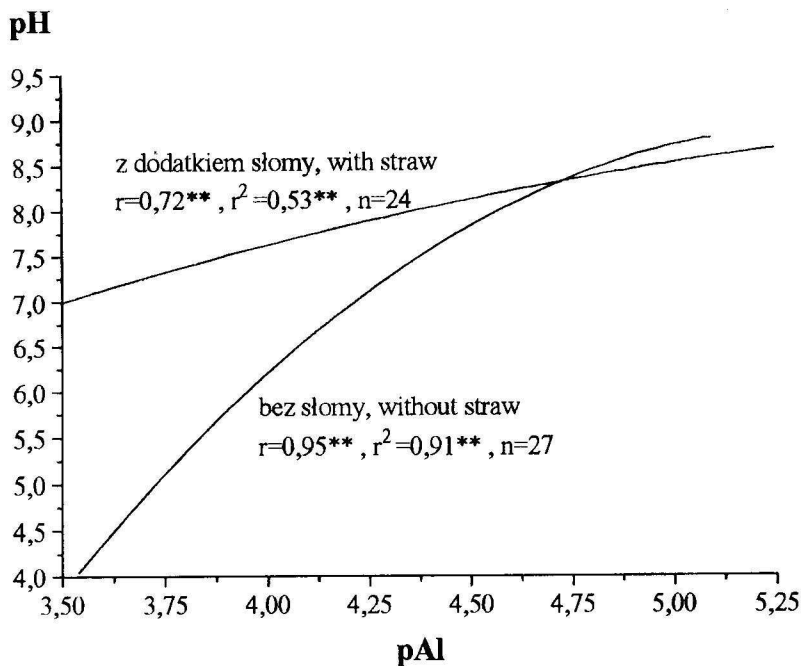
METODY

Badania prowadzono metodą przemywania kolumn glebowych w warunkach laboratoryjnych. Roztwór glebowy otrzymywano w formie przesączy w wyniku przemieszczania grawitacyjnego wody opadowej (symulacja opadu), przy zachowaniu proporcji masy gleby w kolumnie do ilości opadu 1:0,3. W doświadczeniu przeprowadzono 3-krotną symulację 200 mm opadu (łącznie 600 mm) w ciągu 6 miesięcy. Wymagane ilości wody obliczono na podstawie powierzchni kolumny. Do formowania kropeł deszczu zainstalowano specjalne dozowniki igłowe, a w celu optymalnego rozprowadzenia kropeł na powierzchni kolumn, rozścielono włókno szklane. Kolumny formowano w cylindrach PCV o średnicy 6 cm i wysokości 40 cm z piasku gliniastego mocnego o pH_{KCl} 5,4 oraz zawartości C_{org} 0,81%. Glebę pobrano z poziomu Ap (0-25 cm) gleby płowej pola doświadczalnego Katedry Chemii Rolnej w Skierniewicach. Dla optymalizacji filtrowania, dna kolumn zostały wyścielone warstwą żwiru o wysokości 5 cm.

Nawozy potasowe (KCl lub K_2SO_4) wprowadzono w ilości 200 mg kg^{-1} s.m. gleby na głębokość 2 cm. Założono również kombinację kontrolną, w której nie stosowano soli. Wapno w formie CaO lub gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) stosowano w dwóch dawkach, obliczonych wg ilości Ca niezbędnych do zwapnowania gleby z pH 5,4 do pH 6,2 lub z pH 5,4 do 7,0. Ilości wapnia ustalono na podstawie krzywej Jensena. CaO i $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ wymieszano z całą masą gleby w kolumnie. We wszystkich wariantach z wapnem i gipsem stosowano również nawożenie siarczanem potasu. W dodatkowej serii kombinacji z wymienionymi wyżej formami potasu oraz wapnia wprowadzono dobrze rozdrobnioną słomę jęczmienną, w ilości 6 g kg^{-1} s.m. gleby. Dla lepszej mineralizacji słomy dodawano mocznik, w ilości odpowiadającej stosunkowi C:N – 30:1. Wszystkie kombinacje założono w 4 powtórzeniach. Przed rozpoczęciem przemywania kolumny inkubowano przez 2 tyg. przy 80% maksymalnej kapilarnej pojemności wodnej, w celu stabilizacji równowagi jonowej w glebie. Pomiar pH otrzymanych przesączy prowadzono metodą potencjometryczną, natomiast zawartości Al metodą ASA przy użyciu techniki bezplamieniowej.

