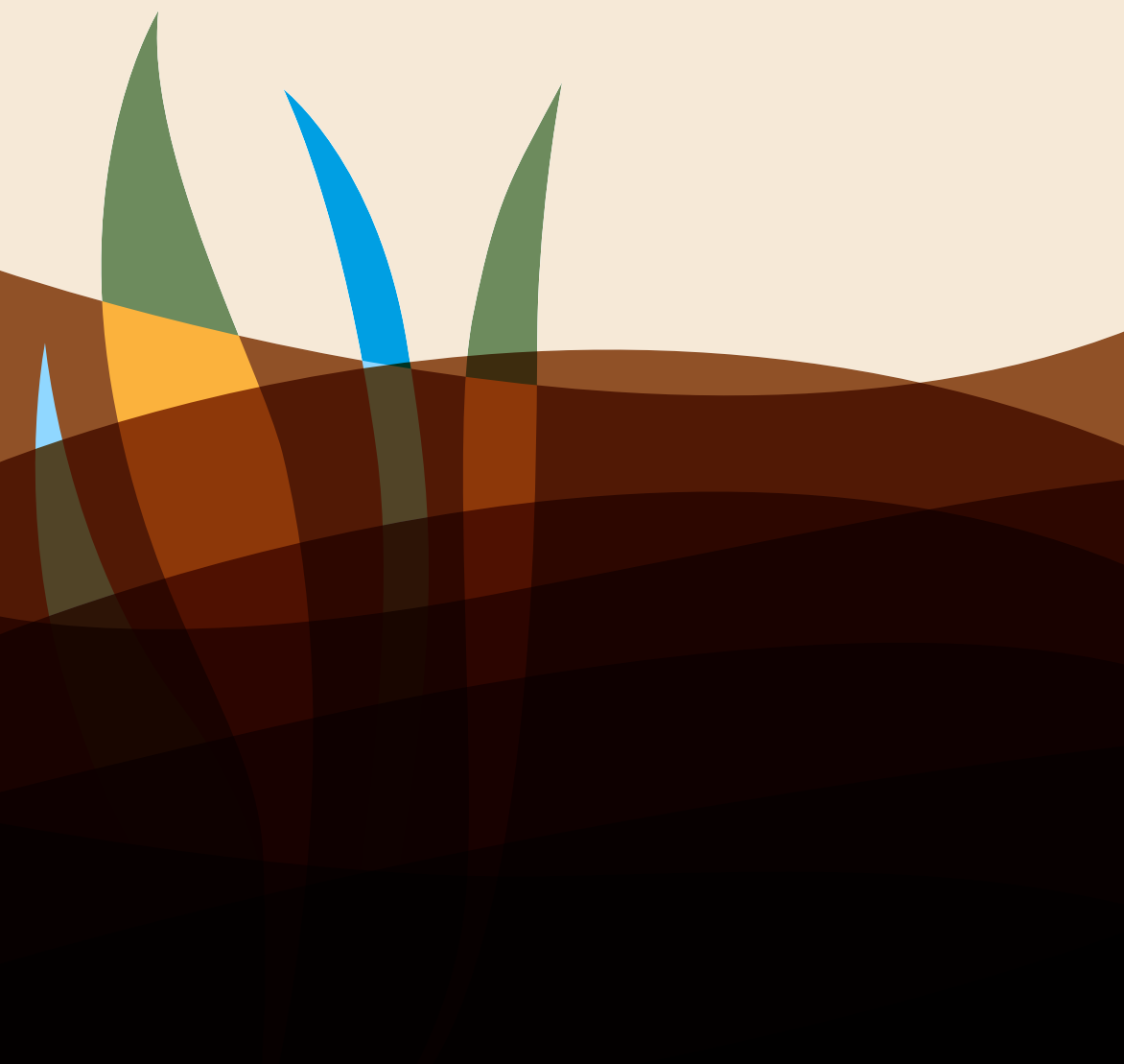


ACTA CARPATHICA 6



Acta Carpathica
6

Jan Gąsior, Janina Kaniuczek, Edmund Hajduk, Stanisław Właśniewski,
Małgorzata Nazarkiewicz, Maciej Bilek

Metody badań fizycznych właściwości gleb

Rzeszów 2013

Publikacja dofinansowana ze środków UE w ramach projektu
„Integracja środowisk naukowych obszaru pogranicza Polsko-Ukraińskiego”.
Jej treść nie odzwierciedla poglądów UE,
a odpowiedzialność za zawartość ponosi Uniwersytet w Rzeszowie.

Redaktor: Jan Gąsior
Swietłana J. Wołoszańska
Bernadeta Alvarez
Weronika Janowska-Kurdziel

Opracowanie redakcyjne i korekta: Zespół Projektowy

Projekt okładki: Piotr Wisłocki

Wydawca: Katedra Gleboznawstwa, Chemii Środowiska i Hydrologii
Wydział Biologiczno-Rolniczy Uniwersytetu Rzeszowskiego
ul. M. Ćwiklińskiej 2
35-601 Rzeszów
Polska

wspólnie z Wydawnictwem Uniwersytetu Pedagogicznego w Drohobyczu
Wydział Biologiczny
ul. I. Franka 24
82-100 Drohobycz
Ukraina

ISBN 978-83-7667-162-8

ISBN 978-966-384-302-5

Skład, łamanie, druk i oprawa: Mitel, ul. Baczyńskiego 9
35-210 Rzeszów

Nakład 40 egz.

SPIS TREŚCI

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I. Oznaczanie składu granulometrycznego gleby | 7 |
| 1. Metoda organoleptyczna | 11 |
| 2. Oznaczenie zawartości części szkieletowych metodą sitową | 13 |
| 3. Oznaczenie zawartości frakcji ziemistych metodą areometryczną Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego | 13 |
| II. Oznaczanie zawartości materii organicznej w glebie | 20 |
| 1. Metoda bezpośrednia | 21 |
| 2. Oznaczenie zawartości węgla organicznego w glebach metodą Tiurina | 23 |
| 3. Oznaczenie zawartości węgla organicznego w glebie metodą International Organization for Standardization (ISO Standard nr 114235) | 25 |
| III. Oznaczanie węglanu wapnia i właściwości buforowych gleby | 27 |
| 1. Oznaczenie zawartości węglanów w glebie metodą objętościową Scheiblera | 30 |
| 2. Oznaczenia zdolności buforowych gleb zmodyfikowaną metodą Arheniusa | 34 |
| IV. Oznaczanie właściwości powietrznych i potencjału oksydo-redukcyjnego gleby | 36 |
| 1. Pomiar współczynnika dyfuzji gazów w glebie | 38 |
| 2. Oznaczenie współczynnika wydatku tlenu (ODR) | 39 |
| 3. Oznaczenie potencjału oksydo-redukcyjnego gleby | 40 |
| V. Oznaczanie właściwości wodnych gleby | 43 |
| 1. Ocena stanu uwilgotnienia gleby w terenie | 43 |
| 2. Oznaczanie wilgotności aktualnej gleby | 43 |
| 3. Oznaczenia zawartości wody higroskopowej | 44 |
| 4. Oznaczanie maksymalnej higroskopowości gleby | 44 |
| 5. Metody pośrednie oznaczania wilgotności gleby | 45 |
| 6. Oznaczenie maksymalnej pojemności wodnej gleby | 46 |
| 7. Oznaczenie kapilarnej pojemności wodnej gleby | 47 |
| 8. Wyznaczanie krzywej pF – potencjału wody glebowej | 48 |
| 9. Interpretacja przebiegu krzywej wiązania wody w glebie | 50 |
| Literatura uzupełniająca | 54 |

I. OZNACZANIE SKŁADU GRANULOMETRYCZNEGO GLEBY

Wstęp i definicje

Pobieżna obserwacja i ocena organoleptyczna wskazuje, iż tworzywo glebowe składa się z części mineralnej i organicznej. Część mineralną stanowią ziarna glebowe o różnych rozmiarach, które połączone w grupy o podobnej roli i znaczeniu z rolniczego punktu widzenia, nazywane są frakcjami (podfrakcjami*) glebowymi. Stosowany obecnie system klasyfikacji uziarnienia gleb (tab. 1), stanowi modyfikację Polskiej Normy PN-R-04033 z 1998 roku, pt. „Gleby i twory mineralne – podział na frakcje i grupy granulometryczne” i jest zgodny ze standardami USDA (*United States Department of Agriculture*) i podziałem stosowanym w międzynarodowej klasyfikacji gleb FAO-WRB (*Food and Agriculture Organization of the United Nations – World Reference Base for Soil Resources*) z tą różnicą, że dla frakcji piasku klasyfikacja WRB przyjmuje jako dolną granicę 0,063 mm.

Tabela 1. Podział utworów mineralnych na frakcje granulometryczne (PTG 2008)

| Frakcja granulometryczna | Średnica ziaren (d) w mm |
|--------------------------|--------------------------|
| A. CZĘŚCI SZKIELETOWE | $d > 2$ |
| I. bloki | $d > 600$ |
| II. głazy | $200 \leq d \leq 600$ |
| III. kamienie | $75 \leq d \leq 200$ |
| IV. żwir | $2 < d \leq 75$ |
| żwir gruby | $20 < d \leq 75$ |
| żwir średni | $5 < d \leq 20$ |
| żwir drobny | $2 < d \leq 5$ |
| B. CZĘŚCI ZIEMISTE | $d \leq 2$ |
| V. Piasek | $0,05 < d \leq 2,0$ |
| piasek bardzo gruby | $1,0 < d \leq 2,0$ |
| piasek gruby | $0,5 < d \leq 1,0$ |
| piasek średni | $0,25 < d \leq 0,5$ |
| piasek drobny | $0,10 < d \leq 0,25$ |
| piasek bardzo drobny | $0,05 < d \leq 0,10$ |
| VI. Pył | $0,002 < d \leq 0,05$ |
| pył gruby | $0,02 < d \leq 0,05$ |
| pył drobny | $0,002 < d \leq 0,02$ |
| VII. Ił | $d \leq 0,002$ |

* Dla celów naukowych w obrębie frakcji iłowej można wydzielić podfrakcje: ił gruby o średnicy ziaren 0,0002–0,002 mm i ił drobny o średnicy ziaren poniżej 0,0002 mm.

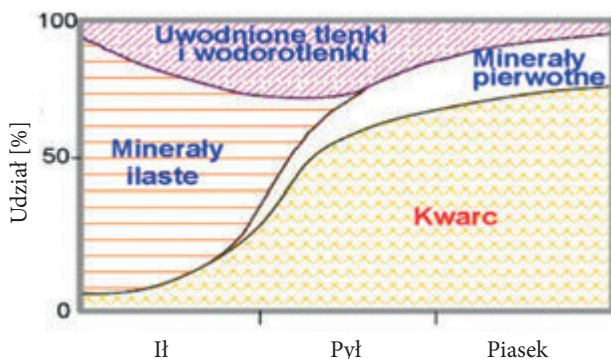
Części szkieletowe ($\phi > 2$ mm) składają się głównie z odłamków skał macierzystych oraz okruchów minerałów, dlatego ich skład mineralogiczny i chemiczny jest zbliżony do skał, z których powstały. W większych ilościach utrudniają lub uniemożliwiają uprawę.

Części ziemiste ($\phi \leq 2 \text{ mm}$) dzielą się na trzy zasadnicze frakcje: piasku, pyłu i łu. Każda z tych frakcji w zależności od potrzeb może być dzielona na podfrakcje drobniejsze.

Frakcja piasku (ϕ od 2–0,05 mm) składa się z obtoczonych ziaren pierwotnych minerałów skałotwórczych. W piasku bardzo grubym i grubym przeważają ziarna kwarcu, w mniejszych ilościach trudno wietrzejące pierwotne glinokrzemiany, np. skalenie, miki. Piasek średni i drobny to prawie wyłącznie ziarna kwarcu. Piasek bardzo drobny składa się z ziaren kwarcu i bezpostaciowej krzemionki. Cząstki piasku nie wykazują plastyczności i lepkości. Ich pojemność wodna jest mała, a duże przestrzenie międzycząstkowe powodują szybkie przesiąkanie wody.

Frakcja pyłu (ϕ od 0,05–0,002 mm) stanowią głównie nieregularne, ostrokrawędziste ziarna kwarcu i bezpostaciowej krzemionki, a w podfrakcji pyłu drobnego (ϕ od 0,02–0,002 mm) pojawiają się dodatkowo wtórne minerały ilaste, przede wszystkim montmorillonit, illit i kaolinit. Frakcje pyłowe wpływają korzystnie na poprawę struktury, zwiększają pojemność wodną i kapilarność gleby. Podfrakcja pyłu grubego wykazuje zdolność sorpcji fizycznej i mechanicznej, a podfrakcja pyłu drobnego zdolność sorpcji wymiennej.

Frakcja łu ($\phi \leq 0,002 \text{ mm}$) składa się z minerałów ilastych, koloidów próchnicy, wodorotlenków glinu i żelaza i bezpostaciowej krzemionki. Cząstki te w stanie wilgotnym pęcznieją i wykazują dużą przyczepność i lepkość. Po wyschnięciu kurczą się. Frakcja łuwa wykazuje wysoką zdolność sorpcji wymiennej i dużą pojemność wodną. Bierze udział w tworzeniu się agregatów glebowych i nadaje im wodotrwałość, decyduje w dużym stopniu o składzie i właściwościach chemicznych gleby. Zbyt duży udział frakcji łuowej może powodować słabą przepuszczalność, nadmierną zwięzłość i lepkość.



Rys. 1. Skład mineralogiczny frakcji granulometrycznych

Właściwości cząstek stanowiących poszczególne frakcje granulometryczne decydują o wielu charakterystykach gleby. Ich średnica i zagęszczenie wpływa na rozkład porów w glebie, a tym samym decyduje o funkcjonalnych właściwościach gleby, możliwościach wymiany gazowej oraz retencjonowania wody opadowej. Skład mineralogiczny cząstek (odmienny dla różnych frakcji) determinuje:

- właściwości cieplne, czyli szybkość nagrzewania się i wychładzania gleby w okresie wiosenno-jesiennym (co ma związek z wilgotnością gleby oraz ciepłem właściwym substancji, które znajdują się w glebie),

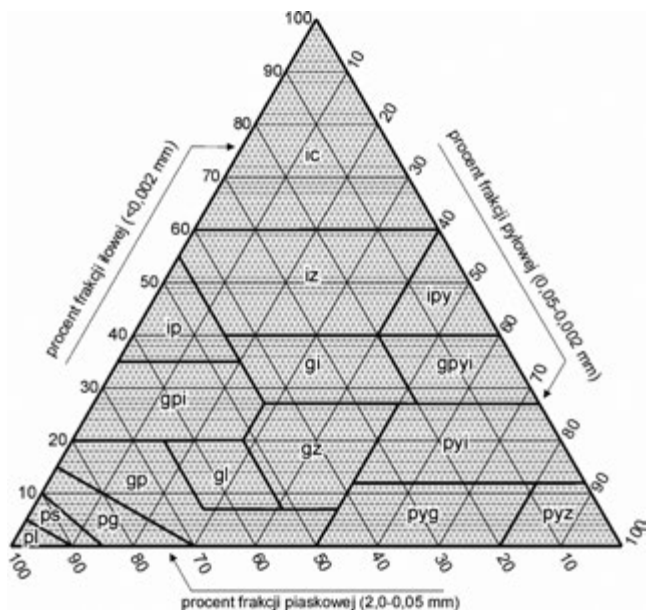
- właściwości sorpcyjne – zdolność do sorpcji mechanicznej i fizycznej w przypadku frakcji grubszych oraz sorpcji wymiennej w przypadku frakcji iłu,
- zasobność gleby w składniki mineralne.

Zazwyczaj gleba stanowi mieszaninę co najmniej kilku frakcji, w jednych przeważają frakcje piasku, w innych pyłu lub iłu. Dlatego na podstawie procentowej zawartości w glebie frakcji piasku, pyłu i iłu wydziela się grupy i podgrupy granulometryczne (tab. 2). Klasyfikacja Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego (PTG 2008) w porównaniu z WRB i USDA jest bardziej szczegółowa i wyróżnia 16 grup granulometrycznych.

Tabela 2. Podział gleb i utworów mineralnych na grupy i podgrupy granulometryczne

| Grupa granulometryczna | Podgrupa granulometryczna | Procentowa zawartość (c) frakcji | | |
|------------------------|---------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| | | 2,0–0,05 mm | 0,05–0,002 mm | < 0,002 mm |
| Piaski | piasek luźny | $c \geq 90$ | $(\% \text{ pyłu} + 2 \cdot \% \text{ iłu}) \leq 10$ | |
| | piasek słabogliniasty | $85 \leq c < 95$ | $(\% \text{ pyłu} + 2 \cdot \% \text{ iłu}) > 10$ i $(\% \text{ pyłu} + 1,5 \cdot \% \text{ iłu}) \leq 15$ | |
| | piasek gliniasty | $70 \leq c < 90$ | $(\% \text{ pyłu} + 1,5 \cdot \% \text{ iłu}) > 15$ i $(\% \text{ pyłu} + 2 \cdot \% \text{ iłu}) \leq 30$ | |
| Gliny | glina piaszczysta | $65 \leq c < 85$ | $c < 35$ | < 20 $(\% \text{ pyłu} + 2 \cdot \% \text{ iłu}) > 30$ |
| | | $43 \leq c < 65$ | $28 \leq c \leq 50$ | $c \leq 7$ |
| | glina lekka | $52 \leq c < 65$ | $15 < c \leq 41$ | $7 < c \leq 20$ |
| | glina piaszczysto-ilasta | $45 \leq c < 80$ | $c \leq 28$ | $20 < c \leq 35$ |
| | glina zwykła | $23 \leq c < 52$ | $28 < c \leq 50$ | $7 < c \leq 27$ |
| | glina ilasta | $20 \leq c < 45$ | $15 < c < 53$ | $27 < c \leq 40$ |
| | glina pylasto-ilasta | $c < 20$ | $40 < c \leq 73$ | $27 < c \leq 40$ |
| Pyły | pył gliniasty | $8 \leq c < 50$ | $50 < c \leq 80$ | $c \leq 12$ |
| | pył zwykły | $c < 20$ | $c > 80$ | $c \leq 12$ |
| | pył ilasty | $c < 38$ | $50 < c < 88$ | $12 < c \leq 27$ |
| Iły | ił piaszczysty | $45 \leq c < 65$ | $c \leq 20$ | $35 < c \leq 55$ |
| | ił pylasty | $c < 20$ | $40 < c < 60$ | $40 < c < 60$ |
| | ił zwykły | $c < 45$ | $c \leq 40$ | $40 < c \leq 60$ |
| | ił ciężki | $c < 40$ | $c < 40$ | $c > 60$ |

Utwór glebowy można zakwalifikować do właściwej grupy i podgrupy granulometrycznej za pomocą diagramu (rys. 2). Diagram ma postać trójkąta równobocznego, którego podziałki boków odpowiadają procentowej zawartości odpowiednio: piasku, pyłu i iłu. Miejsce przecięcia trzech linii poprowadzonych równolegle do odpowiednich boków trójkąta, z punktów odpowiadających procentowej zawartości oznaczonych trzech frakcji, wskazuje właściwą grupę i podgrupę granulometryczną. Diagram służy również do analizowania podobieństwa (lub odmienności) dużej liczby próbek glebowych na podstawie danych uogólnionych do trzech głównych frakcji.



| | | | |
|-----|--------------------------|------|----------------------|
| pl | piasek luźny | gpyi | glina pylasto-ilasta |
| ps | piasek słabogliniasty | puz | pył zwykły |
| pg | piasek gliniasty | pyg | pył gliniasty |
| gp | glina piaszczysta | pyi | pył ilasty |
| gl | glina lekka | ip | ił piaszczysty |
| gpi | glina piaszczysto-ilasta | ipy | ił pylasty |
| gz | glina zwykła | iz | ił zwykły |
| gi | glina ilasta | ic | ił ciężki |

Rys. 2. Diagram podziału utworów mineralnych na grupy i podgrupy granulometryczne

Klasyfikacja PTG wprowadza również pogłębioną klasyfikację utworów piaszkowych i glin, poprzez wskazanie dominującej frakcji piasku. Ponadto uwzględniając zawartość frakcji szkieletowych wyróżnia gleby i utwory mineralne:

- bezszykieletowe i bardzo słabo szkieletowe* – zawierające do 5% części szkieletowych;
- słabo szkieletowe* – zawierające powyżej 5 do 15% części szkieletowych;
- średnio szkieletowe* – zawierające powyżej 15 do 35% części szkieletowych;
- silnie szkieletowe* – zawierające powyżej 35 do 60% części szkieletowych;
- bardzo silnie szkieletowe* – zawierające powyżej 60 do 90% części szkieletowych;
- szkieletowe właściwe* – zawierające powyżej 90% części szkieletowych.

W charakterystyce szczegółowej utworów szkieletowych należy kierować się następującymi zasadami:

- Zawartość części szkieletowych ustala się w terenie w procentach objętości gleby. Dla celów specjalnych (na przykład naukowych) dopuszcza się użycie procentów wagowych, szczególnie w przypadku utworów bardzo słabo i słabo szkieletowych.
- W nazwie utworów zawierających do 5% części szkieletowych nie podaje się określenia odnośnie zawartości części szkieletowych.

- Nazwa utworów słabo, średnio i silnie szkieletowych pochodzi od frakcji szkieletowej, która stanowi przynajmniej 66% (dwie trzecie) objętości części szkieletowych (na przykład piasek gliniasty słabo kamienisty). Gdy udział żadnej pojedynczej frakcji szkieletowej nie przekracza 66% objętości części szkieletowych, stosuje się szczegółowe określenia (na przykład: glina lekka silnie żwirowo-kamienista, gdzie dominująca frakcja szkieletowa jest wymieniana w pierwszej kolejności).
- Stopień szkieletowości utworów słabo, średnio i silnie szkieletowych w zapisie skrótowym oznacza się cyfrą arabską, według następującego porządku: 1 – słabo szkieletowe, 2 – średnio szkieletowe, 3 – silnie szkieletowe (na przykład: glź1 – glina lekka słabo żwirowa, glźk3 – glina lekka silnie żwirowo-kamienista).
- Utwory bardzo silnie szkieletowe dzieli się według rodzaju części szkieletowych i uziarnienia części ziemistych na:
 - a) szkieletowo-piaszczyste – gdy części ziemiste mają uziarnienie piasków;
 - b) szkieletowo-gliniaste – gdy części ziemiste mają uziarnienie glin;
 - c) szkieletowo-pyłowe – gdy części ziemiste mają uziarnienie pyłów;
 - d) szkieletowo-ilaste – gdy części ziemiste mają uziarnienie ilów (na przykład: utwór żwirowo-piaszczysty – užp, utwór blokowo-gliniasty – ubg, utwór kamienisto-pyłowy – ukpy, utwór kamienisto-ilasty – uki).
- W utworach szkieletowych właściwych, w których części ziemiste zajmują mniej niż 10% objętości utworu, nie uwzględnia się uziarnienia części ziemistych w nazwie utworu (na przykład: utwór blokowy – ub, utwór głazowy – ugl, utwór żwirowo-kamienisty – uzk).

Metody oznaczania

a) **Metoda organoleptyczna** stosowana w warunkach polowych kiedy chodzi o orientacyjne określenie składu granulometrycznego gleby polega na obserwacji i rozcieraniu między palcami próbki gleby w stanie naturalnego „świeżego uwilgotnienia” (tab. 3).

b) Precyzyjne wyznaczenie składu granulometrycznego gleby wymaga użycia określonych **metod analitycznych** dostosowanych do celu badań w warunkach laboratorium gleboznawczego. Różne metody i ich modyfikacje należą do: metod sitowych, odwirowania, sedymentacyjnych, przepływowch, dyfrakcji laserowej i in., jednak dla celów rolniczych stosuje się w praktyce połączenie dwóch metod sitowej (do oznaczania frakcji szkieletowych i piasku) oraz sedymentacyjnej (do oznaczania frakcji drobniejszych).

Zasada metody sitowej polega na przesiewaniu na sucho lub przemywaniu strumieniem wody naważki gleby przez zestaw sit. Metodę tę stosuje się w badaniu gleb o przewadze frakcji żwirowej i piaskowej o średnicy > 0,05 mm, a także przy oddzielaniu części szkieletowych od części ziemistych. Zgodnie z normą PN-R-04032 do analizy metodą sitową stosuje się zestaw sit o średnicy oczek 20, 10, 5, 2, 1, 0,5, 0,25, 0,1, 0,06 (0,063) lub 0,071 mm (0,074 mm) z podkładką i przykrywką. Na górne sito zadaje się określoną ilość gleby, zaś całość umieszcza się w wytrząsarce i wytrząsa przez 5 minut. Na poszczególnych sitach uzyskuje się rozdzielone frakcje. Ważąc każdą z frakcji pozostałych na sitach można określić jej procentowy udział w badanej glebie.

$$F = \frac{M_f}{s} \cdot 100 [\%]$$

gdzie: F – procentowa zawartość danej frakcji w glebie, M_f – masa frakcji (g), s – naważka gleby (g)

Tabela 3. Opis cech do organoleptycznego oznaczania grup granulometrycznych gleby (w stanie uwilgotnienia świeżego)

| | | |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1. | Nie można formować waleczków lub tylko formują się waleczki o średnicy ołówka (ok. 7 mm) i grubsze; wyraźnie wyczuwalna szorstkość ziaren piasku | |
| 1.1 | nie brudzi palców, nie mączysty | piasek luźny |
| 1.2 | słabo brudzi palce, nie plastyczny, tworzy nietrwałe agregaty, łatwo rozpadające się, nie mączysty | piasek słabogliniasty |
| 1.3 | dość wyraźnie brudzi palce, słabo plastyczny, tworzy nietrwałe agregaty, niekiedy mączysty; formują się grube waleczki i kulki | piasek gliniasty |
| 1.4 | brudzi palce, słabo plastyczny, tworzy dość trwale agregaty, niekiedy mączysty; formują się waleczki grubości ołówka i cieńsze, ale łamliwe pod słabym naciskiem | glina piaszczysta |
| 2. | Można formować waleczki o średnicy 3–7 mm (pół grubości ołówka), łamliwe przy próbie skręcania w pierścien średnicy 2–3 cm; dość wyraźnie spoisty, przywiera do palców | |
| 2.1. | silnie mączysty i słabo spoisty – wyczuwalne ziarna piasku – nie wyczuwalne ziarna piasku | pył gliniasty pył zwykły |
| 2.2. | średnio spoisty, przywiera do palców, przy rozcieraniu w palcach daje powierzchnie szorstką i matową, nie śliską, – bardzo wyraźnie wyczuwalne szorstkie ziarna piasku, słabo przywiera do palców – wyraźnie wyczuwalne szorstkie ziarna piasku – nie wyczuwalne ziarna piasku, za to wyraźnie mączysty i dość wyraźnie lepki | glina lekka glina zwykła pył ilasty |
| 2.3. | przy rozcieraniu w palcach utwór matowy lub nieco błyszczący, wyraźnie przywiera do palców, wyraźnie wyczuwalne ziarna piasku | glina piaszczysto-ilasta |
| 3. | Można formować waleczki o średnicy 3 mm (mniej niż połowy grubości ołówka) i skręcać w pierścien o średnicy 2–3 cm; spoisty, silnie przywiera do palców, przy rozcieraniu w palcach daje powierzchnię średnio lub silnie błyszczącą | |
| 3.1. | wyraźnie widoczne i wyczuwalne ziarna piasku | ił piaszczysty |
| 3.2. | pojedyncze widoczne i w dotyku niekiedy wyczuwalne ziarna piasku – plastyczny, po rozraniu powierzchnia średnio błyszcząca – bardzo plastyczny, po rozraniu powierzchnia wyraźnie błyszcząca | glina ilasta ił zwykły |
| 3.3. | ziarna piasku nie widoczne i nie wyczuwalne – średnio plastyczny – bardzo plastyczny, po rozraniu powierzchnia średnio błyszcząca – bardzo plastyczny, po rozraniu powierzchnia wyraźnie błyszcząca | glina pylasto-ilasta ił pylasty ił ciężki |

Uwaga. Organoleptyczne cechy utworów glebowych zależą m.in. od zawartości silnie rozłożonej substancji organicznej oraz od składu mineralnego frakcji ilowej. Dominacja minerałów ilastych we frakcji ilowej może wpłynąć na przeszacowanie lub niedoszacowanie zawartości frakcji ilowej.

Zasada metody sedymentacyjnej – polegają na pomiarze zawartości utrzymujących się w zawiesinie (wody stojącej) frakcji glebowych zgodnie z prawami hydrodynamiki. Szybkości sedymentacji ziarn glebowych w ośrodku dyspersyjnym ujmuje wzór Stokesa. Podczas sedymentacji cząstek o jednakowej gęstości, cząstka większa opada szybciej, prędkość opadania cząstek wzrasta wraz ze wzrostem ich gęstości, a maleje wraz ze wzrostem lepkości wody (spadkiem temperatury):

$$V = \frac{2}{9} \cdot g \cdot \frac{d^2}{4} \cdot \frac{\rho_s - \rho_l}{\eta} [cm \cdot s^{-1}] \quad t = \frac{18h \cdot \eta}{g \cdot d^2 \cdot (\rho_s - \rho_l)} [s]$$

- V – prędkość opadania cząsteczek gleby [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]
 ρ_s – gęstość opadającej cząsteczki gleby [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
 ρ_l – gęstość wody [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]
 η – kinematyczny współczynnik lepkości wody zależny od temperatury [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
 g – przyspieszenie ziemskie [$981 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$]
 d – średnica cząsteczki [cm]
 t – czas opadania [s],
 h – droga opadania cząsteczki [cm]

Metodykę oznaczania składu granulometrycznego gleb określa norma PN-R-04033:1998. Zgodnie z nią w częściach ziemistych ($\leq 2 \text{ mm}$) metodą areometryczną oznaczana jest procentowa zawartość frakcji pyłu i łu, a procentowa zawartość poszczególnych podfrakcji piasku oznaczana jest metodą sitową.

Oznaczanie zawartości części szkieletowych metodą sitową

1. Odważyć co najmniej 100 g gleby powietrznie suchej do dużego tygła porcelanowego. W przypadku gleb silnie szkieletowych wielkość naważki powinna być odpowiednio zwiększona do 0,5 kg (lub nawet 1–2 kg),
2. Za pomocą tłuczka drewnianego lub porcelanowego należy rozkruszyć agregaty strukturalne gleby. Należy zachować szczególną ostrożność w przypadku gleb wietrzniowych (górkich), by nie rozdrabniać odłamków szkieletu. Nie wolno używać młyna agatowego!
3. Porcjami 100–200 g przesiewać roztartą glebę przez sito o oczkach 2 mm, w celu oddzielenia części szkieletowych ($\varnothing > 2 \text{ mm}$) od części ziemistych ($\varnothing < 2 \text{ mm}$). Dobór sit zależy od ewentualnego występowania grubszych frakcji szkieletu. Rozcieranie prowadzimy do stanu gdy materiał z sita 2 mm rozcierany na dłoni nasadą kciuka (drugiej ręki!) nie rozpada się na drobniejsze cząstki,
4. Zważyć i zanotować masę każdej wydzielonej frakcji ($M_{\varnothing > 2 \text{ mm}}$ i $M_{\varnothing < 2 \text{ mm}}$) i następnie wyliczyć procentowy udział frakcji szkieletowych w całej masie próbki ze wzoru:

$$\phi_{>2 \text{ mm}} [\%] = \frac{M_{\varnothing > 2 \text{ mm}}}{M_{\varnothing > 2 \text{ mm}} + M_{\varnothing < 2 \text{ mm}}} \cdot 100$$

Sprzęt: waga laboratoryjna; duży tygiel porcelanowy; tłuczek drewniany lub porcelanowy; sito laboratoryjne o oczkach 2 mm (ewentualnie również 5 i 20 mm) łącznie z dnem i pokrywką, pędzel z twardym włosiem do czyszczenia sit.

Oznaczanie zawartości frakcji ziemistych metodą areometryczną Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego

W opisie metody pominięto procedury wstępne: pobierania prób glebowych, usuwania węglanów, łatwo rozpuszczalnych soli i substancji organicznej, które stanowią odrębne oznaczenia.

Metoda polega na pomiarze areometrem gęstości zawiesiny glebowej w takich odstępach czasu, w jakich z zawiesiny sedimentują kolejne frakcje ziaren glebowych o coraz mniejszej średnicy. Wyznaczenie czasów pomiarów gęstości przeprowadzanych tą metodą wymagało wykonania wielu oznaczeń obliczeń i wykresów. Modyfikacja tej metody wprowadzona przez Prószyńskiego polega na zastosowaniu areometru z niemianowaną skalą, taką aby różnica odczytów w zawiesinie glebowej i roztworze poprawkowym była procentową zawartością frakcji będącej w zawiesinie w czasie pomiaru, oraz opracowaniu tablic wskazujących czas sedimentacji określonych frakcji w różnych utworach. Różnica gęstości między kolejnymi odczytami jest natomiast procentową zawartością frakcji, które zsedymenowały w czasie między odczytami. Oznaczenie składu granulometrycznego gleby tą metodą wymaga wykonania wstępnego pomiaru po około 10 minutach od sporządzenia zawiesiny. Pomiar ten pozwala określić przybliżoną zawartość frakcji o $\varnothing < 0,02$ mm, a tym samym umożliwia ustalenie dokładnego czasu, w którym należy dokonać właściwego pomiaru. Cała analiza trwa około 24 godziny – tyle czasu może upłynąć zanim na dno cylindra opadną cząstki o średnicy 0,002 mm. Czas trwania pomiaru zależy od temperatury w jakiej jest wykonywany pomiar oraz od zawartości w glebie cząstek o średnicach poniżej 0,02 mm. W celu oznaczenia udziału poszczególnych podfrakcji piaszkowych w utworach zawierających ponad 50% frakcji piasku należy wykonać oznaczenie metodą sitową.



Fot. 1. Zestaw do pomiaru gęstości zawiesiny glebowej

a) Przygotowanie próbek

1. Odważyć 40 g gleby powietrznie suchej do zlewki o pojemności 1000 cm³,
2. Dodać 600 cm³ wody destylowanej, 20 cm³ calgonu,
3. Zawiesinę glebową mieszać mieszadłem rotacyjnym przed 5–15 minut (5 minut w przypadku gleb piaszczystych, 10 minut w przypadku glin i utworów pyłowych, zaś 15 minut w przypadku ilów),
4. Przenieść ilościowo do cylindra miarowego o pojemności 1 dm³ (średnica wewnętrzna cylindra 6 cm), sflukując materiał ze ścianek zlewki przy użyciu tryskawki. Cylinder

uzupełnić wodą destylowaną do objętości 1000 cm³ i pozostawić do następnego dnia w celu ustabilizowania temperatury zawiesiny,

5. Sporządzić roztwór do wyznaczania poprawek: do cylindra miarowego o pojemności 1 dm³ dodać taką samą ilość calgonu jaką dodano do zawiesiny glebowej, uzupełnić wodą destylowaną do objętości 1 dm³,
6. Sprawdzić termometrem laboratoryjnym czy temperatura zawiesiny glebowej i roztworu poprawkowego jest taka sama (dopuszczalna różnica 0,5°C). W przypadku większych różnic, należy temperaturę obu cieczy wyrównać.

b) Pomiar wstępny (wyznaczenie właściwych czasów pomiaru)

1. Wprowadzić areometr do cylindra z roztworem poprawkowym i wykonać odczyt,
2. Cylinder z zawiesiną glebową mieszać przez 30 sekund mieszadłem ręcznym, lub po zamknięciu gumowym korkiem wykonać w ciągu 30 sekund 30 odwróceń dnem do góry. Po wymieszaniu cylinder natychmiast postawić na stole i uruchomić stoper z sekundnikiem,
3. Po około 10 minutach wprowadzić ostrożnie areometr do zawiesiny na taką głębokość, aby balansowanie areometru było jak najslabsze. Areometr nie powinien być zanurzony w cylindrze dłużej niż 2 minuty (aby zapobiec osiadananiu cząstek na bańce areometru), dlatego najlepiej wprowadzać go na około 30 sekund przed ustalonym czasem odczytu. Ewentualne spienienie likwidujemy dodając kilka kropli alkoholu amylogowego, w takim przypadku dodajemy go również do roztworu poprawkowego. Dokonać odczytu na areometrze,
4. Od uzyskanego wyniku odjąć odczyt z roztworu poprawkowego (pkt. 1). Otrzymana różnica jest przybliżoną zawartością frakcji o $\varnothing < 0,02$ mm. Na tej podstawie, z uwzględnieniem rozpoznania organoleptycznego i temperatury należy wybrać dla danej gleby właściwą tabelę czasów odczytów (tab. 4).

c) Pomiar właściwy

1. Ponownie wymieszać zawiesinę w cylindrze pomiarowym jak w pkt. b.2,
2. Uruchomić stoper, wprowadzić areometr do cylindra i natychmiast przygotować się do pierwszego odczytu, który wykonuje się w czasie wskazanym w tab. 4, zazwyczaj już po 20–30 sekundach od rozpoczęcia sedymentacji. Jeśli na powierzchni pojawi się piana należy dodać kilka kropli alkoholu amylogowego,
3. Zanotować odczyty dla średnic $< 0,1$ mm, $< 0,05$ mm, $< 0,02$ mm (oraz ewentualnie $< 0,005$ mm). Odczyt frakcji ilastej ($< 0,002$ mm) wykonywany jest po 18–20 godzinach, na ogół następnego dnia,
4. Przy każdej serii odczytów sprawdzić i zanotować odczyt w roztworze poprawkowym.

Sprzęt: waga, mieszadło elektryczne, mieszadło ręczne, stoper, termometr, areometr Prószyńskiego, tablice czasu odczytów, sita o średnicach oczek: 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 oraz 1,0 mm, zlewka 1000 cm³, cylindry szklane (1000 cm³), pipeta lub cylinder miarowy (25 cm³), parowniczkę porcelanowe (średnicy 60–100 cm), tryskawka.