WYNIKI

Stwierdzono ścisłą zależność między wartością pH roztworu glebowego a stężeniem w nim aluminium (rys. 1). Bezpośrednio związek ten został przedstawiony przy pomocy pH i pAl ($-\log[Al^{3+}]$). Wraz ze wzrostem wartości pAl (spadek stężenia jonów Al^{3+}), pH roztworu glebowego istotnie zwiększało się. Przebieg regresji zmieniał się pod wpływem dodatku słomy do gleby. Przy tych samych wartościach pAl w przedziale od 3,5 do 4,75, wartość pH roztworu glebowego wyraźnie zwiększała się po zastosowaniu słomy (rys. 1). Przedstawione zjawisko można wytłumaczyć procesem kompleksowania jonów Al^{3+} w roztworze glebowym przez powstające przy mineralizacji słomy rozpuszczalne związki organiczne. Reakcja ta przeciwdziałała kwaśnej hydrolizie jonów monomerycznych i polimerycznych aluminium w roztworze glebowym, co można było obserwować wyraźnym wzrostem jego pH. Jak podają Schnitzer i Khan [4], stopień rozpuszczalności powstających kompleksów metaloorganicznych zależy od masy cząsteczkowej anionów organicznych, pH oraz stosunku molowego pomiędzy organicznymi ligandami a jonami aluminium. I tak, przy wyższych stężeniach Al w roztworze glebowym, gdy stosunek molowy anionów do kationów jest mniejszy od 1:1, tworzą się nie-

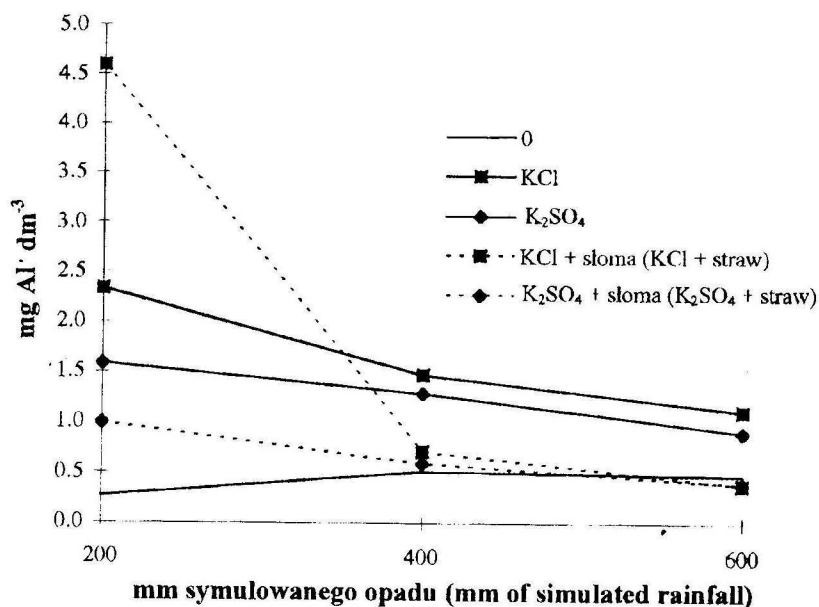


Rys. 1. Zależność między pH roztworu glebowego a stężeniem w nim aluminium
Fig. 1. Relationship between pH-value of soil solution and concentration of aluminium

rozpuszczalne związki kompleksowe. Tym można wytłumaczyć zaobserwowany w niniejszej pracy wyraźny wzrost pH roztworu glebowego pod wpływem słomy w przedziale wyższych stężeń aluminium.