Tabela 4. Czas opadania określonej frakcji ziaren glebowych w utworach glebowych w zależności od procentowego udziału cząstek o ϕ poniżej 0,02 mm – A i poniżej 0,002 mm – B, w zależności od temperatury (wg Prószyńskiego – zmienione)

| Temperatura zawiesiny °C | Średnica ziaren zawieszonych mniejsza od: | | | | |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------|---------|----------|----------|
| | 0,1 mm | 0,05 mm | 0,02 mm | 0,005 mm | 0,002 mm |
| | Czas opadania ziaren do poziomu bańki areometru | | | | |
| | s | min s | min s | h min | h min |
| Utwór piaszczysty, udział frakcji A; 0–4% i B; 0–2% | | | | | |
| 24 | 25,5 | 1 45 | 11 00 | 2 02 | 18 25 |
| 22 | 26,5 | 1 49 | 11 29 | 2 07 | 19 13 |
| 20 | 28,0 | 1 54 | 12 00 | 2 13 | 20 05 |
| 18 | 29,5 | 1 59 | 12 33 | 2 19 | 21 01 |
| 16 | 31,0 | 2 05 | 13 10 | 2 26 | 22 02 |
| Utwór piaszczysty, udział frakcji A; 4–8% i B; 2–3% | | | | | |
| 24 | 25,0 | 1 43 | 10 53 | 2 01 | 18 21 |
| 22 | 26,0 | 1 47 | 11 22 | 2 06 | 19 09 |
| 20 | 27,0 | 1 52 | 11 53 | 2 12 | 20 01 |
| 18 | 28,0 | 1 57 | 12 26 | 2 18 | 20 58 |
| 16 | 29,5 | 2 03 | 13 03 | 2 25 | 21 58 |
| Utwór piaszczysty, udział frakcji A; 8–12% i B; 3–5% | | | | | |
| 24 | 24,0 | 1 40 | 10 44 | 2 00 | 18 15 |
| 22 | 25,0 | 1 44 | 11 12 | 2 05 | 19 02 |
| 20 | 26,0 | 1 49 | 11 42 | 2 11 | 19 54 |
| 18 | 27,5 | 1 54 | 12 15 | 2 17 | 20 49 |
| 16 | 28,5 | 2 00 | 12 50 | 2 23 | 21 50 |
| Utwór piaszczysty, udział frakcji A; 12–20% i B; 5–8% | | | | | |
| 24 | 23,0 | 1 37 | 10 31 | 1 59 | 18 07 |
| 22 | 24,0 | 1 41 | 10 49 | 2 04 | 18 54 |
| 20 | 25,0 | 1 45 | 11 28 | 2 10 | 19 46 |
| 18 | 26,0 | 1 50 | 12 00 | 2 16 | 20 41 |
| 16 | 27,5 | 1 56 | 12 35 | 2 23 | 21 41 |
| Utwór pyłowy, udział frakcji A; do 15% i B; do 5% | | | | | |
| 24 | 20,0 | 1 34 | 10 41 | 2 00 | 18 15 |
| 22 | 21,0 | 1 38 | 11 08 | 2 05 | 19 02 |
| 20 | 22,0 | 1 42 | 11 39 | 2 11 | 19 54 |
| 18 | 23,0 | 1 47 | 12 12 | 2 17 | 20 49 |
| 16 | 24,0 | 1 52 | 12 47 | 2 23 | 21 50 |
| Utwór pyłowy, udział frakcji A; 15–20% i B; 5–7% | | | | | |
| 24 | 21 | 1 33 | 10 31 | 1 59 | 18 07 |
| 22 | 22 | 1 37 | 10 59 | 2 04 | 18 54 |
| 20 | 23 | 1 41 | 11 28 | 2 10 | 19 46 |
| 18 | 24 | 1 45 | 12 00 | 2 16 | 20 41 |
| 16 | 25 | 1 51 | 12 35 | 2 23 | 21 41 |
| Utwór pyłowy, udział frakcji A; 20–30% i B; 7–10% | | | | | |
| 24 | 20,5 | 1 28 | 10 17 | 1 59 | 18 04 |
| 22 | 21,5 | 1 32 | 10 44 | 2 04 | 18 51 |
| 20 | 22,5 | 1 36 | 11 13 | 2 09 | 19 43 |
| 18 | 23,0 | 1 40 | 11 40 | 2 15 | 20 38 |
| 16 | 24,0 | 1 45 | 12 18 | 2 22 | 21 38 |

| Temperatura zawiesiny °C | Średnica ziaren zawieszonych mniejsza od: | | | | |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------|---------|----------|----------|
| | 0,1 mm | 0,05 mm | 0,02 mm | 0,005 mm | 0,002 mm |
| | Czas opadania ziaren do poziomu bańki areometru | | | | |
| | s | min s | min s | h min | h min |
| Utwór pyłowy, udział frakcji A; 30–50% i B; 10–20% | | | | | |
| 24 | 19,0 | 1 22 | 9 44 | 1 55 | 17 42 |
| 22 | 20,0 | 1 28 | 10 08 | 2 01 | 18 28 |
| 20 | 20,5 | 1 30 | 10 36 | 2 07 | 19 18 |
| 18 | 21,5 | 1 34 | 11 05 | 2 13 | 20 11 |
| 16 | 22,5 | 1 38 | 11 38 | 2 19 | 21 10 |
| Utwór gliniasty, udział frakcji A; 20–30% i B; 8–12% | | | | | |
| 24 | 22,5 | 1 35 | 10 17 | 1 58 | 17 55 |
| 22 | 23,5 | 1 39 | 10 44 | 2 03 | 18 42 |
| 20 | 24,5 | 1 43 | 11 13 | 2 08 | 19 33 |
| 18 | 25,5 | 1 48 | 11 44 | 2 16 | 20 28 |
| 16 | 27 | 1 53 | 12 18 | 2 21 | 21 26 |
| Utwór gliniasty, udział frakcji A; 30–40% i B; 12–18% | | | | | |
| 24 | 21,5 | 1 30 | 9 58 | 1 55 | 17 41 |
| 22 | 22,5 | 1 34 | 10 24 | 2 00 | 18 27 |
| 20 | 23,5 | 1 38 | 10 52 | 2 06 | 19 17 |
| 18 | 24,5 | 1 43 | 11 22 | 2 12 | 20 10 |
| 16 | 25,5 | 1 48 | 11 55 | 2 18 | 21 09 |
| Utwór gliniasty, udział frakcji A; 40–50% i B; ponad 10% | | | | | |
| 24 | 21,0 | 1 28 | 9 42 | 1 53 | 17 29 |
| 22 | 22,0 | 1 32 | 10 07 | 1 58 | 18 11 |
| 20 | 23,0 | 1 36 | 10 35 | 2 03 | 19 00 |
| 18 | 24,0 | 1 40 | 11 04 | 2 09 | 19 53 |
| 16 | 25,0 | 1 45 | 11 37 | 2 16 | 20 50 |
| Utwór gliniasty, udział frakcji A; 50–65% i B; ponad 15% | | | | | |
| 24 | 20,5 | 1 26 | 9 13 | 1 49 | 17 39 |
| 22 | 21,5 | 1 30 | 9 37 | 1 53 | 18 25 |
| 20 | 22,5 | 1 34 | 10 03 | 1 58 | 19 15 |
| 18 | 23,5 | 1 38 | 10 31 | 2 03 | 20 08 |
| 16 | 24,5 | 1 43 | 11 00 | 2 09 | 21 06 |
| Utwór ilowy, udział frakcji A; 60–80% i B; ponad 30% | | | | | |
| 24 | 20,5 | 1 24 | 9 07 | 1 49 | 16 41 |
| 22 | 21,5 | 2 28 | 9 31 | 1 53 | 17 24 |
| 20 | 22,0 | 1 32 | 9 56 | 1 58 | 18 10 |
| 18 | 23,0 | 1 36 | 10 24 | 2 03 | 19 01 |
| 16 | 24,5 | 1 40 | 10 53 | 2 09 | 19 54 |
| Utwór ilowy, udział frakcji A; 80–100% i B; ponad 40% | | | | | |
| 24 | 19,5 | 1 19 | 8 25 | 1 40 | 15 58 |
| 22 | 20,5 | 1 23 | 8 46 | 1 44 | 16 39 |
| 20 | 21,0 | 1 27 | 9 09 | 1 49 | 17 23 |
| 18 | 22,0 | 1 31 | 9 33 | 1 55 | 18 11 |
| 16 | 23,0 | 1 35 | 10 01 | 2 00 | 19 03 |

Odczynniki: calgon – 35,7 g heksametafosforanu sodu ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) oraz 7,94 węglanu sodu (Na_2CO_3) rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do 1000 cm^3 ,
 alkohol amyłowy,
 woda destylowana.

d) Przykładowy zapis i obliczenie wyników

Analizę granulometryczną gleby wykonano metodą areometryczną Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego po wstępnym pomiarze, w wyniku którego ustalono, że zawartość frakcji o $\varnothing < 0,02$ wynosi od 30–40% i frakcji o $\varnothing < 0,002$ wynosi od 12–18%, przy temperaturze zawiesiny 20°C (tab. 4), a wyniki zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Zapis wyników i obliczanie udziału zawartości frakcji granulometrycznych

| Czas odczytu | Odczyt | | Różnica | \varnothing (mm) | Udział frakcji (%) | Fracja (mm) |
|--------------|-----------|------------|---------|--------------------|--------------------|-------------|
| | zawiesina | poprawkowy | | | | |
| - | - | - | 100 | $\leq 2,0$ | - | - |
| 23,5 s | 125 | 40 | 85 | $< 0,1$ | 15 | 2–0,1 |
| 1 min 38 s | 110 | 40 | 70 | $< 0,05$ | 15 | 0,1–0,05 |
| 10 min 52 s | 80 | 40 | 40 | $< 0,02$ | 30 | 0,05–0,02 |
| 2 h 6 min | 72 | 40 | 32 | $< 0,005$ | 8 | 0,02–0,005 |
| 19 h 17 min | 55 | 40 | 15 | $< 0,002$ | 17 | 0,005–0,002 |
| | | | | | 15 | $< 0,002$ |

Udział głównych frakcji granulometrycznych w analizowanej glebie wynosi:

\varnothing od 2,00 do 0,05 – 30%

\varnothing od 0,05 do 0,002 – 55%

$\varnothing <$ od 0,002 – 15%

co stanowi pył ilasty (tab. 2).

W glebach zawierających powyżej 50% frakcji piasku zaleca się oznaczenie jego podfrakcji w następujący sposób:

- Po zakończeniu pomiarów areometrem zawiesinę z cylindra przenieść na zestaw 4 sit: 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm i 0,1 mm. Glebę przemywamy pod bieżącą wodą, a pozostały na sitach piasek spłukujemy tryskawką do parowniczek i suszymy do stałej masy w temperaturze 105°C.
- Po wysuszeniu ustalamy masę poszczególnych podfrakcji, po czym wyznaczamy procentowy ich udział ze wzoru:

$$\text{Udział } i\text{-tej podfrakcji (\%)} = [M \text{ podfrakcji} / M \text{ naważki}] \cdot 100\%$$

- Udział podfrakcji piasku bardzo drobnego (0,1–0,05 mm) można obliczyć jako dopełnienie do 100% zgodnie z zapisem:

$$\% \text{ frakcji piasku b. drobnego o } \varnothing (0,1\text{--}0,05 \text{ mm}) = 100 - (\Sigma \% \text{ frakcji o } \varnothing 2\text{--}0,1 \text{ mm}) - (\Sigma \% \text{ frakcji o } \varnothing < 0,05 \text{ mm})$$

e) Sposoby prezentowania danych o rozkładzie granulometrycznym gleb

Wyniki pomiaru rozkładu granulometrycznego cząstek glebowych można przedstawić w sposób liczbowy lub graficzny. W publikacjach naukowych najczęściej spotyka się wyniki oznaczania rozkładu granulometrycznego gleb przedstawione w postaci liczbowej

w tabelach, w których umieszcza się liczbowe zakresy frakcji granulometrycznych według wybranej klasyfikacji oraz procentowy udział cząstek należących do danej frakcji. W celu porównania rozkładu granulometrycznego dwóch lub więcej próbek wyniki analizy granulometrycznej cząstek można przedstawić w sposób graficzny. Najczęściej stosowanymi sposobami graficznej prezentacji wyników są: histogram, krzywa skumulowana (sumacyjna) i diagram uziarnienia (trójkąt Fereta). Na diagramie uziarnienia można przedstawić dużą liczbę próbek w celu ogólnego scharakteryzowania ich uziarnienia oraz ustalenia ich pokrewieństwa lub odmienności.

II. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI MATERII ORGANICZNEJ W GLEBIE

Wstęp i definicje

Materia organiczna gleby to nie tylko żywe organizmy roślinne, zwierzęce i mikroorganizmy glebowe, ale to przede wszystkim martwe szczątki organizmów o różnym stopniu przekształcenia. Proces przekształcania glebowej materii organicznej jest skomplikowany i długotrwały ze względu na jej różnorodność biochemiczną i zmienność warunków siedliskowych. Znaczna część glebowej materii organicznej (75–80%) ulega stosunkowo szybszemu rozkładowi – **mineralizacji**. W warunkach aerobowych polega on na **butwiegni**, w wyniku którego uwalniają się tlenki: CO_2 , H_2O , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- i inne, zaś w warunkach anaerobowych **gniciu**, co wiąże się z uwalnianiem również określonych ilości: CH_4 , H_2S , CS_2 . Pozostała ilość glebowej materii organicznej wchodzi do złożonego cyklu przemian biochemicznych różnorodnych i mało poznanych w wyniku których tworzy się trwała substancja o charakterze koloidalnym – **humus**. Uwzględniając barwę i zachowanie w rozpuszczalnikach, wydziela się zazwyczaj trzy główne frakcje substancji humusowych: kwasy fulwowe, kwasy huminowe i huminy.

Kwasy fulwowe są jaśniejsze od kwasów huminowych, mają mniejszą zawartość węgla, dobrze rozpuszczają się w wodzie, alkaliach i kwasach mineralnych. Kwasy fulwowe w porównaniu z kwasami huminowymi, są bardziej heterogeniczne, składają się z prostych związków o niskiej masie cząsteczkowej. Dzięki łatwej rozpuszczalności w wodzie są bardziej ruchliwe w glebie i wywierają duży wpływ na proces tworzenia się gleby i jej ewolucji. Mają działanie ochronne w stosunku do zoli żelaza i mniejsze do zoli glinu, co powoduje większą ruchliwość połączeń kwasów fulwowych z żelazem niż z glinem.

Kwasy huminowe to substancje koloidalne składające się z polimerów. Skład jednostek mikrostrukturalnych wchodzi: struktury pierścieniowe (głównie aromatyczne), mostki łańcuchowe i grupy funkcyjne. Kwasy huminowe są to drobne sferyczne cząstki, łączące się w łańcuchy i agregaty. Mostki łączące pierścienie aromatyczne kwasów huminowych powodują, że są one zwarte, ale mają budowę porowatą. Cechy te warunkują chłonność cząsteczek wody i właściwości sorpcyjne. Wśród kwasów huminowych wydziela się grupy różniące się składem chemicznym i właściwościami; kwasy hymatomelanowe, kwasy huminowe brunatne i kwasy huminowe szare. *Kwasy hymatomelanowe* są szeregiem homologicznych związków stanowiących prawdopodobnie produkty wstępne w biosyntezie kwasów huminowych. *Kwasy huminowe brunatne* są uboższe w azot, mniej wrażliwe na działanie elektrolitów, mają barwę ciemnobrunatną, nieco silniejszy charakter kwasowy i mniejszą masę cząsteczkową od kwasów huminowych szarych. Ze względu na właściwości zajmują miejsce między kwasami hymatomelanowymi i huminowymi szarymi. *Kwasy huminowe szare* są bogate w azot, mają barwę ciemnoszarą lub szarobrunatną, słaby charakter kwasowy i większą masę cząsteczkową od kwasów huminowych brunatnych. Przeważają w czarnoziemach, czarnych ziemiach i rędzinach.

Huminy są nieaktywne i nie biorą bezpośredniego udziału w procesach glebowych. Huminy próchnicy glebowej są nieco podobne do kwasów huminowych. Tworzą trwałe połączenia z mineralną częścią gleb.

Związki próchniczne zawierają średnio 44–62% węgla, 2,0–7,0% azotu, nawet jeśli humifikacji podlegały resztki organiczne bezazotowe. Poza węglem i azotem w próchnicy występują: tlen – średnio ok. 28%, wodór – 4,5% oraz części popielne – 2,8%. Wahania

w składzie elementarnym próchnicy związane są z przebiegiem procesu glebotwórczego nawiązującego do czynników bioekologicznych środowiska. Kwasy humusowe praktycznie nie występują w glebach w stanie wolnym, lecz tworzą najczęściej połączenia organiczno-mineralne tzw. **humiany i fulwiany**, czyli sole kwasów próchnicznych, powstałe przez różnego typu połączenia jonowe ich grup funkcjonalnych z kationami alkalicznymi (Na, K, Ca, Mg). Powstanie tego typu związków organiczno-mineralnych zależy w znacznym stopniu od odczynu środowiska, przy czym reakcje te zachodzą najsilniej przy odczynie obojętnym i zasadowym. Próchnica „nienasycona” czyli „kwaśna” to taka, w której grupach funkcjonalnych wodor nie został podstawiony innym pierwiastkiem lub jego miejsce zajął glin. Według tej samej zasady próchnica „nasycona”czyli „słodka” to taka, w której wodor uległ podstawieniu przez wapń bądź magnez, a „słona” jest wysycona kationami jednowartościowymi (sód, potas). Charakterystyczne dla typów gleb są kompleksowe związki organiczno-mineralne. Tworzą się one najczęściej z połączenia związków organicznych z glinem, żelazem, manganem, miedzią itp. Część z nich stanowią kompleksowe związki chelatowe. Zawartość i rodzaj próchnicy w glebie jest efektem zmiennego w czasie ukształtowania czynników bioekologicznych, które pozwalają wyróżnić trzy typy próchnic: mor, mull i moder.

Próchnica surowa (mor) jest najbardziej zbliżona pod względem swoich cech do próchnic torfowych, chociaż warunki jej tworzenia są zupełnie inne (brak silnego uwilgotnienia). Spotyka się ją głównie w glebach leśnych, przy określonych zespołach roślinnych (borowych i wrzosowiskowych), w których biocenozie słabo reprezentowana jest fauna glebowa. Próchnica surowa występuje najczęściej w formie tzw. próchnicy nadkładowej, odcinającej się wyraźnie od mineralnej części profilu. Jest to próchnica kwaśna, w jej części zhumifikowanej przeważają kwasy fulwowe, a kwasy huminowe są słabo spolimeryzowane.

W skład formy **próchnicy mull** wchodzi związki próchniczne całkowicie zhumifikowane i bogate w kwasy huminowe. Jest w pełni przetworzona przez drobne zwierzęta glebowe, głównie przez dżdżownice, które przyczyniają się do dokładnego wymieszania zhumifikowanych resztek organicznych z mineralną częścią gleby. W związku z tym w glebach, gdzie istnieją warunki tworzenia się próchnicy mullowej, spotyka się dobrze wykształcone poziomy akumulacyjne, w których związki próchniczne występują głównie w kompleksach organiczno-mineralnych.

Pośrednią formą jest **próchnica moderowa**. Przy jej powstawaniu poważną rolę odgrywają procesy charakterystyczne dla tworzenia się próchnicy surowej. W określonym stopniu włączają się jednak i niektóre zwierzęta, np. stawonogi (owady), których udział w przetwarzaniu resztek organicznych prowadzi częściowo do powstawania frakcji związków próchnicznych, mogących wchodzić w połączenia organiczno-mineralne. Dochodzi więc do tworzenia się właściwych poziomów akumulacyjnych próchnicznych, chociaż nie są one dobrze rozwinięte. Jedynie w glebach zawierających Ca^{++} są one wyraźnie zaznaczone.

Metody oznaczania

a) **Metoda bezpośrednia** oznaczenie materii organicznej polega na określeniu straty masy nawózki gleby po prażeniu w wysokiej temperaturze*.

* Oznaczenie zawartości materii organicznej w glebie jest elementem metody termicznej J. Tokarskiego oznaczania składu mineralogicznego gleby.

Zasada metody. Naważkę gleby powietrznie suchej, przesianej przez sito o średnicy oczek 0,5 mm umieszczamy w wytarowanym tygielku. Tygiel wstawiamy do pieca albo ustawiamy nad palnikiem gazowym i prażymy do całkowitego spalania, co następuje wtedy, gdy gleba nie zmienia więcej swojego zabarwienia (ok. 2–3 godzin). Równolegle przeprowadzamy oznaczenie zawartości wody higroskopowej w glebie.

$$\% \text{ mat. org.} = c \cdot 100/a - X$$

c = strata masy podczas prażenia w gramach

a = masa gleby powietrznie suchej w gramach

X = zawartość wody higroskopowej w %

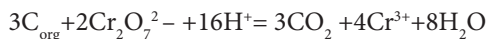
b) Metoda pośrednia oznaczania zawartości materii organicznej w glebie w istocie polega na oznaczeniu zawartości węgla organicznego w glebie (utlenianiu C do CO₂). Z ilości (objętości) CO₂ można obliczyć C i stąd ilość próchnicy przyjmując, że zawiera ona przeciętnie 58% C. Można również stosować łagodne środki do rozkładu połączeń organicznych i ilościowo oznaczać zawartość węgla z ilości nie zredukowanego środka utleniającego, użytego w nadmiarze (metody oksydymetryczne). W tych warunkach stopień spalania materii organicznej może być różny, mniej lub bardziej zbliżony do całkowitego jej rozkładu. Stąd też metody te należą raczej nazywać „metodami oznaczenia utlenialności węgla organicznego”, a oznaczony za ich pomocą węgiel „utlenialnym węglem organicznym gleby”. Do tej grupy metod należy metoda Tiurina, Altena, Walkley-Blacka, które posiadają liczne modyfikacje (tab. 6). Oznaczenie zawartości węgla organicznego można, także przeprowadzić metodą spektrometryczną (ISO STANDARD NR 14235). Stosowane są również analizatory elementarne CHNSO, w wersjach przystosowanych do analizy C-org. w glebach.

Tabela 6. Warunki stosowania różnych metod oksydymetrycznych oznaczania utlenialności węgla organicznego gleby

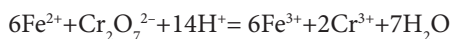
| Nazwa metody | Naważka gleby [g] | Utleniacz | Czas utleniania | Reduktor | Wskaźnik | Katalizator | Objętość |
|--------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------|
| Tiurina | 0,05–1,0 | 10 ml 0,4 M K ₂ Cr ₂ O ₇ w H ₂ SO ₄ | Gotować 5 minut | 0,2M sól Mohra | Dwufenyloamina + H ₃ PO ₄ | 0,2 g Hg ₂ SO ₄ | całość |
| Altena | 1,0–5,0 | 40 ml stęż. H ₂ SO ₄ + 25 ml 2M K ₂ Cr ₂ O ₇ | Łażnia wodna 1 godz. 30 minut | KJ + Na ₂ S ₂ O ₃ | Skrobia | - | 25 ml z 250 ml |
| Walkley-Blacka | 1,0–10 | 10ml 1M K ₂ Cr ₂ O ₇ + 20 ml stęż. H ₂ SO ₄ | 30 minut | 1M FeSO ₄ | Dwufenyloamina + H ₃ PO ₄ | - | całość |
| Tiurina w modyfikacji K. Oleksynowej | 0,1–1,0 | 25ml 0,4 M K ₂ Cr ₂ O ₇ w H ₂ SO ₄ | Łażnia wodna 1 godz. 30 min | 0,2 M FeSO ₄ lub Fe(NH ₄) ₂ ·(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O | Dwufenyloamina + H ₃ PO ₄ | - | całość |

Oznaczanie zawartości węgla organicznego w glebach metodą Tiurina

Metoda Tiurina oparta jest na utlenianiu węgla glebowej materii organicznej dwuchromianem (VI) potasu w obecności kwasu siarkowego (VI). Zakłada się, że węgiel w próchnicy jest średnio na zerowym stopniu utlenienia, a jego utlenianie zachodzi zgodnie z równaniem reakcji:



Zawartość węgla w glebie oblicza się z ilości zużytego dwuchromianu po odmiareczkowaniu jego nadmiaru solą Mohra:



Podczas działania dwuchromianem na próbkę gleby, oprócz węgla utleniają się również inne zredukowane jony np. żelaza, manganu, jony chlorkowe i in. Metodą Tiurina oznacza się właściwie utlenialność gleby, a nie zawartość węgla. W próbkach gleb, w których zachodzą silne procesy redukcyjne i gleb zasolonych, oznaczona tą metodą zawartość węgla jest zawyżona. Na rezultaty wpływa również rzeczywisty stopień utlenienia węgla materii organicznej. Stopień utlenienia węgla w materii organicznej niższy lub wyższy od zera daje wyniki zawyżone lub zaniżone. Metoda zalecana jest do oznaczania węgla w próbkach gleb mineralnych. Zastosowanie jej do próbek z gleb silnie próchnicznych i gleb organicznych wymaga znacznego zmniejszenia naważki i przedłużenia czasu ogrzewania, co może spowodować zwiększenie błędu oznaczeń poza dopuszczalne granice.

a) Wykonanie oznaczenia

W próbkach gleb przeznaczonych do analizy należy wstępnie oznaczyć straty prażenia, a następnie kilka gramów próbki utrzeć bardzo dokładnie w moździerzu. Z tak przygotowanego materiału odważyć na wadze analitycznej od 0,05 do 1,0 g, w zależności od oznaczonej wielkości strat prażenia, zgodnie z tabelą 7:

Tabela 7. Masa naważki gleby w zależności od strat masy w czasie prażenia

| Straty prażenia (%) | Naważka próbki (g) |
|---------------------|--------------------|
| > 10 | 0,05 |
| 10 | 0,06 |
| 5 | 0,1 |
| 2 | 0,4 |
| 1 | 0,7 |
| < 1 | 1,0 |

Naważkę przenieść do kolby stożkowej na 100 mL, dodać ok. 5 mg Ag_2SO_4 jako katalizatora oraz 10 mL mieszaniny dwuchromianu potasu w kwasie siarkowym z biurety. Równocześnie przygotować ślepą próbę odczynnikową, do której zamiast materiału glebowego dodać prażonego piasku lub pumeksu. Kolbki nakryć lejkami i ogrzewać na płytce

grzejnej przez 5 min. Czas ogrzewania mierzyć od momentu wrzenia, który rozpoznaje się po rozpoczęciu wydzielania się większych pęcherzyków gazu. Wrzenie powinno być niezbyt intensywne. Następnie lejek i szyjkę kolbki opłukać wodą a nadmiar dwuchromianu potasu zmiareczkować solą Mohra wobec kwasu fenyloantranilowego jako wskaźnika (3–5 kropli), do zmiany barwy z wiśniowej na zieloną. Przejście barwy jest bardzo ostre. Największą poprawność oznaczeń uzyskuje się, kiedy na zmiareczkowanie próbki zużywa się od 20 do 30 mL soli Mohra (na ślepe próbę około 40 mL)

b) Obliczenia

Zawartość węgla organicznego w próbce obliczyć ze wzoru:

$$\%C = \frac{(a - b) \cdot n \cdot 0,003}{m} \cdot 100$$

gdzie: a, b – ilość (mL) soli Mohra zużyta do zmiareczkowania odpowiednio ślepej próby (a) i próbki glebowej (b),

n – stężenie soli Mohra (0.137 mol/L).

m – naważka próbki gleby (g),

0,003 – ilość węgla (g) reagująca z 1 mL soli Mohra o stężeniu 0.137 mol/L.

Na podstawie oznaczonej ilości węgla organicznego można obliczyć zawartość substancji próchnicznych w badanej glebie, mnożąc oznaczoną wartość przez współczynnik 1,724. Współczynnik ten obliczono, zakładając że w składzie elementarnym próchnicy znajduje się 58% C, stąd $\frac{100}{58} = 1,724$. To przeliczenie jest mało dokładne i tym większy będzie błąd, im skład próchnicy bardziej odbiega od przeciętnej zawartości w niej węgla. Dlatego wyniki należy podawać w % zawartości C-organicznego w glebie.

$$\% \text{ Corg.} \cdot 1,724 = \% \text{ próchnicy glebowej}$$

Odczynniki: mieszanina chromowa do utleniania (przygotować roztwór $K_2Cr_2O_7$ o stężeniu 0,068 mol/L rozpuszczając wodą w kolbie miarowej o obj. 1 L 40 g dwuchromianu potasu cz.d.a. Roztwór przenieść do 2 L butli ze szkła odpornego termicznie i dodać z cylindra miarowego niewielkimi porcjami 1 L stężonego kwasu siarkowego. Po każdej dodanej porcji kwasu zawartość butli zamieszać. Kolejne porcję kwasu dodawać dopiero po przestudzeniu mieszaniny),

roztwór soli Mohra o stężeniu 0.137 mol/L (rozpuścić 40 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ wodą w 1 L kolbie miarowej, dodać 20 mL stężonego kwasu siarkowego i uzupełnić do kreski. Roztwór przesączyć do ciemnej butli z doszlifowanym korkiem. Przed każdym użyciem roztworu do miareczkowania oznaczyć dokładne stężenie soli Mohra przez miareczkowanie mianowanym $KMnO_4$),

kwas fenyloantranilowy (odważone 0,2 g kwasu fenyloantranilowego rozpuścić w 100 mL 0,2% Na_2CO_3 , Ponieważ związek ten trudno się rozpuszcza można podczas rozpuszczania lekko ogrzewać),

prażony piasek kwarcowy lub pumeks.

**Oznaczanie zawartości węgla organicznego w glebie
metodą International Organization for Standardization
(ISO Standard nr 114235)**

Metoda polega na utlenianiu węgla organicznego próbki glebowej dwuchromianem(VI) potasu w obecności kwasu siarkowego(VI) w temperaturze 135°C. Dwuchromianowe jony Cr⁶⁺, których roztwór ma barwę pomarańczową, są redukowane do jonów Cr³⁺, które mają barwę zieloną. Intensywność zielonej barwy jest mierzona spektrometrycznie. Zakłada się, że węgiel w materii organicznej gleby jest na zerowym stopniu utlenienia i utlenienie jednego atomu węgla związane jest z wymianą 4 elektronów, istnieje więc zależność między ilością powstających Cr³⁺ i ilością węgla organicznego. Związkiem wzorcowym w tej metodzie jest glukoza. Metoda nie nadaje się do próbek zawierających jony zredukowane takie jak Cl⁻, Fe²⁺ i in.

Uwaga: dwuchromian potasu jest związkiem silnie żrącym i trującym. Przy wszystkich operacjach z tym związkiem zaleca się stosowanie rękawic i okularów ochronnych.

a) Przygotowanie próbek glebowych do analizy

1. Do analizy brać powietrznie suche próbki gleb przesiana przez sito o średnicy oczek 2 mm (przygotowanie próbek – standard ISO Nr 11464). W części próbki oznaczyć zawartość wody (standard ISO Nr 11465). Pozostały materiał zemleć (utrzeć) do uzyskania rozdrobnienia cząstek $\varnothing < 250 \mu\text{m}$ (standard ISO Nr 11464).
2. Z każdej próbki przygotować dwie naważki. Ponieważ skuteczność utleniania jest zależna od wielkości analizowanej próbki, dlatego przygotowując naważkę należy kierować się wskazówkami zawartymi w tabeli 8.

Tabela 8. Masa naważki w zależności od zawartości węgla w glebie

| | | | | | |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|-------|
| Zawartość C (g/kg) | 0–40 | 40–80 | 80–160 | 160–400 | > 400 |
| Masa naważki (mg) | 400–500 | 200–500 | 100–125 | 45–50 | 20–25 |

b) Przebieg oznaczenia

– utlenianie

1. Umieścić naważki w probówkach, używając pipety dodać najpierw 5.0 mL roztworu dwuchromianu potasu, a następnie 7.5 mL kwasu siarkowego. Wymieszać ostrożnie mieszadłem wibracyjnym.
2. Wstawić próbówki do bloku nagrzanego do temp. 135°C i ogrzewać 30 min.
3. Wyjąć próbówki z bloku i pozostawić do ostudzenia do temperatury pokojowej. Wówczas dodać 50 mL wody i schłodzić w łaźni wodnej do temperatury pokojowej. Dopełnić wodą do objętości 75 mL i dokładnie wymieszać. Pozostawić na ok. 1 godzinę do sklarowania.
4. Roztwór znad osadu zlać do probówek wirówkowych i wirować 10 min. przy szybkości 2000 obr/min. Jeśli po wirowaniu w roztworze będą występowały zawieszony cząsteczki stałe, należy go przesączyć na lejku ze szklanym spiekaniem.
5. Równocześnie przeprowadzić ślełą próbę odczynnikową.

– przygotowanie wzorców

1. Przygotować naważki glukozy (tabela 9) i przenieść je do kolb o obj. 100 mL. Glukozę rozpuścić nasyconym roztworem dwuchromianu, tym roztworem uzupełnić do kreski i dokładnie wymieszać.
2. Do probówek w których przeprowadza się utlenianie, odpipetować z każdego roztworu wzorcowego po 5 mL, dodać 7,5 mL kwasu siarkowego i dalej postępować jak z naważkami gleby.

Tabela 9. Roztwory wzorcowe glukozy

| Naważka glukozy: (g) | Zawartość C w 5 cm ³ (mg) |
|----------------------|--------------------------------------|
| 0 | 0 |
| 0,25 | 5 |
| 0,50 | 10 |
| 0,75 | 15 |
| 1,0 | 20 |

– pomiar właściwy

1. Mierzyć absorpcję roztworów przy długości fali 585 nm, zachowując kolejność: roztwory wzorcowe, ślepa próba odczynnikowa, roztwory glebowe. Po każdym pomiarze przepłukiwać dokładnie kuwetę, aby nie zachodziło mieszanie się roztworów.
2. Sporządzić wykres krzywej wzorcowej, a następnie odczytać zawartość C w próbce zerowej i w próbkach glebowych.
3. Zawartość węgla organicznego obliczyć wg wzoru:

$$C_{org} = \frac{(a-b) \cdot (100+w)}{m \cdot 100}$$

gdzie: C_{org} – zawartość węgla w absolutnie suchej próbce gleby w g·kg⁻¹,

a – masa C w analizowanej naważce gleby w mg (odczytana z krzywej wzorcowej)

b – masa C w próbce zerowej w mg,

m – masa naważki w gramach,

w – zawartość wody w próbce gleby, w procentach wagowych (% m/m) w stosunku do suchej naważki (standard ISO Nr 11465).

Sprzęt: blok grzejny z zagłębieniami na probówki, zdolny do utrzymywania w całym bloku stałej temperatury 135°C±2°C, (głębokość otworów na probówki musi o 1 cm przewyższać poziom roztworów w probówkach), probówki szklane o objętości 75 mL± 0,2 mL dopasowane do bloku grzejnego, mieszadło wibracyjne do probówek, wirówka, łaźnia wodna, spektrometr wyposażony w kuwetę 1 cm, z możliwością pomiaru przy długości fali 585 nm, pipety automatyczne, lejki filtracyjne ze szklanym spiekaniem.

Odczynniki: roztwór dwuchromianu(VI) potasu o stężeniu 0,27 mol/L (w kolbie o objętości 1 L rozpuścić w wodzie 80 g dwuchromianu potasu i uzupełnić do kreski, dobrze wymieszać),

stężony kwas siarkowy(VI) (gęstość – 1,84g/mL),

bezwodna glukoza,

woda destylowana lub dejonizowana o przewodności właściwej nie przekraczającej 0,2 mS/m w temp. 25°C.

III. OZNACZANIE WĘGLANU WAPNIA I WŁAŚCIWOŚCI BUFOROWYCH GLEBY

Wstęp i definicje

Węglan wapnia (CaCO_3) występuje w postaci skał węglanowych organogenicznych różnej genezy: ery mezozoicznej i trzeciorzędu, których zwietrzelina jest tworzywem glebowym rędzin. Najliczniejsze są skały wapienne zawierające powyżej 50% CaCO_3 , z domieszką innych minerałów skałotwórczych, tworzące się w płytkich morzach (do 4 tys. m głębokości). Powstają one na drodze biochemicznej przez wytrącanie się węglanu wapnia przy współdziałaniu fizjologicznej działalności bakterii i glonów wiążących CO_2 z wody. Podobnie twarde części organizmów zwierząt morskich (szkielety, pancerze, muszle itp.) z chwilą obumarcia organizmów nagromadzają się w postaci kompletnych skamieniałości lub szczątków tworząc pokłady skał wapiennych. W zależności od przeważającej ilości szczątków danego gatunku organizmów możemy wyróżnić wapienie koralowe, krynoidowe, muszlowe, numulitowe, litotamniowe, fuzulinowe i inne. Wapienie tworzą się także przez wytrącenie w określonych warunkach węglanu wapnia rozpuszczonego w wodzie w postaci wapieni oolitowych, aragonitu i trawertynu (martwica wapienna). Ustalenie ścisłej granicy pomiędzy skałami chemicznymi i organogenicznymi nie jest możliwe, ponieważ niektóre typy petrograficzne mogą powstawać zarówno na skutek chemicznego wytrącania z roztworów, jak i przez akumulację szczątków organizmów. Silnie zsylikowane tzn. wysycone koloidalną krzemionką wapienie, twarde i zbite nazywamy wapieniami skalistymi, a czarnej barwy pochodzącej od domieszki węglowodorów są wapienie bitumiczne.

Do pospolitych skał wapiennych należy również kreda pisząca, dolomit i syderyt. Kreda pisząca tworzy się w morskich i jeziornych basenach sedymentacyjnych przez osadzanie drobnego mułu węglanowego ze szkieletów obumarłych organizmów, głównie wiciowców roślinnych i otwornic. Jest skałą miękką (twardość 2 w 10-stopniowej skali Mohsa), zazwyczaj barwy białej o drobno porowatej teksturze. Dolomit jest skałą powstającą w morzach stanowiącą w istocie minerał dolomit (podwójny węglan magnezowo-wapniowy – $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Przejawia strukturę drobnokrystaliczną lub pelitową, barwę żółtą do szarej i twardość 3,5–4. Powstaje na drodze procesów chemicznych (dolomit pierwotny) lub w wyniku diagenety metasomatycznej (dolomityzacja wapieni) polegającej na zastąpieniu części atomów wapnia przez jony magnezu w kryształach kalcytu. Syderyt może tworzyć się w środowisku morskim i jeziornym, w warunkach redukcyjnych związanych z rozkładem szczątków roślinnych i zamianą części atomów wapnia w osadach węglanowych przez atomy żelaza. Skały te występują w postaci żył i konkrecji o strukturze drobnokrystalicznej, twardości 3,5–4 i żółto-brunatnej barwie, zawierające żelazo w formie węglanu żelazawego (FeCO_3).

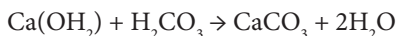
Skały osadowe zawierające poniżej 50% CaCO_3 w swoim składzie oraz substancje ilaste, kwarc klastyczny, glaukonit i inne minerały poboczne, zazwyczaj o barwie szarej nazywamy marglami. Jeśli są warstwowane i przejawiają cechę łupliwości określamy je łupkami marglistymi, a odmiany skrzemieniałe noszą nazwę opok.

Szeroko rozpowszechnione są również czwartorzędowe (holoceńskie) skały wapienne zwane kredą jeziorną lub wapnem łąkowym. Wykazują one dużą porowatość i kruchość,

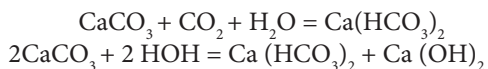
zabarwienie białe lub szare i zawierają liczne pokruszone szczątki słodkowodnych mięczaków. Ich płytko zalegające złoża zazwyczaj pogrzebane są pod warstwą skał kaustobiolitowych torfowych i węgla brunatnego.

W większości gleb mineralnych w warunkach klimatu humidowego węglan wapnia rzadko występuje w warstwach powierzchniowych i podpowierzchniowych, gdyż ulega wymyciu w głąb profilu glebowego. Natomiast gleby, które powstały z różnego typu skał wapiennych zawierają ten składnik najczęściej w całym profilu. Niektóre gleby mogą w swoim składzie zawierać również węglan magnezowy ($MgCO_3$) lub rzadziej węglan żelazawy czy sodu.

W naturalny sposób węglany tworzą się w wyniku sorpcji chemicznej zachodzącej w glebie, jako sól silnej zasady i słabego kwasu.



Jest to sól słabo rozpuszczalna w wodzie, która pod wpływem wolnych jonów wodorowych, w obecności CO_2 oraz wilgoci (będącej skutkiem np. opadów) przekształca się w aktywną formę czyli kwaśny węglan wapnia.



Jest to łatwo rozpuszczalna sól, z której pochodzący kation wapniowy (Ca^{2+}) może być przyswajany przez rośliny, sorbowany przez kompleks sorpcyjny lub wymywany w głąb profilu. Przy jednakowej ilości opadów $CaCO_3$ jest wymywany głębiej w glebach lżejszych (piaski) niż w cięższych. W głębszych warstwach profilu glebowego może się ponownie wytrącać w postaci nowotworów (konkrecje, gniazda, pasma itp.). Węglan wapnia pod wpływem wysokiej temperatury rozkłada się na tlenek wapnia z wydzieleniem dwutlenku węgla.