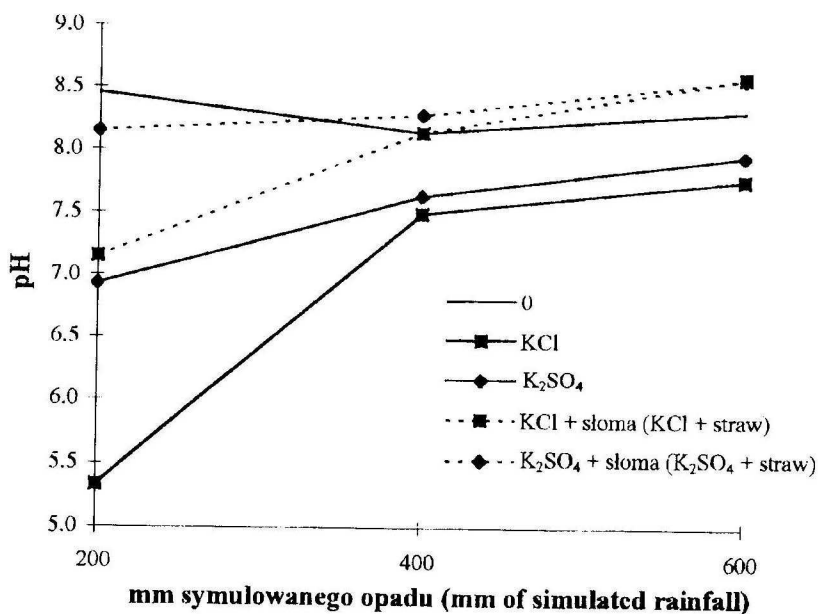
Obie formy nawozów potasowych (KCl i K_2SO_4) zwiększały aktywność Al oraz zakwaszały roztwór glebowy. Zjawisko to można było obserwować dzięki prowadzeniu obiektu kontrolnego (rys. 2 i 3). Jednakże spadek pH był wyraźnie większy przy stosowaniu chlorku potasu niż siarczanu potasu (rys. 3), co było związane z mniejszą aktywnością Al w glebie w kombinacjach siarczanowych niż chlorkowych. Opisywane zjawisko było najbardziej widoczne podczas symulacji pierwszych 200 mm opadu i słabło wraz ze wzrostem ilości przemieszczanej wody przez kolumny do 600 mm. Tłumaczy to się wyższym stężeniem zastosowanych do gleby soli na początku prowadzenia przemycania kolumn.

W wyniku zastosowania słomy do gleby w obiektach z formą nawozu potasowego otrzymano wyraźny wzrost wartości pH roztworu glebowego w obu kombinacjach z potasem (rys. 3). Natomiast w przypadku aluminium, słoma redukowała zawartość tego pierwiastka w roztworze glebowym w obiekcie z K_2SO_4 i podwyższyła w kombinacji z KCl (rys. 2). Ta interakcja słomy z formą nawozu potasowego widoczna była tylko na początku przemycania kolumn glebowych, przy wyższej zawartości chlorków. Wskazuje to na możliwość stymulowania przez chlorki powstawania dobrze rozpuszczalnych związków kompleksowych Al z substancją organiczną. Stwierdzono, że przy tworzeniu związków kompleksowych z aluminium lub z innymi metalami mogą uczestniczyć także rozpuszczalne substancje organiczne, przez co mobilność powstałych związków może być duża, zwłaszcza w przedziale pH 5 do 6 [2, 4].