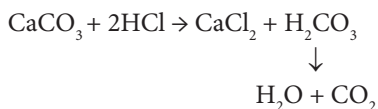
Oprócz minerałów i skał wapiennych źródłem $CaCO_3$ mogą być także nawozy węglanowe stosowane w wapnowaniu gleb kwaśnych. Wpływ węglanu wapnia na glebę i rośliny jest wielostronny:

- poprawia właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne gleby,
- wzbogaca roztwór glebowy i kompleks sorpcyjny w jony wapnia,
- koaguluje koloidy glebowe (mineralne i organiczne) przez co poprawia strukturę gleb lekkich i ciężkich, gdyż wapń wchodząc w reakcję z cząsteczkami próchnicy, powoduje powstanie tzw. próchnicy słodkiej o właściwościach klejących. Dzięki sklejeniu cząstek glebowych i powstaniu agregatów tworzy się struktura gruzełkowata, zwiększa się ilość gruzełków trwałych i wodoodpornych i tym samym następuje poprawa właściwości powietrznych, wodnych i cieplnych,
- $CaCO_3$ obniża kwasowość gleby, dzięki czemu nadaje jej odpowiedni odczyn, który można dostosować do wymagań różnych gatunków roślin. Gleby, które zawierają nawet niewielkie ilości tego związku poza kompleksem sorpcyjnym, mają obojętny lub zasadowy odczyn,
- tworzy z kwasem węglowym, występującym w roztworze układ buforowy, który chroni przed szybkimi zmianami odczynu,

- stanowi zapasowe formy wapnia,
- ułatwia dostęp roślinom do składników pokarmowych, znajdujących się w glebie oraz dostarczanych wraz z nawozami mineralnymi i organicznymi takich jak magnez, fosfor, azot, molibden i potas,
- zmniejsza rozpuszczalność metali ciężkich: niklu, kobaltu, kadmu, ołowiu i innych,
- obniża toksyczne oddziaływanie glinu i manganu na rośliny,
- pobudza rozwój pożytecznej mikroflory glebowej, wpływa na jej skład, przyspiesza proces rozkładu substancji organicznej.

Metody oznaczania

Działając na węglan wapnia stężonym kwasem solnym (HCl), otrzymujemy rozpuszczalną sól, chlorek wapniowy (zawierającą kation Ca^{2+} oraz anion Cl^-) i kwas węglowy, który ulega natychmiastowemu rozkładowi czemu towarzyszy wydzielanie dwutlenku węgla objawiające się pienieniem.



W warunkach polowych, kiedy chodzi o orientacyjne określenie zawartości węglanów w glebie przydatna jest metoda polegająca na ocenie intensywności i czasu reakcji ze stężonym kwasem solnym. Wydzielanie dwutlenku węgla powoduje tzw. burzenie i na podstawie jego intensywności określa się szacunkowo zawartość węglanu wapnia. Należy w tym celu na szkło laboratoryjne (np. zegarkowe) nanieść szczyptę gleby i zadać niewielką ilość kwasu solnego ok. 10-procentowego.

- brak burzenia oznacza, że gleba nie zawiera węglanu wapnia lub zawiera w ilości do 1%
- burzenie słabe – gleba zawiera od 1 do 3% CaCO_3
- burzenie silne i krótkie – gleba zawiera od 3 do 5% CaCO_3
- burzenie intensywne i długie – gleba zawiera powyżej 5% CaCO_3

Dokładne określenie zawartości węglanów w glebie wymaga stosowania metod laboratoryjnych. Do najczęściej stosowanych należą:

- metoda objętościowa,
- metoda wagowa (kaliaparatu),
- metoda termiczna.

Zasada **metody objętościowej** polega na oznaczeniu gazowego dwutlenku węgla wydzielonego z węglanu wapnia zawartego w określonej naważce gleby podczas reakcji ze stężonym kwasem solnym. Wydzielony CO_2 jest ilościowo zbierany w specjalnym aparacie nad nasyconym wodnym roztworem NaCl. W laboratoriach gleboznawczych najczęściej jest stosowany zestaw Scheiblera

Metoda wagowa polega na wiązaniu przez 50% roztwór KOH dwutlenku węgla wydzielonego podczas rozkładu węglanów wapnia (i/lub magnezu) przez kwas solny na gorąco. Podczas reakcji mogą wydzielać się siarkowodor i para wodna, które są usuwane z gazowego dwutlenku węgla przed jego wiązaniem przez 30% roztwór KOH w tzw. kaliaparacie.

U podstaw **metody termicznej** leży wykorzystanie właściwości fizykochemicznych kalcytu, a w szczególności zachowanie się go w czasie ogrzewania w wysokich tempera-

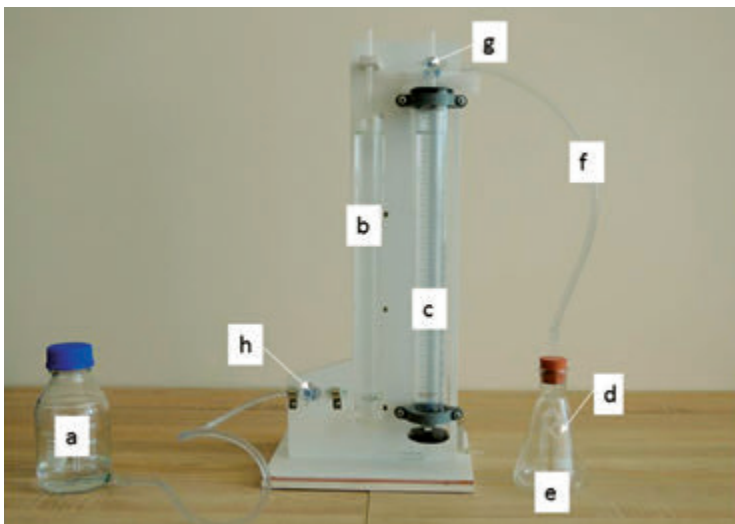
turach. W temperaturze 825°C ulega on całkowitej termicznej dysocjacji (rozkładowi do CaO i CO₂ w formie gazowej). Oznaczona różnica masy naważki gleb wyprażonej uprzednio w temperaturze 555°C i po wyprażeniu w temperaturze 900°C jest miarą zawartości węglanów.

Oznaczanie zawartości węglanów w glebie metodą objętościową Scheiblera

Przeprowadzenie wstępnej próby na zawartość węglanów na podstawie intensywności burzenia, pozwala określić ilość gleby, jaką należy odważyć do ich oznaczenia przy użyciu zestawu Scheiblera (fot. 2). W zestawie Scheiblera naważkę gleby zadajemy kwasem solnym. Zawarte w glebie węglany ulegają rozkładowi z wydzielaniem CO₂. Mierząc objętość wydzielonego dwutlenku węgla oraz znając ciśnienie i temperaturę w czasie pomiaru odczytujemy z tablic / obliczamy ciężar właściwy CO₂, a na tej podstawie obliczamy masę wydzielonego CO₂, którą przeliczamy na CaCO₃.

a) Wykonanie oznaczenia

1. Zależnie od spodziewanej zawartości węglanów odważyć 1–10 g powietrznie suchej gleby do kolbki reakcyjnej (e), będącej częścią zestawu Scheiblera.
2. Do zbiorniczka (d) wprowadzić 10-procentowy HCl i wstawić go do kolby reakcyjnej,
3. Obie biurety (b i c), stanowiące naczynia połączone napęlić roztworem chlorku potasu lub innej soli, (przelewając go ze zbiornika zapasowego) i wyrównać w nich poziom cieczy,



Fot. 2. Zestaw Scheiblera. a – zbiornik zapasowy na wodny nasycony roztwór KCl, NaCl lub CaCl₂, b – niekalibrowana biureta (kolumna), c – kalibrowana biureta (kolumna pomiarowa), d – zbiorniczek na HCl, e – kolba reakcyjna (np. Erlenmayera), f – elastyczna rurka odprowadzająca wydzielający się CO₂ do kolumny pomiarowej, g – zawór trójdzielny, h – zawór umożliwiający przepływ roztworu z biuret do zbiornika zapasowego

4. Zamknąć wszystkie zawory i po odpowiednim przechyleniu kolbki reakcyjnej doprowadzić do powolnego wylania kwasu ze zbiorniczka z kwasem solnym na glebę,
5. Podczas wydzielania się CO₂, wstrząsać zawartość kolbki z glebą i jednocześnie w miarę obniżania poziomu roztworu w kolumnie pomiarowej odprowadzać roztwór soli do zbiornika zapasowego,
6. Pomiar wykonywać do zaniku wydzielania się CO₂. Aby to sprawdzić należy aparat po wyrównaniu poziomu cieczy w obu kolumnach (biuretach) pozostawić na 10–15 minut. Jeśli w tym czasie poziom roztworu nie uległ zmianie, pomiar można uznać za zakończony. Odczytuje się wtedy objętość wydzielonego dwutlenku węgla ze skali znajdującej się na biurze pomiarowej,
7. Odczytać ciśnienie i zmierzyć temperaturę pomieszczenia, w którym przeprowadzono pomiar.

Sprzęt: zestaw Scheiblera, waga analityczna, termometr, barometr.

Odczynniki: 10% HCl,
wodny roztwór chlorku potasu.

b) Obliczenie wyników

Znając ciśnienie i temperaturę, należy odczytać z tabeli gęstość CO₂ (tab.10).

Po oznaczeniu objętości CO₂ na aparacie Scheiblera nad nasyconym roztworem soli (aby zmniejszyć rozpuszczalność gazu) oraz znając jego gęstość i uwzględniając masę naważki, obliczamy procentową zawartość CO₂

$$\text{CO}_2(\%) = \frac{d \cdot v \cdot 100}{s}$$

d – gęstość CO₂ (mg/ cm³)

v – objętość CO₂ (cm³)

s – masa gleby (mg)

Procentową zawartość dwutlenku węgla przeliczamy na procentową zawartość węglanu wapnia korzystając z zależności:

$$\frac{\% \text{CaCO}_3}{\% \text{CO}_2} = \frac{\text{m.cz. CaCO}_3}{\text{m.cz. CO}_2} \quad \text{stad} \quad \text{CaCO}_3(\%) = \text{CO}_2(\%) \cdot 2,2743$$

Poza węglanem wapnia w glebie mogą pojawić się pewne ilości MgCO₃ lub FeCO₃. Jest ich jednak niewiele w porównaniu z CaCO₃, więc oznaczoną sumę węglanów można przyjąć za CaCO₃ bez obawy popełnienia większego błędu.

c) Próba szczelności zestawu do oznaczania

Aby przekonać się o szczelności zestawu Scheiblera, należy doprowadzić roztwór soli w obydwu biuretach do górnej linii podziałki, do punktu „0” przy otwartym do atmosfery zaworze trójdzielny. Następnie, po zamknięciu zaworu trójdzielnego opuścić roztwór do np. 25–30 ml. Jeśli po 10–15. minutach menisk w biuretach nie obniży się, zestaw uważać można za szczelny.

Tabela 10. Masa 1 ml CO₂ (mg) w danej temperaturze i ciśnieniu

| temp. | ciśn. | | 999 | 1001 | 1003 | 1008 | 1011 | 1013 | 1017 | 1020 | 1023 | 1025 | 1028 | 1032 hPa |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| | 742 | 744,5 | 747 | 751 | 753,5 | 756 | 758 | 760 | 762,5 | 765 | 767 | 769 | 771 | 744 mmHg |
| 28 °C | 1,778 | 1,784 | 1,791 | 1,804 | 1,810 | 1,817 | 1,823 | 1,828 | 1,833 | 1,837 | 1,842 | 1,847 | 1,852 | 1,857 |
| 27 °C | 1,784 | 1,790 | 1,797 | 1,810 | 1,816 | 1,823 | 1,829 | 1,834 | 1,839 | 1,843 | 1,848 | 1,853 | 1,858 | 1,863 |
| 26 °C | 1,791 | 1,797 | 1,803 | 1,816 | 1,822 | 1,829 | 1,835 | 1,840 | 1,845 | 1,849 | 1,854 | 1,859 | 1,864 | 1,870 |
| 25 °C | 1,797 | 1,803 | 1,810 | 1,823 | 1,829 | 1,836 | 1,842 | 1,847 | 1,852 | 1,856 | 1,861 | 1,866 | 1,871 | 1,876 |
| 24 °C | 1,803 | 1,809 | 1,816 | 1,829 | 1,835 | 1,842 | 1,848 | 1,853 | 1,858 | 1,862 | 1,867 | 1,872 | 1,877 | 1,882 |
| 23 °C | 1,809 | 1,815 | 1,822 | 1,835 | 1,841 | 1,848 | 1,854 | 1,859 | 1,864 | 1,868 | 1,873 | 1,878 | 1,883 | 1,888 |
| 22 °C | 1,815 | 1,821 | 1,828 | 1,841 | 1,847 | 1,854 | 1,860 | 1,865 | 1,870 | 1,875 | 1,880 | 1,885 | 1,890 | 1,895 |
| 21 °C | 1,822 | 1,828 | 1,835 | 1,848 | 1,854 | 1,861 | 1,867 | 1,872 | 1,877 | 1,882 | 1,887 | 1,892 | 1,897 | 1,902 |
| 20 °C | 1,828 | 1,834 | 1,841 | 1,854 | 1,860 | 1,867 | 1,873 | 1,878 | 1,883 | 1,888 | 1,893 | 1,898 | 1,903 | 1,908 |
| 19 °C | 1,834 | 1,840 | 1,847 | 1,860 | 1,866 | 1,873 | 1,879 | 1,884 | 1,889 | 1,894 | 1,899 | 1,904 | 1,909 | 1,914 |
| 18 °C | 1,840 | 1,846 | 1,853 | 1,866 | 1,872 | 1,879 | 1,885 | 1,890 | 1,895 | 1,900 | 1,905 | 1,910 | 1,915 | 1,920 |
| 17 °C | 1,846 | 1,853 | 1,860 | 1,873 | 1,879 | 1,886 | 1,892 | 1,897 | 1,902 | 1,907 | 1,912 | 1,917 | 1,922 | 1,927 |
| 16 °C | 1,853 | 1,860 | 1,866 | 1,879 | 1,886 | 1,892 | 1,898 | 1,903 | 1,908 | 1,913 | 1,918 | 1,923 | 1,928 | 1,933 |
| 15 °C | 1,859 | 1,866 | 1,872 | 1,886 | 1,892 | 1,899 | 1,905 | 1,910 | 1,915 | 1,920 | 1,925 | 1,930 | 1,935 | 1,940 |
| 14 °C | 1,865 | 1,872 | 1,878 | 1,892 | 1,899 | 1,906 | 1,912 | 1,917 | 1,922 | 1,927 | 1,932 | 1,937 | 1,942 | 1,947 |
| 13 °C | 1,872 | 1,878 | 1,885 | 1,899 | 1,906 | 1,913 | 1,919 | 1,924 | 1,929 | 1,934 | 1,939 | 1,944 | 1,949 | 1,953 |
| 12 °C | 1,878 | 1,885 | 1,892 | 1,906 | 1,912 | 1,919 | 1,925 | 1,930 | 1,935 | 1,940 | 1,945 | 1,950 | 1,955 | 1,960 |

Właściwości buforowe gleby

Buforowość gleby rozumiana jest jako jej zdolność do utrzymywania względnie stałego (przeciwdziałania zmianie) pH przy dodawaniu niewielkich ilości czynnika kwaso- lub zasadowego. Wynika ona z występowania określonych układów buforowych, które w istocie są roztworami dwuskładnikowymi (np. słaby kwas i jego sól lub słaba zasada i jej sól) zdolnymi do neutralizacji zarówno jonów H^+ jak i OH^- . Układy buforowe mają określoną pojemność buforową (α), którą można przedstawić równaniem:

$$\alpha = \frac{\Delta c}{\Delta pH}$$

Δc – liczba moli kwasu lub zasady dodana do roztworu

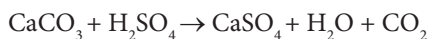
ΔpH – towarzyszące zmiany pH roztworu

Zależy ona od natury substancji glebowych, ich rozpuszczalności i będących w termodynamicznej równowadze składników roztworu oraz jego objętości. Gleba jest niejednorodną i skomplikowaną mieszaniną różnych układów buforowych, a skuteczność funkcjonowania buforów glebowych wiąże się z występowaniem takich składników fazy stałej, które są zdolne do szybkiego reagowania na zmiany stężenia jonów wodorowych roztworu glebowego i utrzymywania pH na względnie stałym poziomie. Do pospolitych buforów glebowych należą: węglanowy, krzemianowy, sorpcji jonów, glinowy, żelazowy i biologiczny.

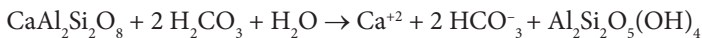
Bufor węglanowy działa w zakresie pH od 6,2 do 8,0 z szybkością wprost proporcjonalną do stężenia jonów wodorowych (w warunkach odczynu obojętnego tempo reakcji jest b. małe, a w środowisku zasadowym rozkład węglanów jest zahamowany) i polega na rozkładzie węglanów przez kwas węglowy i tworzeniu wodorowęglanów (akceptorów jonów wodorowych).



W przypadku silniejszych kwasów następuje rozkład węglanów i w reakcji podwójnej wymiany wytrącają się trudno rozpuszczalne sole



Bufor krzemianowy wiąże jony wodorowe w szerokim zakresie pH najintensywniej w przedziale 5,0–6,2 w wyniku wietrzenia minerałów pierwotnych i syntezy minerałów ilastych, które są akceptorami kationów wodorowych



Bufor sorpcji wymiennej największą rolę odgrywa w glebach o odczynie kwaśnym i lekko kwaśnym (od 4,2 do 5,0 pH), a jego pojemność buforowa wiąże się z pojemnością sorpcyjną gleby i stopniem wysycenia kompleksu sorpcyjnego, a pośrednio z zawartością i rodzajem mineralnych i organicznych koloidów glebowych.

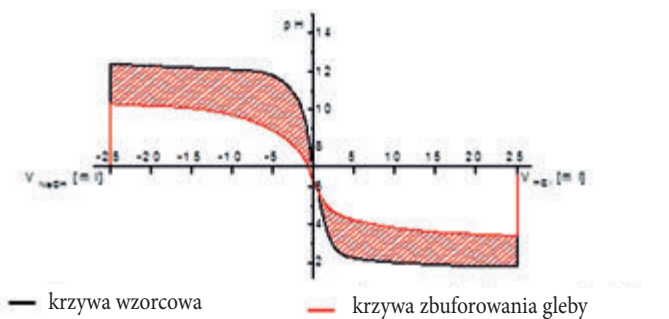
Bufor glinowy – jego działanie ujawnia się w glebach silnie kwaśnych (o pH od 2,8 do 4,2). W tych warunkach wietrzejące minerały ilaste uwalniają tlenki i wodorotlenki glinu, a w ich miejsce wiążą kationy wodorowe. Uwolniony glin stanowi tzw. formę ruchomą (toksyczną dla roślin).

Bufor żelazowy – jego działanie ujawnia się w glebach ekstremalnie kwaśnych (o pH od 2,4 do 3,8). Jego działanie polega na tym, że tlenki i wodorotlenki żelaza ulegające rozpuszczeniu i przejściu do formy jonowej (Fe^{+3}) doprowadzają do neutralizacji kationów wodorowych, a przemieszczając się w głąb profilu glebowego wywołują wybielenie poziomu eluwialnego.

Bufor biologiczny wiąże się z funkcjonowaniem flory i fauny glebowej i syntezą biomasy, jak również mineralizacją martwej materii organicznej, co powiązane jest z uwalnianiem lub wiązaniem jonów H^+ w różnorodnych procesach.

Oznaczanie zdolności buforowych gleb zmodyfikowaną metodą Arrheniusa

Praktyczna ocena i porównanie właściwości buforowych gleb następuje wiele trudności metodycznych wynikających z ogromnej różnorodności składu tworzywa glebowego, różnego odczynu wyjściowego gleb, a przede wszystkim z logarytmiczności skali pH i tempa dochodzenia do stanu równowagi (czasu inkubacji) po zadaniu kolejnej porcji odczynnika. Właściwości buforowe zwykle są opisywane na podstawie analitycznych danych zestawionych w **tabeli** lub przedstawionych w postaci **krzywej zbuforowania** na tle krzywej wzorcowej, wykreślonych na prostokątnym układzie współrzędnych (rys. 3).



Rys. 3. Przebieg buforowania gleby na tle krzywej wzorcowej

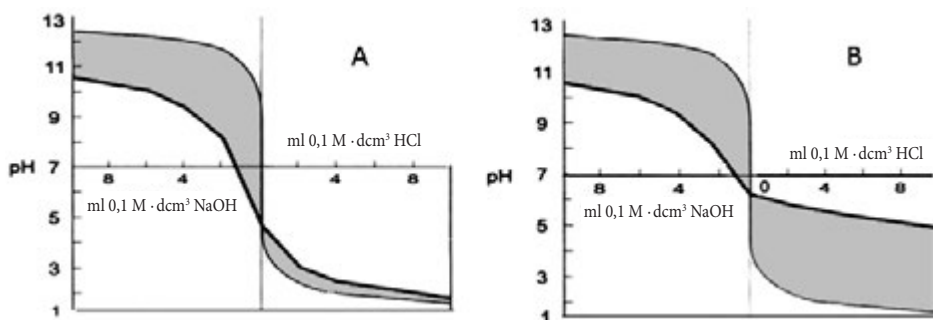
Z wykresu można odczytać pośrednie ilości czynnika kwaso- lub zasadowczego jakie wywołują określone efekty zmiany odczynu glebowego. W szczególności chodzi o zdolność gleby do przeciwdziałania spadkowi pH poniżej 5,0. Z wykresów krzywych zbuforowania można wyznaczyć również **powierzchnię buforowania**, która jest tym większa im bardziej krzywa buforowania próbki odbiega od krzywej wzorcowej.

Wykonanie oznaczenia

1. do 14 zlewek należy odważyć po 10 g gleby powietrznie suchej,
2. dodać następujące ilości kwasu i zasady: 1,0, 2,5, 5,0, 10,0, 15,0, 20,0, 25,0 cm^3 0,1 M HCl oraz 1,0, 2,5, 5,0, 10,0, 15,0, 20,0, 25,0 cm^3 0,1 M NaOH,
3. uzupełnić wodą destylowaną do 25 cm^3 objętości i wymieszać dokładnie bagietką,
4. do kolejnych 14 zlewek odważyć po 10 g materiału pozbawionego właściwości buforowych (np. piasku kwarcowego) i postąpić tak samo jak z badanymi próbkami glebowymi – wzorzec,
5. wszystkie próbki odstawić na 24 godziny,

6. zmierzyć potencjometrycznie pH roztworów glebowych i wzorcowych,
7. otrzymane wyniki należy zestawić w tabeli i/lub nanieść na papier milimetrowy, na ich podstawie wykreślić krzywe zbuforowania; wzorcową i badanej gleby. W tym celu należy odmierzyć na osi odciętych ilości (cm^3) dodanego kwasu lub zasady, natomiast na osi rzędnych zmierzone wartości pH. Zaznaczone punkty połączyć krzywą (rys. 4). W przedziale kwaśnych odczynów krzywa wyznaczona dla gleby leży powyżej krzywej wzorcowej, w przedziale alkalicznych – poniżej,
8. wyznaczyć powierzchnię zbuforowania badanej gleby (planimetrycznie),
9. porównać powierzchnie zbuforowania analizowanych gleb.

Zdolności buforowe przykładowych gleb przedstawiono na rysunku 4. Gleba A nie wykazuje istotnych zdolności buforowych w zakresie kwasowym, co wiąże się z jej kwaśnym odczynem początkowym i gwałtownym obniżeniem pH (poniżej 5,0) już po dodaniu 1 ml 0,1 M HCl, natomiast dużą zdolność buforowania w zakresie zasadowym, co wiąże się z dużą zawartością próchnicy kwaśnej.



Rys. 4. Przebieg buforowania różnych gleb

Gleba B jest bardzo skuteczna w przeciwdziałaniu zakwaszeniu, co wynika z zawartości węglanów i intensywnej syntezy minerałów ilastych, zaś jej zdolność buforowania w zakresie zasadowym wiąże się z dużą pojemnością sorpcyjną.

IV. OZNACZANIE WŁAŚCIWOŚCI POWIETRZNYCH I POTENCJAŁU OKSYDO-REDUKCYJNYCH GLEBY

Wstęp i definicje

Wzajemne relacje między fazą stałą, ciekłą i gazową gleby decydują o równoczesnym zaopatrzeniu roślin w tlen i wodę. Niedotlenienie gleby związane z nadmierną zawartością wody i brak dostępu powietrza glebowego do korzeni roślin wywołuje zahamowanie pobierania wody i utratę turgoru, a w efekcie wędnięcie i usychanie roślin. W istocie dynamika zawartości wody i powietrza glebowego ograniczona jest objętością przestworów glebowych a więc porowatością gleby. Stąd też jest ona miarą stanu potencjalnego natlenienia gleby. Objętość wszystkich porów glebowych wyrażoną w procentach w stosunku do całkowitej objętości gleby określa się jako **porowatość ogólną**. Można ją oznaczyć rtęciowo-tłokowym porometrem Loebella, (który jest wyskalowany w procentach porowatości), przy użyciu próby glebowej o objętości 100cm³ i wysuszonej w temperaturze 105°C, lub można wyliczyć z gęstości fazy stałej (ciężaru właściwego) i gęstości gleby (ciężaru objętościowego) na podstawie zależności:

$$P_o = \frac{Y - Y_o}{Y} \cdot 100\%$$

P_o – porowatość ogólna

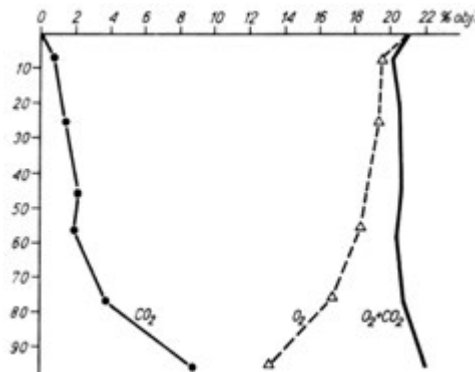
Y – gęstość fazy stałej gleby (g/cm³)

Y_o – gęstość objętościowa gleby (g/cm³)

Natlenienie gleby jest efektem ustalenia się stanu równowagi między procesami pobierania O₂ i wydzielania CO₂ w środowisku glebowym, a fizycznymi procesami wymiany gazowej pomiędzy glebą i atmosferą. Powietrze glebowe odbiega składem chemicznym od składu powietrza atmosferycznego (tab. 11), główne jego składniki to – podobnie jak w przypadku powietrza atmosferycznego – azot, tlen oraz para wodna (0–kilku procent), natomiast w powietrzu glebowym znajduje się na ogół znacznie więcej dwutlenku węgla. Zawartość CO₂ zwiększa się, a O₂ maleje w głąb profilu glebowego (rys. 5).

Tab. 11. Właściwości gazów w powietrzu glebowym i atmosferycznym w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury

| Gaz | Zawartość w powietrzu | | Współczynnik dyfuzji | |
|-----------------|-----------------------|----------|----------------------------------|-------------------------|
| | atmosferycznym | glebowym | w powietrzu D_o | w wodzie D_w |
| | % | | m ² · s ⁻¹ | |
| N ₂ | 78,084 | 78,084 | 1,81 · 10 ⁻⁵ | 1,9 · 10 ⁻⁹ |
| O ₂ | 20,948 | 2,0–20,5 | 1,78 · 10 ⁻⁵ | 2,5 · 10 ⁻⁹ |
| CO ₂ | 0,036 | 0,3–3,0 | 1,39 · 10 ⁻⁵ | 1,96 · 10 ⁻⁹ |



Rys. 5. Zawartość O₂ i CO₂ w profilu gleby łąkowej

Poza tym w powietrzu glebowym mogą pojawiać się pewne ilości metanu, etylenu, tlenku azotu (I) (podtlenku azotu), siarkowodoru, amoniaku, wodoru, tlenku węgla i innych gazów. Pojawienie się w glebie CH₄ i H₂S świadczy o niedotlenieniu gleb. Metan pojawia się zazwyczaj w glebach dłuższy czas zalanych wodą. W glebach uprawnych występuje w głębszych partiach, lecz jego stężenie nie przekracza kilku ppm. N₂O może pojawiać się w każdym stanie natlenienia gleby – w warunkach tlenowych w efekcie nityfikacji, w beztlenowych na skutek procesu denityfikacji. Nieodpowiednia aeracja może wynikać z nadmiernego uwilgotnienia gleby lub zbyt powolnej wymiany gazów pomiędzy powietrzem atmosferycznym a glebowym. Zazwyczaj zawartość powietrza, poniżej której pojawiają się trudności w oddychaniu gleby (**porowatość krytyczna**) wynosi 10%. Poniżej tej wartości powietrze glebowe nie tworzy ciągłych połączeń, co uniemożliwia wymianę gazową między glebą a atmosferą.

Miarą aktywności respiracyjnej gleby może być pomiar **biologicznego zapotrzebowania na tlen** (pięciodniowe – BZT₅), które w glebach uprawnych wynosi około 200 mg · dm⁻³, lub ilość wydzielonego w określonym czasie CO₂. Aktywność respiracyjna zależy od: wilgotności gleby, temperatury, nawożenia, pokrywy roślinnej, zabiegów spulchniających. Zapotrzebowanie na tlen w poziomie próchnicznym w przeliczeniu na suchą masę gleby wynosi 0,2–10 mg · kg⁻¹ · h⁻¹. Stosunek objętości wydzielonego dwutlenku węgla do pobranego tlenu nosi nazwę **ilorazu oddychania** I = V_{CO₂}/V_{O₂}, w warunkach tlenowych wynosi on 1 lub nieco mniej, w beztlenowych powyżej 1.

Niedostatek tlenu w glebie wpływa na zmianę jej odczynu, stopnia utleniania niektórych pierwiastków, pobieranie składników mineralnych przez rośliny, powoduje zakłócenia w przebiegu procesów mikrobiologicznych w glebie oraz powstawanie produktów toksycznych. Stąd niezwykle ważną rolę odgrywają czynniki wpływające na natlenienie gleby, co jest uwarunkowane odpowiednią wymianą gazów, która odbywa się na zasadzie **przepływu lepkiego i dyfuzji stężeniowej**. Przepływ lepki gazów zachodzi pod wpływem gradientu ciśnienia, wahań temperatury i wilgotności gleby. Wymiana gazów w glebie obejmuje makro- i mikrodyfuzję. Makrodyfuzja gazów występuje w makroporach wypełnionych powietrzem i jest związana z transportem dyfuzyjnym cząstek gazów wywołanym gradientami stężeń. Dyfuzyjny przepływ gazów zgodnie z prawem Ficka można opisać zależnością:

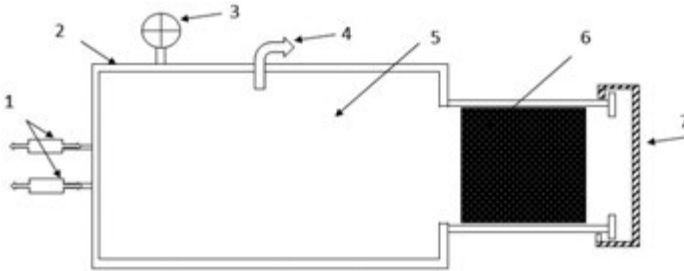
$$f_x = -D \cdot \frac{dc}{dx}$$

gdzie: f_x – przepływ gazu [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
 D – współczynnik dyfuzji [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
 c – stężenie gazu [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$]
 x – droga dyfuzji [m]

Dyfuzja gazów w środowisku glebowym jest zależna od wielu czynników, a współczynnik dyfuzji poszczególnych gazów przyjmuje różne wartości (tab. 11). Z praktycznego punktu widzenia wprowadzono więc pojęcie **względego współczynnika dyfuzji D_G** , jako stosunek wsp. dyfuzji gazu w glebie w odniesieniu do wsp. dyfuzji tego gazu w powietrzu atmosferycznym w tych samych warunkach ciśnienia i temp. ($D_G = D/D_0$).

Pomiar współczynnika dyfuzji gazów w glebie

Oznaczenie przeprowadza się w komorze dyfuzyjnej (rys. 6) zawierającej czujnik tlenowy i polarograficzny analizator tlenu, w której umieszcza się próbkę glebową o nienaruszonej strukturze. Po zamknięciu układu komorę przedmucha się azotem w celu usunięcia tlenu (również z porów glebowych). Następnie otwiera się połączenie z atmosferą, co umożliwia dyfuzję tlenu przez próbkę glebową do wnętrza komory dyfuzyjnej i pomiar jego stężenia w funkcji czasu. Pomiar kończy się gdy stężenie tlenu w komorze wynosi około połowy stężenia atmosferycznego. Ilość tlenu zakumulowana w komorze dyfuzyjnej jest równa jego ilości przepływającej przez badaną próbkę gleby.



Rys. 6. Schemat urządzenia do pomiaru współczynnika dyfuzji tlenu w glebie. 1 – zawory doprowadzające azot, 2 – obudowa, 3 – manometr, 4 – analizator tlenu, 5 – komora dyfuzyjna, 6 – próbka glebowa, 7 – pokrywa zamykająca

Mikrodyfuzja przebiega w drugim etapie migracji gazu (przede wszystkim tlenu) i zachodzi tylko w fazie ciekłej – od wypełnionych powietrzem kanalików, poprzez błonki wodne do korzeni roślin. Trzeba podkreślić, iż dyfuzja w wodzie zachodzi około 10 000 razy wolniej od dyfuzji w powietrzu (tab. 1) i np. opór dyfuzyjny błonki wodnej o grubości 0,1 mm jest taki sam jak suchej gleby o grubości 1 m. Stąd wzrost wilgotności gleby powoduje obniżenie współczynnika dyfuzji.

Rośliny pobierają tlen z powietrza glebowego, jedynie niektóre posiadają zdolność do transportowania go z powietrza atmosferycznego przez łądęgę do korzenia. Niedotlenienie gleby ma zarówno bezpośredni (zatrzymanie oddychania komórkowego), jak i pośredni

wpływ na rośliny (stymuluje procesy redukcyjne prowadzące do strat azotu w wyniku denitryfikacji czy uwalnianie toksycznych związków np. jonów Mn^{2+} , Fe^{2+} czy metanu). Rośliny zaspokajają zapotrzebowanie na tlen jeżeli stężenie O_2 na powierzchni korzeni jest wyższe od $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Z uwagi na powolną dyfuzję w błonce wodnej otaczającej korzeń stężenie tlenu w powietrzu musi być wielokrotnie większe. Dopływ tlenu do jednostkowej powierzchni korzenia (elektrody) o promieniu R można wyrazić równaniem:

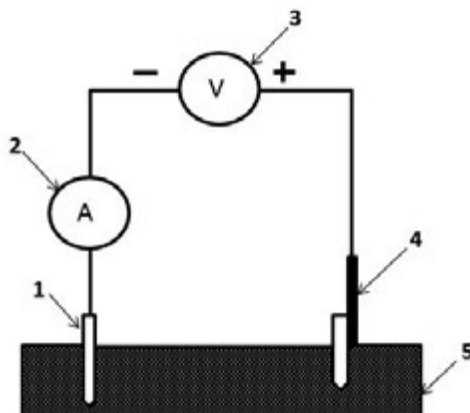
$$f_r = D_e \cdot \frac{c_{R+d} - c_R}{R \cdot \ln(1 + d/R)}$$

gdzie: f_r – przepływ gazu [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
 D_e – efektywny współczynnik dyfuzji [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
 c_{R+d} – stężenie tlenu na zewnątrz błonki [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$]
 c_R – stężenie tlenu na powierzchni korzeni [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$]
 R – promień korzenia (lub elektrody w czasie pomiaru) [m]
 d – grubość błonki wodnej [m]

Jako wskaźnik dostępności tlenu do systemu korzeniowego roślin używany jest **wydatek dyfuzji tlenu** ODR (Oxygen Diffusion Rate). Wskazuje on potencjalny dopływ tlenu z gleby do korzeni roślin i organizmów glebowych. Optymalny stan natlenienia gleby dla roślin uprawnych wynosi powyżej $70 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, w zakresie $35\text{--}70 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ występować może częściowe niedotlenienie korzeni i obniżone tempo wzrostu, poniżej $35 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ następuje obumieranie korzeni. Optimum dla traw jest nieco niższe: $8\text{--}20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Oznaczenie współczynnika wydatku tlenu (ODR)

Metoda Lemona i Ericksona polega na pomiarze natężenia prądu redukcji tlenu na umieszczonej w glebie katodzie platynowej, przy przyłożonym z zewnątrz stałym napięciu. Schemat układu do pomiaru ODR przedstawia rys. 7.



Rys. 7. Schemat układu do pomiaru ODR. 1 – katoda (platynowa), 2 – miernik natężenia prądu, 3 – źródło napięcia prądu, 4 – anoda sprężona z elektrodą odniesienia, 5 – gleba

Układ pomiarowy składa się z katody, którą stanowi odcinek drutu platynowego o długości 5 mm i średnicy 0,5 mm (zbliżonej do rozmiarów korzenia), anody sprężonej

z elektrodą porównawczą (zazwyczaj jest to nasycona elektroda kalomelowa) podłączonych do źródła napięcia o wartości – 0,65 V z wbudowanym w układ mikroamperomierzem. Po umieszczeniu elektrod w glebie i przyłożeniu napięcia obecny w roztworze tlen cząsteczkowy redukuje się na katodzie, pobierając z niej elektrony a tym samym depolaryzując ją i równocześnie powodując zanik tlenu cząsteczkowego w warstwie przykatodowej. Powstały w ten sposób gradient stężenia powoduje dyfuzję tlenu z otoczenia ku jej powierzchni. Jeśli wydajność elektrodowej reakcji redukcji tlenu jest większa niż jego dyfundujący do katody strumień, wtedy jedynym ograniczeniem rejestrowanego prądu jest tlenowa dyfuzyjność gleby, wyrażona współczynnikiem dyfuzji. Natężenie prądu w obwodzie jest zależne od współczynnika dyfuzji tlenu w glebie i wynosi:

$$I = n \cdot F \cdot A \cdot f = -n \cdot F \cdot A \cdot D \frac{dC}{dx}$$

oraz

$$\text{ODR} = f = \frac{I}{n \cdot F \cdot A}$$

gdzie: I – natężenie prądu [A],
 n – ilość elektronów potrzebnych do redukcji jednej cząsteczki tlenu,
 F – stała Faradaya [C·mol⁻¹],
 A – czynna powierzchnia elektrody [m²],
 f – gęstość strumienia tlenu [mol·s⁻¹·m⁻²],
 D – współczynnik dyfuzji tlenu [m²·s⁻¹],
 C – stężenie tlenu [mol·m⁻³] w odległości x [m] od katody.

Po uwzględnieniu wartości stałych, otrzymuje się:

$$\text{ODR}[\mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}] = 8,29 \cdot 10^{-5} I[\mu\text{A}]/A[\text{m}^2].$$

Pomiar ODR sprowadza się do zagłębienia elektrod w badanej glebie, i po włączeniu napięcia – 0,65 V w obwodzie – pomiarze po upływie 3 min. natężenia płynącego prądu. Wartość ODR oblicza się z przedstawionego powyżej wzoru. Zaleca się wprowadzać elektrody do gleby bezpośrednio przed pomiarem. Pomiar ODR jest sensowny, gdy cała powierzchnia elektrody platynowej jest zwilżona – w praktyce odpowiada to wilgotności gleby o potencjale wody z przedziału 0–100 kPa. W laboratoriach na świecie stosowane są niekiedy inne napięcia i czasy polaryzacji elektrod. Stosowane są też modyfikacje przedstawionego układu (np. trójelektrodowy system pomiaru ODR Malickiego i Walczaka) umożliwiające standaryzację warunków pomiarowych (np. utrzymanie w czasie stałego napięcia polaryzacji elektrod).