Rys. 2. Stężenie Al w roztworze glebowym w zależności od ilości symulowanego opadu, formy nawozu potasowego oraz dodatku słomy

Fig. 2. Concentration of Al in the soil solution, depending on quantities of simulated rainfall, form of potassium fertilizer and addition of straw



Rys. 3. Wartość pH roztworu glebowego w zależności od ilości symulowanego opadu, formy nawozu potasowego oraz dodatku słomy

Fig. 3. pH-value of soil solution, depending on quantities of simulated rainfall form of potassium fertilizer and addition of straw

Zwapnowanie gleby przy użyciu wyższej dawki CaO (do pH 7,0), w największym stopniu ograniczało zawartość Al w roztworze glebowym i neutralizowało roztwór glebowy (tab. 1). Natomiast niższa dawka CaO (do pH 6,2) charakteryzowała się mniejszą efektywnością w odkwaszaniu roztworu glebowego niż dodatek słomy. Oba zabiegi wykazywały podobną skuteczność w neutralizacji glinu „ruchomego” (tab. 1). Ponadto działanie słomy w tym zakresie zmniejszało się istotnie wraz ze wzrostem pH gleby. Przedstawione wyżej zależności występowały przez cały okres deszczowania kolumn glebowych.

Tabela 1. Stężenie aluminium oraz wartość pH roztworu glebowego, w zależności od formy i dawki wapnia, dodatku słomy oraz ilości symulowanego opadu

Table 1. Concentration of aluminium and pH-value of soil solution, depending on form and dose of calcium, addition of straw and quantities of simulated rainfall

mm opadu mm of rainfall	Formy oraz ilości Ca dodawane wg wartości gleby Forms and quantities of Ca added according to the soil pH-value										NIR _{0,05} 1.SD _{0,05}
	0		CaO				CaSO ₄ ·2H ₂ O				
	5.4		6.2		7.0		6.2		7.0		
	*	+	*	+	*	+	*	+	*	+	
Al [mg dm ⁻³]											
200	1.58	0.99	0.85	0.11	0.22	0.13	3.39	2.39	7.71	2.76	0.62
400	1.28	0.59	0.65	0.38	0.34	0.31	1.56	0.76	3.49	1.68	0.10
600	0.90	0.39	0.48	0.29	0.27	0.23	0.75	0.42	1.55	0.52	0.05
Wartość pH roztworu glebowego – pH-value of soil solution											
200	6.93	8.15	7.52	8.45	8.39	8.25	4.88	7.23	4.69	6.45	0.70
400	7.63	8.28	8.21	8.59	8.66	8.72	7.43	8.09	5.82	7.35	0.25
600	7.95	8.57	8.43	8.77	8.80	8.90	8.10	8.52	7.44	8.37	0.08

* bez słomy, without straw; + z dodatkiem słomy, with straw

Zastosowanie gipsu istotnie zwiększało aktywność Al w glebie i obniżało pH roztworu glebowego (tab. 1). Zjawisko to było najbardziej widoczne w kombinacji z najwyższą dawką CaSO₄ · 2H₂O, obliczoną wg ilości Ca do pH 7,0. Spadek pH oraz wzrost aktywności Al w glebie, pod wpływem gipsu, wyraźnie buforował dodatek słomy. Słoma najefektywniej neutralizowała kwasowość roztworu glebowego w kombinacji z wyższą dawką gipsu, przy najwyższej aktywności aluminium w glebie. Przyczyną wysokiej aktywności jonów Al³⁺ w kombinacjach z gipsem mogło być silne działanie desorbujące jonów Ca²⁺ w glebie, których wysokie stężenie oznaczono również w przesączu (dane nie publikowane). Wskazuje to na możliwość załamania się siarczanowego systemu buforowego w glebie (SO₄²⁻/AlSO₄⁺) przy zbyt wysokim stężeniu soli w roztworze.

WNIOSKI

1. Przy stosowaniu niezbuforowanych soli, takich jak: KCl, K₂SO₄, CaSO₄ · 2H₂O, ma miejsce wzrost aktywności aluminium w glebie lekkiej oraz przejściowy spadek wartości pH roztworu glebowego.
2. Chlorek potasu silniej uruchamia aluminium i przez to bardziej obniża pH roztworu glebowego niż siarczan potasu K₂SO₄, który może być więc alternatywną w stosunku do KCl formą potasu do stosowania na kwaśnych glebach lekkich.

3. Dodatek substancji organicznej w postaci słomy skutecznie buforuje spadek pH roztworu glebowego poprzez kompleksowanie jonów glinu. Działanie słomy w tym zakresie jest najefektywniejsze przy niższych wartościach pH gleby.
4. Słoma skuteczniej ogranicza aktywność Al w glebie, a tym samym lepiej przeciwdziała ujemnym skutkom jego oddziaływania na środowisko glebowe przy nawożeniu formą K_2SO_4 aniżeli KCl.

LITERATURA

1. Gliński J., Stępniewska Z., 1993. *Ogólna charakterystyka gleb kwaśnych*. Sympozjum Naukowe „Przyrodnicze i antropogeniczne przyczyny oraz skutki zakwaszenia gleb”, Lublin 1993, 51-61.
2. Kuiters A.T., Mulder W., 1990. Metal complexation by water-soluble organic substances in forest soils. [in:] *J. Metals speciation, separation and recovery*, volume II (edited by Patterson J.W., Passino R.), Lewis Publishers, 283-297.
3. McLay C.D.A., Ritchie G.S.P., 1993. Effect of gypsum and lime on wheat growth in pots containing an acidic subsoil. [in:] *Plant nutrition from genetic engineering to field practice*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 747-750.
4. Schnitzer M., Khan S.U., 1978. *Soil organic matter*, Elsevier, Amsterdam.
5. Singh S.S., 1982. Effect of chloride and sulfate anions on the chemical characteristics of some acid soils. *Can J. Soil Sci.*, 62: 4, 549-557.
6. Singh S.S., 1984. Increase in neutral salt extractable cation exchange capacity of some soils as affected by $CaSO_4$ applications. *Can J. Soil Sci.*, 2, 153-161.
7. Sommer K., 1979. Influence of sulphate on nutrient dynamics in humid tropical soils. *The bong range farmer*, 2.
8. Sommer K., 1979. Interactions between sulphate and pH values in humid tropical soils. *The bong range farmer*, 3.
9. Sumner M.E., 1990. *Gypsum as an ameliorant for the subsoil acidity syndrome*. Final report – Project 83-01-024R submitted to Florida Institute of phosphate research, March 10, 1990.

INFLUENCE OF POTASSIUM FERTILIZER FORM, LIME, GYPSUM AND STRAW ON ACTIVITY OF Al IN LIGHT SOIL AND pH-VALUE OF SOIL SOLUTION

Marek Gębski

Department of Agricultural Chemistry, Warsaw Agricultural University

Summary

Investigations were carried out by the means of leaching in laboratory columns. The significant correlation between pH-value of soil solution and activity of Al was found. Potassium fertilizers (KCl, K_2SO_4) and gypsum increased the activity of Al and acidified the soil solution. However, the intensity of decreasing of pH-value was markedly greater by the supplying of potassium chloride than of potassium sulphate. The addition of straw markedly buffered changes of pH, caused by the application of salts. The activities of straw were most effectively in the acid soil and more efficient than liming. Straw reduced the content of Al in the soil solution too, but only in the interaction with sulphates (K_2SO_4 , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$). In case of chloride-treatments, the addition of straw influenced on the increment of Al-activity. Results of investigations suggest that by using buffering system as organic matter and sulphates it is possible to prevent negatives effects of Al-influences on soil medium.

dr Marek Gębski
Katedra Chemii Rolnej SGGW
ul. Rakowiecka 26/30
02-528 Warszawa