Oznaczanie potencjału oksydo-redukcyjnego gleby

Ze stanem aeracji gleby są ściśle związane zachodzące w niej procesy utleniania (oddawania elektronów) i redukcji (przyjmowania elektronów), którym podlegają związki pierwiastków zmieniających wartościowość. Ogólnie procesy te można wyrazić zależnością:



Miarą stopnia zredukowania układu jest potencjał oksydoredukcyjny $E[V]$, którego wartość określa równanie Nernsta:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Utl.}]}{[\text{Red.}]}$$

gdzie: E° – potencjał normalny przy $[\text{Utl.}] = [\text{Red.}]$ [V]
 $[\text{Utl.}], [\text{Red.}]$ – iloczyny stężeń form utlenionych i zredukowanych [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]
 R – stała gazowa [= $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
 T – temperatura [K]
 F – stała Faradaya [= 96500 C]
 n – liczba elektronów uczestniczących w reakcji [-]

W praktyce określa się wartość potencjału układu względem normalnej elektrody wodorowej (której w warunkach standardowych przypisano potencjał równy 0) i oznacza E_h .

W warunkach aerobowych (dobrego natlenienia) procesy utleniania (np. materii organicznej) odbywają się kosztem redukcji tlenu jako akceptora elektronów:



Potencjał tego układu wynosi:

$$E_h = E_h^{\circ} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Gdy zaczyna brakować tlenu, mikroorganizmy aerobowe stopniowo ustępują miejsca organizmom anaerobowym, zdolnym do wykorzystywania jako akceptora elektronów innych substancji chemicznych. Najważniejsze układy redoks w glebach przedstawiono w tabeli 12.

Tabela 12. Potencjały ważniejszych związków występujących w glebach

| Układ redoks | Potencjał standardowy E_h° [V] |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| $2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \leftrightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ | 1,245 |
| $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 8\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,230 |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ | 1,057 |
| $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ | 0,834 |
| $\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 0,303 |
| $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,169 |
| $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ | 0,000 |

Wartości potencjałów redoks gleb wahają się najczęściej w przedziale od $-0,3 \text{ V}$ (gleby zasadowe, podmokłe, w warunkach anaerobiozy) do $0,8 \text{ V}$ (gleby kwaśne, silnie natlenione). Optymalny dla roślin potencjał oksydoredukcyjny wynosi powyżej 330 mV , poniżej 200 mV występują szkodliwe dla roślin procesy redukcyjne.

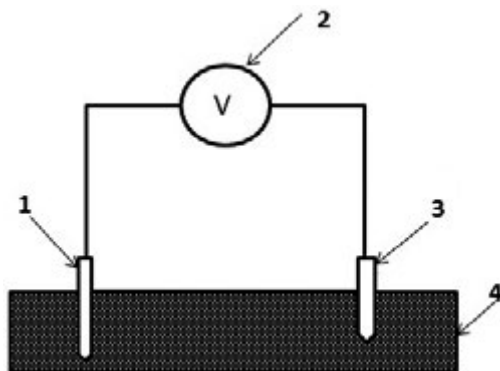
W większości reakcji utleniania i redukcji w glebach uczestniczą jony wodorowe, więc potencjały E_h zależą od pH środowiska – w miarę wzrostu kwasowości (obniżenia pH) rośnie wartość E_h . W glebie może równocześnie współistnieć kilka układów redoks,

przy czym stężenia poszczególnych składników tych układów wpływają sumarycznie na wartość potencjału redoks gleby. Dlatego jedynie równoczesne określenie E_h i pH gleby pozwala na dokładne określenie stanu utlenienia pierwiastków. Stąd niekiedy do oceny stopnia redukcji materiału glebowego stosuje się wskaźnik rH (np. w klasyfikacji WRB):

$$rH = \frac{E_h [\text{mV}]}{29} + \text{pH}$$

Właściwości glejowe gleby wyróżnia się wtedy, gdy $rH < 19$.

Układ do pomiaru potencjału redoks składa się z dwóch elektrod: pomiarowej i porównawczej oraz miernika napięcia o wysokiej impedancji (rys.8.). Jako elektrodę roboczą stosuje się drucik z metalu szlachetnego (najczęściej platyny lub złota) najczęściej o długości około 10 mm i średnicy 0,5 mm. Rolę elektrody odniesienia pełni zazwyczaj elektroda kalomelowa (potencjał E_h nasyconej elektrody kalomelowej w temp. 25°C wynosi 0,244 V) lub chlorosrebrowa ($E_h = 0,223$ V). Pomiar potencjału sprowadza się do umieszczenia w badanej glebie obu elektrod podłączonych do miernika i odczytaniu po ustaleniu potencjału polaryzacji (około 300 s) wartości napięcia.



Rys. 8. Schemat układu do pomiaru potencjału redoks gleby.

1 – elektroda robocza, 2 – miernik napięcia, 3 – elektroda odniesienia, 4 – gleba

Potencjał redoks gleby E [V] określa się z zależności:

$$E = U + E_o$$

gdzie: U – napięcie odczytane z miernika potencjału [V]

E_o – potencjał elektrody odniesienia [V]

Z uwagi na silną zależność potencjału od temperatury należy uwzględnić aktualną wartość potencjału elektrody odniesienia. Prawidłowy pomiar potencjału redoks gleby wymaga właściwego kontaktu z roztworem glebowym, a to jest uzależnione od wilgotności gleby – gleba powinna wykazywać wilgotność określaną co najmniej jako świeża (słabo wilgotną). Szczegóły warunków pomiaru opisano w normie PN-ISO 11271:2007 (Jakość gleby – Oznaczanie potencjału redoks – metoda polowa). W warunkach laboratoryjnych często do pomiaru potencjału redoks w badaniach porównawczych stosuje się zawiesiny o różnych stosunkach gleba : roztwór np. 1:1, 1:2,5.

V. OZNACZANIE WŁAŚCIWOŚCI WODNYCH GLEBY

Wstęp i definicje

Znaczenie wody w glebie wynika z jej niezbędności dla roślin i organizmów glebowych oraz faktu, że jest ona również rozpuszczalnikiem i środowiskiem różnorodnych procesów. Duża dynamika zawartości wody w glebie połączona z przestrzenną zmiennością środowiska glebowego wpływa na jej dostępność dla roślin oraz kierunek i tempo reakcji chemicznych. Zawartość wody w glebie można przedstawiać w jednostkach masy, objętości i długości (wysokości słupa wody), zaś z punktu widzenia celu badań właściwości wodnych gleb, można metody jej oznaczania podzielić na:

- metody oznaczania wilgotności,
- metody oznaczania pojemności wodnej,
- metody oznaczania sił wiążących wodę z fazą stałą gleby.

Według sposobu pomiaru wilgotności gleby wyróżniamy metody bezpośrednie, gdy mierzoną wielkością jest ilość wody w glebie (metoda grawimetryczna) i metody pośrednie gdy mierzona wielkość jest funkcją wilgotności, np: pojemność elektryczna, przewodność cieplna, pochłanianie promieniowania, opór elektryczny i inne wielkości, z których następnie wilgotność gleby jest wyliczana. Aktualnie w praktyce stosowane są następujące metody pośrednie służące do pomiaru wilgotności gleby: neutronowa, gammaskopowa, pojemnościowa, TDR (Time Domain Reflektometry), oporowa oraz telemetryczna. Przy czym najczęściej analizuje się wilgotność aktualną gleb.

Metody oznaczania zawartości wody w glebie

Ocena stanu uwilgotnienia gleby w terenie – wyróżnia się 4 kategorie:

1. gleba sucha – ma jasny odcień, po nawilżaniu ciemnieje, jest ciepła i sucha w dotyku, w zetknięciu z papierem nie powoduje jego nawilżenia, przy rozcieraniu zwykle pyli,
2. gleba świeża czyli słabo wilgotna – chłodna w dotyku, nie kurzy przy rozcieraniu, nie zmienia koloru w procesie nawilżania,
3. gleba wilgotna – chłodna w dotyku, nie kurzy przy rozcieraniu, nie zmienia koloru w procesie nawilżania, ale zwilża bibułę pozostającą w kontakcie, nie uwalnia wody podczas ściskania w dłoni, daje się formować,
4. gleba mokra – chłodna w dotyku, nie kurzy przy rozcieraniu, nie zmienia koloru w procesie nawilżania, ale zwilża bibułę pozostającą w kontakcie, a podczas ściskania w dłoni pomiędzy palców wyciekają z niej krople wody

Wyróżnione kategorie uwilgotnienia nie mają prostego związku z bezwzględną zawartością wody w glebie, natomiast są ściśle uzależnione od sił wiążących wodę z glebą.

Oznaczanie wilgotności aktualnej gleby

Metoda wymaga pobrania reprezentatywnej próby glebowej w terenie i przetransportowania do laboratorium w szczelnie zamkniętym pojemniku celem zachowania nominalnej ilości wody (w tym celu można wykorzystać cylinderki do oznaczenia gęstości objętościowej gleby). Do uprzednio wysuszonego do stałej masy w 105°C i zważonego naczynka wagowego odważyć na wadze analitycznej około 10 g badanej gleby. Wstawić naczynko z glebą wilgotną do suszarki i wysuszyć do stałej masy w temperaturze 105°C.

Próbki piaszczyste suszy się zwykle około 3–4 godzin, gliniaste lub ilaste ponad 5 godzin. Naczynko z glebą wyjąć z suszarki, przykryć wieczkiem, wystudzić w ekcykatorze i zważyć. Ponownie wstawić do suszarki na około godzinę i po ostudzeniu zważyć. Czynności te powtarzać, aż do uzyskania podobnej wagi w dwu kolejnych ważeniach. Zawartość wody w stosunku do absolutnie suchej masy gleby można obliczyć z zależności:

$$W_g = \frac{a-b}{b-c} \cdot 100 [\%]$$

gdzie: a – masa naczynka wagowego z próbką glebową przed suszeniem
b – masa naczynka wagowego z glebą po wysuszeniu
c – masa naczynka wysuszonego w 105°C.

Oznaczenia zawartości wody higroskopowej

Zawartość wody higroskopowej w glebie jest wartością zmienną, zależną od aktualnej wilgotności względnej powietrza, ale i od składu granulometrycznego i mineralogicznego, a także od rodzaj kationów wymiennych zasorbowanych na koloidach glebowych. Zawartość wody higroskopowej w glebach mieści się zazwyczaj w przedziale od 1 do 10%. Analizę przeprowadza się w sposób analogiczny jak opisano przy oznaczaniu aktualnej wilgotności gleby z tym, że w naczynku umieszcza się glebę powietrznie suchą. Zawartość wody higroskopowej H_g w badanej glebie można obliczyć wg wzoru:

$$H_g = \frac{a-b}{b-c} \cdot 100 [\%]$$

gdzie: a – masa naczynka wagowego z próbką glebową powietrznie suchą
b – masa naczynka wagowego z glebą po wysuszeniu
c – masa naczynka wysuszonego w 105°C.

Oznaczanie maksymalnej higroskopowości gleby

Chcąc oznaczyć wilgotność gleby w punkcie higroskopowości maksymalnej próbkę gleby wysuszoną na powietrzu, nasycy się parą wodną do stanu równowagi (stan nasycenia powietrza min. 96%). W tym celu do uprzednio wysuszonego do stałej masy i zważonego naczynka wagowego należy doważyć 10 g powietrznie suchej gleby i wstawić do suszarki próżniowej, w której umieszcza się także otwarte naczynie z nasyconym roztworem siarczanu (VI) potasu (metoda Nikołajewa). Odpompować powietrze z suszarki do około – 1013 hPa, celem przyspieszenia absorpcji wody i pozostawić próbki w suszarce na około 2 tygodnie. Po tym czasie wpuścić powietrze do suszarki, przykryć naczynko wieczkiem, wyjąć z suszarki i natychmiast zważyć. Ponownie wstawić otwarte naczynko do suszarki i po odpompowaniu powietrza przetrzymać dodatkowo kilka dni, po czym ponownie zważyć. Jeśli masa wzrosła świadczy to o nie osiągnięciu przez próbkę stanu higroskopijności maksymalnej i proces nasycania parą wodną należy powtórzyć. Po osiągnięciu stanu nasycenia odkryte naczynko wstawić do suszarki i suszyć w 105°C do stałej masy. Obliczenia wykonać korzystając z równania:

$$H_{g\max} = \frac{a-b}{b-c} \cdot 100 [\%]$$

gdzie: a – masa naczynka z próbką glebową nasyconą parą wodną
 b – masa naczynka wagowego z glebą po wysuszeniu
 c – masa naczynka wysuszonego w 105°C.

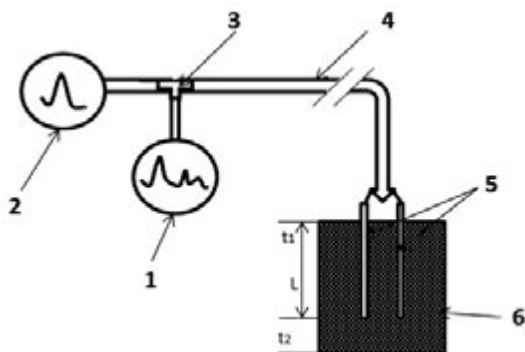
Metody pośrednie oznaczania wilgotności gleby

Popularną metodą stosowaną w warunkach laboratoryjnych jak i terenowych jest metoda reflektometryczna (TDR) Time Domain Reflektometry, wykorzystująca zależność pomiędzy prędkością rozchodzenia się fali elektromagnetycznej w ośrodku, a jego przenikalnością dielektryczną:

$$v = \frac{c_0}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}}$$

gdzie: v – prędkość fali elektromagnetycznej w badanym ośrodku [m·s⁻¹]
 c₀ – prędkość światła w próżni [m·s⁻¹]
 ε_r – stała dielektryczna ośrodka [-]
 μ_r – przenikalność magnetyczna ośrodka [-]

Dla materiałów niemagnetycznych (w tym gleby) przenikalność magnetyczna ma wartość zbliżoną do 1. Natomiast stała dielektryczna zależy od charakteru materii ośrodka. Gleba jest układem trójfazowym, złożonym z fazy stałej (wartość stałej dielektrycznej około 4), powietrza glebowego (stała dielektryczna równa około 1) i ciekłej (przenikalność dielektryczna wody jest bardzo wysoka – 81), a ponieważ udział wody w glebie, o względnie wysokiej wartości tego parametru, jest zmienny, dlatego przenikalność gleby zależy przede wszystkim od zawartości wody. Stąd prędkość impulsu elektromagnetycznego w glebie, jest funkcją zawartości w glebie wody (jej wilgotności). Aparat TDR składa się z 3 zasadniczych modułów: generatora impulsu elektromagnetycznego, czujnika pomiarowego i detektora impulsu fali (oscylloskopu) połączonych linią transmisyjną (rys. 9).



$$t = t_2 - t_1$$

$$v = \frac{2 \cdot L}{t}$$

$$\epsilon_r = \left(\frac{c_0 \cdot t}{2 \cdot L} \right)^2$$

$$\Theta = f(\epsilon_r) \quad \text{np. wg Toppa:}$$

$$\theta = \frac{-530 + 292\epsilon - 5.5\epsilon^2 + 0.043\epsilon^3}{1000}$$

Rys. 9. Schemat działania układu TDR do pomiaru wilgotności gleby.

1 – ekran oscylloskopu, 2 – generator impulsu szpilkowego, 3 – trójnik, 4 – przewód współosiowy, 5 – pręty czujnika, 6 – gleba

Czujnik pomiarowy składa się z dwu równoległych prętów o długości L. Jeden z końców czujnika łączy się z generatorem impulsów i umieszcza w glebie. Pomiar polega na wymuszaniu, na wejściu badanej linii przesyłowej, skoku napięcia (impulsu), co powoduje

jego propagację wzdłuż tej linii. Następnie rejestrowany jest moment powrotu impulsu odbitego od nieciągłości w miejscu jego uszkodzenia. Im większa jest wilgotność gleby, tym mniejsza jest prędkość propagacji impulsu. Wynika to z większych odpływów energii do gleby. Mierząc czas dzielący momenty odbić impulsu od początku i od końca czujnika oraz znając długość czujnika, wyliczyć można wartość stałej dielektrycznej, a następnie uwilgotnienie gleby θ . Odpowiedź czujnika na pobudzenie impulsem elektrycznym otrzymuje się w postaci reflektogramu. Aparat TDR może służyć do równoczesnego pomiaru temperatury i zasolenia gleby (na podstawie przewodności elektrycznej roztworu glebowego).

Poza metodą TDR do pomiaru wilgotności gleby wykorzystuje się także inne przyrządy również wykorzystujące zależność parametrów rozchodzenia się fali elektromagnetycznej w ośrodku glebowym od wilgotności gleby, a w tym:

- ADR (Reflektometria Domenowo-Amplitudowa) – wykorzystana zmienna impedancja zależna od ośrodka (zmiana amplitudy generowanej fali);
- TDT (Time Domain Transmission) – pomiar propagacji impulsu elektromagnetycznego w ośrodku glebowym;
- GPR (Ground Penetrating Radar) – pomiar rozchodzenia się fali w ośrodku glebowym.

Metody oznaczania pojemności wodnej gleby

Objętość wody jaka może być zatrzymywana w glebie zależy od objętości przestworów, porów i szczelin. Jest ona ogromna i może przekraczać 50% objętości gleby. W warunkach połowych stan pełnego nasycenia gleby wodą jest krótkotrwały, stopniowo opuszcza ona przestwory o coraz mniejszych średnicach, które wypełniają się powietrzem glebowym. Przebieg warunków pogodowych w głównej mierze decyduje o jej ilości w glebie, dynamicznie w czasie i dostępności dla roślin.

Oznaczanie różnych rodzajów pojemności wodnej gleb o naruszonej strukturze ma szczególne znaczenie przy uprawie roślin na podłożach oraz w wazonach i służy do wyznaczenia ilości wody potrzebnej do utrzymania odpowiedniego stopnia wilgotności (zazwyczaj 45–65% maks. pojemności wodnej).

Oznaczenie maksymalnej pojemności wodnej gleby

Metoda polega na wyznaczeniu ilości wody zatrzymanej w glebie w stanie wypełnienia wodą wszystkich przestworów glebowych po powolnym nawilżania i odniesieniu do masy gleby. Ilość zatrzymanej wody określa się z różnicy mas próby po i przed nawilżaniem wodą.

Do analizy wykorzystuje się cylinderki metalowy o średnicy 4–6 cm i wysokości 15–18 cm. W dolnej części cylinderka na wysokości 1cm od krawędzi znajduje się metalowe ażurowe denko (fot. 3).

Na denku umieszcza się dobrze dopasowany krążek bibuły i delikatnie zwilża wodą pozwalając ewentualnie spłynąć jej nadmiarowi. Następnie cylinderek wraz ze szkiełkiem zegarkowym waży się i umieszcza się w nim przygotowaną uprzednio, wysuszoną na powietrzu glebę. Glebę należy wsypywać drobnymi porcjami, delikatnie uderzając o podłoże, aby uzyskać równomierne ułożenie gleby w cylinderku. Po napełnieniu glebą do około $\frac{3}{4}$ wysokości, cylinderek wraz ze szkiełkiem zegarkowym waży się ponownie. Napełnioną glebą i zważony cylinderek przykrywa się szkiełkiem zegarkowym i wstawia do dużej zlewki, do której wlewa się następnie wodę do poziomu górnej powierzchni gleby w cy-

linderku. Cylinderk pozostawia się na 1 dobę (do czasu wypełnienia wszystkich przestworów glebowych wodą i pojawienia się na powierzchni) okresowo uzupełniając ilość wody do wyjściowego poziomu. Po tym czasie cylinderk z glebą wyjmuje się z naczynia z wodą, pozwalając spłynąć nadmiarowej ilości wody, osusza się z zewnątrz bibułą i waży. Aby upewnić się, że gleba nasyciła się wodą cylinderk ponownie wstawia się do naczynia z wodą i po pewnym czasie ponownie waży. Czynności powtarza się do uzyskania powtarzających się wyników ważeń. Maksymalną pojemność wodną oblicza się z zależności:

$$PW_{\max} = \frac{W_{\text{gw}} - W_{\text{gs}}}{W_{\text{gs}} - W} \cdot 100 [\%]$$

gdzie: W_{gw} – masa cylinderka z próbką glebową nasyconą wodą
 W_{gs} – masa cylinderka z glebą powietrznie suchą
 W – masa cylinderka.

Oznaczenie kapilarnej pojemności wodnej gleby

Metoda polega na wyznaczeniu ilości wody we wszystkich przestworach kapilarnych gleby po swobodnym nasiąknięciu wodą i odniesieniu do masy gleby powietrznie suchej. Ilość zatrzymanej wody określa się z różnicy mas gleby po i przed nawilżaniem wodą.

Analizę przeprowadza się analogicznie, jak opisano wyżej (w metodzie oznaczania maksymalnej pojemności wodnej) z tym, że po umieszczeniu cylinderka z glebą powietrznie suchą w zlewce, wlewa się do niej tyle wody, aby jej powierzchnia kontaktowała się z dolną powierzchnią gleby w cylinderku (fot. 4). Należy kontrolować i uzupełniać ilość wody tak, aby kontakt wody i gleby nie został przerwany. W wyniku wchłaniania wody przez glebę wypełnieniu ulegają pory kapilarne, a powierzchnia gleby ulega zwilżeniu. Po wyjęciu cylinderka z glebą wilgotną, pozostawia się go na około ½ godziny, aby spłynął nadmiar wody i dopiero wtedy przystępuje do ważenia.



Fot. 3. Zestaw do oznaczania maksymalnej pojemności wodnej gleby



Fot. 4. Zestaw do oznaczania kapilarnej pojemności wodnej gleby

$$KPW_{\max} = \frac{W_{\text{gw}} - W_{\text{gs}}}{W_{\text{gs}} - W} \cdot 100 [\%]$$

gdzie: W_{gw} – masa cylinderka z próbką glebową nasyconą wodą kapilarną
 W_{gs} – masa cylinderka z glebą powietrznie suchą
 W – masa cylinderka

Wyniki oznaczeń wilgotności (pojemności wodnych) wyrażone w % wagowych odpowiadają ilości g wody w 100 g gleby. Można je przeliczyć na % objętościowe (cm^3 wody/100 cm^3 gleby) z zależności:

$$W_v = \frac{W_g \cdot \rho_v}{\rho_w}$$

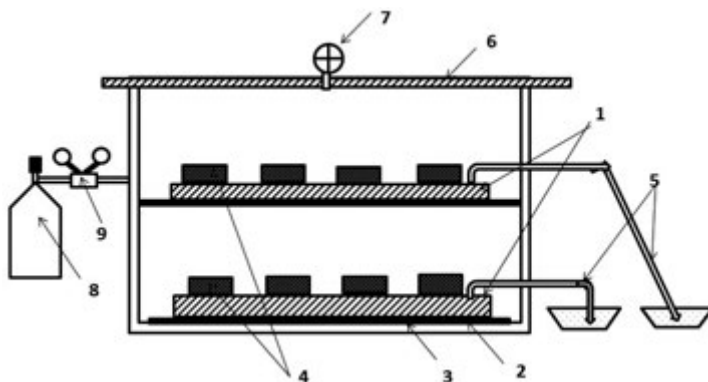
gdzie: W_v – wilgotność objętościowa gleby [%]
 W_g – wilgotność wagowa gleby [%]
 ρ_v – gęstość objętościowa gleby [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
 ρ_w – gęstość wody [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$].

Wyznaczanie krzywej pF – potencjału wody glebowej

Do wyznaczenia krzywej pF wykorzystuje się aparaturę umożliwiającą uzyskanie w glebie wilgotności, przy których potencjał wody w porach glebowych osiąga określone wartości. Pożądany stan energetyczny wody w glebie uzyskuje się w wyniku adsorpcji wody przez glebę lub (częściej) jej desorpcji ze stanu pełnego nasycenia wodą do pożądanego potencjału wody glebowej.

Desorpcję wody z gleby realizuje się za pomocą filtrów przepuszczalnych dla wody, a nieprzepuszczalnych dla powietrza. Mogą to być wysycane wodą: folia celofanowa, porowata płyta ceramiczna, blok wypełniony materiałem pyłowym lub pyłowo-kaolinowym. Odwodnienia próbki glebowej dokonuje się umieszczając na filtrach glebę wilgotną i działając na nią ciśnieniem (lub wywołując podciśnienie).

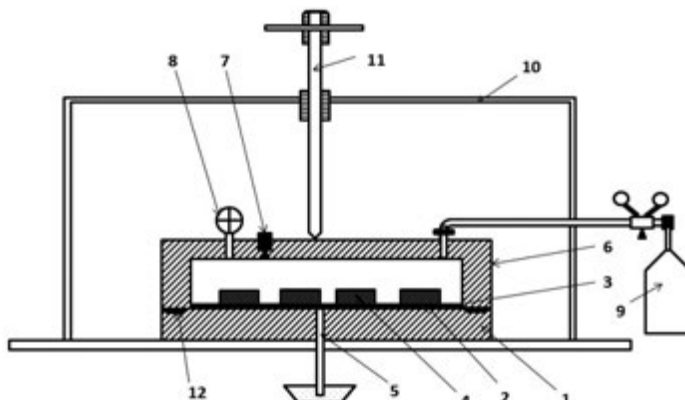
W metodzie Richardsa rolę półprzepuszczalnego filtra pełni nasycona wodą porowata płyta ceramiczna. Płyta zamknięta jest od dołu gumą z przewodem odprowadzającym wodę. Odpowietrzoną płytę, na której ustawiono próbki glebowe, zamyka się w hermetycznej komorze łącząc przewód wychodzący z płyty z otworem w ścianie komory (rys. 10) i wytwarza nadciśnienie powietrza dozując go do komory z butli lub sprężarki.



Rys. 10. Komora niskociśnieniowa do wyznaczenia krzywej pF. 1 – ceramiczna płyta porowata, 2 – siatka nylonowa, 3 – membrana gumowa, 4 – próbka gleby, 5 – odpływ wody, 6 – pokrywa komory, 7 – manometr, 8 – butla ze sprężonym gazem, 9 – reduktor

Dzięki takiemu rozwiązaniu pod powierzchnią płyty (między płytą a gumą) panuje zawsze ciśnienie atmosferyczne, natomiast ciśnienie wewnątrz komory (a tym samym działające na wodę w próbkach glebowych) można zwiększać do żądanej wysokości ograniczonej tylko wytrzymałością błonek wodnych w porach półprzepuszczalnego filtra. Meniski wodne na granicy faz ciecz (woda) – gaz (powietrze) nie pozwalają na przepływ powietrza przez płytę. Do momentu zrównoważenia się potencjału wody w glebie i ciśnienia powietrza w komorze, nadmiar wody z gleby może wypływać przez płytę (gdyż w miejscach kontaktu gleby z płytą nie ma granicy faz) i wypływać na zewnątrz, co umożliwia określenie jej ilości.

Płyty ceramiczne można stosować w zakresie potencjałów wody glebowej od $pF=0$ do $pF=3,0$. Do oznaczenia zdolności retencyjnych gleby przy wyższych wartościach potencjału wody glebowej (a tym samym nadciśnienia powietrza) używa się komór wysokociśnieniowych (rys. 11). Jako membranę półprzepuszczalną stosuje się zazwyczaj nasyconą wodą folię celofanową. W takich komorach można oznaczyć pojemności wodne (wilgotności gleby) w zakresie $pF\ 3,0-4,2$. Wyznaczanie krzywej sorpcji wody jest procesem długotrwałym, stąd dla celów ćwiczeniowych krzywe pF wyznacza się z wartości podanych przez prowadzącego zajęcia. Po wyrysowaniu na papierze milimetrowym (lub na ekranie komputera wykorzystując właściwe oprogramowanie np. Excel) krzywej pF , można określić właściwości wodne gleby.



Rys. 11. Komora wysokociśnieniowa do wyznaczenia krzywej pF. 1 – stalowa podstawa, 2 – siatka nylonowa, 3 – membrana celofanowa, 4 – próbka gleby, 5 – odpływ wody, 6 – stalowa pokrywa, 7 – wentyl, 8 – manometr, 9 – butla ze sprężonym gazem, 10 – obudowa, 11 – śruba dociskowa, 12 – uszczelka

Interpretacja przebiegu krzywej wiązania wody w glebie

Z rolniczego punktu widzenia najistotniejsza jest retencja wody użytecznej, określająca tę jej część, która może być pobierana przez rośliny. Rośliny skutecznie konkurują o wodę, jeśli siła ssąca korzeni roślin przewyższa siły wiązania wody przez fazę stałą gleby (zazwyczaj odnosimy wartości działających sił do jednostkowej powierzchni, stąd liczbowo mają one wymiar ciśnienia). Siły wiązania wody przez cząstki glebowe wahają się w dużym zakresie: 0 do 10^7 hPa. Z powodów praktycznych glebowe siły ssania (ujemne ciśnienia) są często wyrażane w jednostkach pF. Jest to logarytm dziesiętny z wartości ciśnienia ssącego gleby wyrażonego w cm słupa wody h wywierającego równoważne ciśnienie.

$$pF = \log_{10} h$$

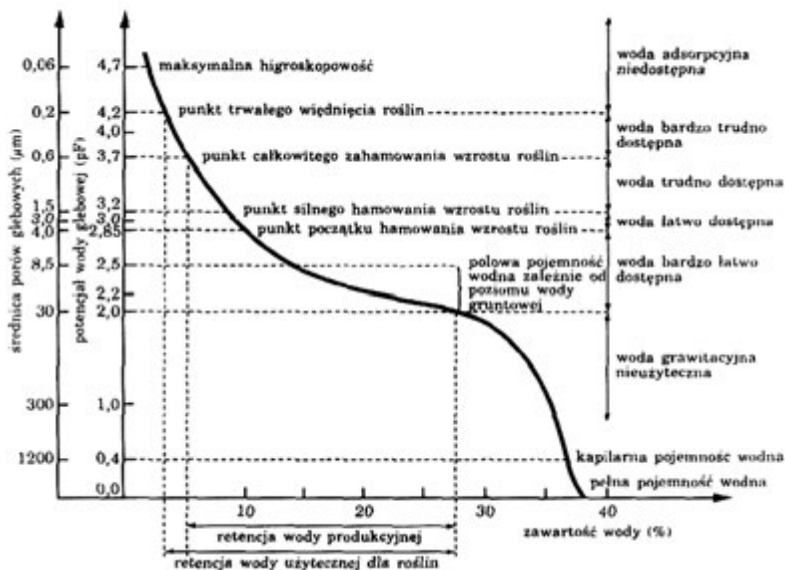
Wyniki badań stanu uwilgotnienia gleby w warunkach zróżnicowanych wartości potencjału wody glebowej można przedstawić w formie graficznej, za pomocą krzywej wiązania wody przez cząstki glebowe – krzywej pF (rys. 12).

Dysponując krzywą wiązania wody przez glebę można wyznaczyć jej wilgotności w charakterystycznych stanach potencjału i określić retencję.

Tylko część zapasu wody glebowej może być wykorzystana przez rośliny. Stąd zasoby wody dostępnej dla roślin oblicza się z zależności:

$$Z_d = \frac{(W_m - WTW) \cdot D \cdot h}{10 \cdot \rho_w}$$

- gdzie: Z_d – glebowe zasoby wody dostępnej dla roślin [$\text{mm}=\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$]
 W_m – aktualna wilgotność wagowa gleby [%]
 WTW – wilgotność trwałego punktu wędnięcia roślin [%]
 D – gęstość objętościowa gleby [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
 h – miąższość poziomu lub warstwy gleby [cm]
 ρ_w – gęstość wody [$\approx 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$]



Rys. 12. Krzywa wiązania wody przez glebę

Ilość wody dostępnej dla roślin zależy przede wszystkim od uziarnienia gleby. Dla przykładu wierzchnia 10 cm warstwa gleby utworzonej z piasku luźnego może zawierać 90 mm H_2O , gleba o składzie granulometrycznym gliny średniej czy pyłu zwykłego – 200 mm, zaś pyłu ilastego – 240 mm H_2O .

W przebiegu krzywej pF można wyróżnić następujące pojemności wodne: maksymalną, kapilarną, połową, higroskopijną.

Maksymalna pojemność wodna jest to ilość wody, którą gleba może pomieścić przy całkowitym wypełnieniu wszystkich wolnych przestrzeni wodą. Zapas wody odpowiadający maksymalnej pojemności wodnej gleby osiągają na ogół rzadko – po długotrwałych obfitych deszczach lub w czasie wiosennych roztopów. Utrzymywanie się stanu pełnego wysycenia gleb woda w dłuższym okresie jest zjawiskiem niepożądanym, gdyż potęguje procesy redukcyjne i prowadzi do redukcji plonów.

Kapilarna pojemność wodna jest to ta ilość wody, którą gleba może zgromadzić w przestrzeniach kapilarnych w warunkach stałego kontaktu z wodą gruntową. Zależy od składu granulometrycznego, zawartości koloidów, czy struktury gleby.

Połowa pojemności wodnej jest to ilość wody, która pozostaje w glebie po odcieknięciu szybko przesiąkającej wody grawitacyjnej, a jej wielkość jest uzależniona od ilości koloidów glebowych czy struktury gleby. Woda ta jest wiązana w glebie siłami większymi od 337 hPa.

Maksymalna molekularna pojemność wodna określa największą zawartość wody wiązanej siłami molekularnymi – higroskopowej i błonkowej łącznie. Siła wiązania tej wody przez glebę przekracza 3,1 MPa.

Maksymalna higroskopowość – zawartość wody pochłoniętej przez glebę z powietrza glebowego, w stanie równowagi z powietrzem nasyconym parą wodną. Gleba wiąże

tę wodę siłami przewyższającymi 4,9 MPa. Higroskopowość maksymalna jest wielkością stałą dla danej gleby. Jej pomiar stosuje się często do pośredniego oznaczenia wilgotności trwałego punktu wędnięcia roślin, przy wykorzystaniu zależności:

$$WTW = a \cdot MH$$

gdzie: WTW – wilgotność trwałego punktu wędnięcia
a – współczynnik empiryczny zależny od rodzaju gleby wynoszący od 1,2 do 1,7 (najczęściej 1,45)
MH – maksymalna higroskopowość gleby

Wilgotność trwałego punktu wędnięcia rozgranicza wodę dostępną dla roślin od wody niedostępnej. Wartość ta określa dolną granicę dostępności wody dla roślin, choć trzeba zaznaczyć, że już przy $pF=2,85$ u niektórych roślin obserwuje się początkowe objawy hamowania wzrostu roślin, a przy $pF=3,7$ zazwyczaj całkowite zahamowanie przyrostu roślin. Górną granicę wyznacza połowa pojemność wodna, przy której siły wiązania wody przez glebę wynoszą (zależnie od poziomu lustra wody gruntowej) 98,1–294 hPa ($pF=2$ do 2,5). Zależności pomiędzy siłą wiązania wody przez glebę i stopniem jej dostępności dla roślin, w powiązaniu z średnicą porów zajętych przez wodę, przy poszczególnych stadiach uwilgotnienia gleb przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 13. Zależności pomiędzy średnicą porów glebowych zajętych przez wodę, siłą wiązania w nich wody i jej dostępnością dla roślin

| Średnica porów zajętych przez wodę (μm) | Potencjał wody w glebie | | Stan wilgotności gleby (używane określenie) | Rodzaj sił decydujących w wiązaniu i ruchu wody | Retencja wody | Użyteczność wody dla roślin |
|-----------------------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| | kPa | cm H ₂ O | | | | |
| wszystkie pory | -0,098 | 1 | 0 | siły grawitacji | woda grawitacyjna | woda nieużyteczna pF 0-2,0 (2,5) |
| <30-10 | od -9,81 do -29,4 | od -100 do -310 | od 2 do 2,5 | pełna pojemność wodna | polowa pojemność wodna w zależności od głębokości lustra wody gruntowej i właściwości gleby | woda bardzo łatwo dostępna pF 2,0 (2,5)-2,85 |
| | | | | | | woda łatwo dostępna pF 2,85-3,2 |
| <4 | -69,4 | -708 | 2,85 | początek hamowania wzrostu roślin | woda kapilarna | woda trudno dostępna pF 3,2-3,7 |
| <1,5 | -155 | -1585 | 3,2 | silne hamowanie wzrostu roślin | | woda bardzo trudno dostępna pF 3,7-4,2 |
| <0,6 | -490 | -4900 | 3,7 | całkowite hamowanie wzrostu roślin | woda adsorpcyjna | woda niedostępna pF >4,2 |
| <0,2 | -1550 | -15 849 | 4,2 | punkt trwałego więdnięcia | | |
| <0,06 | -4900 | -50 000 | 4,7 | maksymalna higroskopijność | siły molekularne | |

LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA

1. Bednarek R., Dziadowiec H., Pokojska U., Prusinkiewicz Z. 2004. Badania ekologiczno-gleboznawcze PWN Warszawa, s. 344.
2. Bieganski A. 2005. Metrologiczne aspekty wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie. *Acta Agrophysica*, (1), No 118 Monografie, s. 93.
3. Dziadowiec H., Gonet S. S. (red.) 1999. Przewodnik Metodyczny do Badań Materii Organicznej gleb [W:], Prace Komisji Naukowych Polskiego.
4. FAO 2006. Guidelines for soil description. Fourth edition. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1–97.
5. Gonet S. S., Markiewicz M. (red.) 2007. Rola materii organicznej w środowisku Wyd. Polskie Towarzystwo Substancji Humusowych, s. 152
6. Husson O. 2013. Redoks potential (Eh) and drivers of soil/plant/microorganism system: a transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. *Plant Soil* No 362, s. 389–417.
7. Karczewska A., Kabała C. 2002 *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin*, Wrocław.
8. Kaźmierowski C. 2013. Skład granulometryczny gleb <http://www.geoinfo.amu.edu.pl/geoinf/m/GLEB/1%202%20Uzirnienie%20gleb.pdf> (dostęp: 29.01.2014).
9. Kononowa M. M. 1968. Substancje organiczne gleby i ich budowa, właściwości i metody badań, PWRiL Warszawa.
10. Konstankiewicz K. (red) 1995. Stan fizyczny gleby a rozwój roślin. Lublin, s. 156.
11. Mocek A., Drzymała S. Maszner P. 1997. Geneza, analiza i klasyfikacja gleb. AR Poznań.
12. Myślińska E. 2001. Grunty organiczne i laboratoryjne metody badań, PWN, Warszawa, s. 208.
13. Polskie Towarzystwo Gleboznawczego, Nr 120, Komisja Chemii Gleb, Zespół Materii Organicznej Gleb, II/16, Warszawa, s. 65.
14. Polskie Towarzystwo Gleboznawcze 2008. Klasyfikacja uziarnienia gleb PTG <http://www.ptg.sggw.pl/uziarnienie.html>.
15. PN-R-04032: Gleby i utwory mineralne. Pobieranie próbek i oznaczanie składu granulometrycznego.
16. PN-R-04033: Gleby i utwory mineralne. Podział na frakcje i grupy granulometryczne.
17. Ryzak M., Bartmiński P., Bieganski A. 2009. Metody wyznaczania rozkładu granulometrycznego gleb mineralnych. *Acta Agrophysica* 175.
18. Skłodowski P. (red.) 2014. Podstawy gleboznawstwa z elementami kartografii gleb. Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, s. 409.
19. Soil Survey Staff 2006. Keys to Soil Taxonomy. Tenth Edition. United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, 1–332.
20. Stępniewska Z., Przywara G., Bennicelli R. P. 2004. Reakcja roślin w warunkach anaerobiozy. *Acta Agrophysica*, No 113, Monografie(7), s. 86.
21. Turski R., Słowińska-Jurkiewicz A. 1998. Przewodnik do ćwiczeń z gleboznawstwa. AR Lublin, s. 220.



The scientific environment integration of the Polish Ukrainian borderland area
Integracja środowisk naukowych obszaru pogranicza polsko-ukraińskiego

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Programu Współpracy Polska-Białoruś-Ukraina 2007-2013

Pedagogical State University in Drohobych
Iwana Franka str. 24
82100 Drohobych
phone +380 324 41 04 74
fax + 380 324 43 38 77

University of Rzeszów
Aleja Rejtana 16 C
35-959 Rzeszów
phone +48 17 85 22 100